

UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Stefan D. Petrović

**EVOLUCIJA HIDROTERMALNOG
RUDONOSNOG SISTEMA POLIMETALIČNOG
LEŽIŠTA RUDNIK**

doktorska disertacija

Beograd, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Stefan D. Petrović

**EVOLUTION OF HYDROTHERMAL
ORE-BEARING SYSTEM OF THE RUDNIK
POLYMETALLIC DEPOSIT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024.

Mentori:

Dr Rade Jelenković, redovni profesor

Uža naučna oblast: Ekonomska geologija

Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Akademik Dr Vladica Cvetković, redovni profesor

Uža naučna oblast: Petrologija

Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Članovi komisije za odbranu doktorske disertacije:

Dr Vladimir Simić, redovni profesor

Uža naučna oblast: Ekonomska geologija

Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Dr Aleksandar Pačevski, redovni profesor

Uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Dr Jovica Stojanović, naučni savetnik

Uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Datum odbrane doktorske disertacije: _____

Zahvalnost

Iskreno se zahvaljujem svojim mentorima, dr Radu Jelenkoviću, red. prof., i akademiku dr Vladici Cvetkoviću, red. prof., na izuzetnoj saradnji, savetima i podršci tokom izrade doktorske disertacije.

Izražavam zahvalnost i kolegama sa Univerziteta u Leobenu (Austrija) koji su mi omogućili učešće u naučno-istraživačkim aktivnostima tokom boravka na Fakultetu za primenjene geonauke i geofiziku. Posebno se zahvaljujem dr Ronaldu Bakeru, red. prof. sa Katedre za mineralogiju resursa, na pomoći tokom analiza fluidnih inkluzija i diskusijama o evoluciji hidrotermalnih fluida u ležištu Rudnik. Zahvalan sam dr Franku Melheru, red. prof., i dr Viktoru Erlandsonu sa Katedre za ekonomsku geologiju, kao i dr Frederiki Zakerini, red. prof. sa Katedre za mineralogiju resursa, na pomoći tokom geohemijskih analiza sulfidnih minerala iz ležišta Rudnik.

Posebnu zahvalnost izražavam dr Kristini Šarić, red. prof., na pomoći u dobijanju i realizaciji stipendija CEEPUS mreže, koje su bile od velikog značaja za ostvarenje ciljeva doktorske disertacije.

Takođe, izražavam veliku zahvalnost kompaniji „Rudnik i flotacija Rudnik d.o.o.“ na dozvoli za uzimanje uzoraka iz ležišta Rudnik, mogućnosti da koristim potrebnu geološku dokumentaciju i profesionalnom odnosu u cilju realizacije predviđenih ciljeva disertacije. Posebno se zahvaljujem Geološkoj službi i kolegi Goranu Umeljiću, dipl. inž. geologije na izuzetnoj saradnji, nesebičnom prenošenju znanja o geologiji ležišta i pomoći tokom izrade doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem mr Rajku Kondžuloviću, dipl. inž. geologije na pomoći tokom dela terenskih istraživanja i izdvojenom vremenu za razgovor o nerešenim pitanjima geologije ležišta Rudnik.

Zahvalan sam takođe dr Danici Srećković-Batoćanin, red. prof. na uputstvima, sugestijama i pomoći tokom ispitivanja petrografskih preparata, kao i dr Aleksandru Pačevskom, red. prof., na pomoći i savetima tokom ispitivanja rudnomikroskopskih preparata.

Zahvaljujem se dr Vladimiru Simiću, red. prof., i dr Aleksandru Pačevskom, red. prof., sa Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, kao i dr Jovici Stojanoviću, naučnom savetniku Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu, na pristanku da budu članovi komisije za odbranu disertacije.

Neizmernu zahvalnost dugujem svojoj porodici na njihovoj podršci, strpljenju i razumevanju tokom studija.

Evolucija hidrotermalnog rudonosnog sistema polimetalnog ležišta Rudnik

Sažetak:

Istraživanje evolucije hidrotermalno-rudonosnog sistema polimetalnog ležišta Rudnik obuhvatilo je: mineralošku analizu skarnovske i sulfidne mineralizacije, proučavanje fluidnih inkluzija u kvarcu, i analizu geohemijskog sastava sulfidnih minerala. Tri identifikovana paragenetska perioda u metamorfno-hidrotermalnoj evoluciji ležišta su: 1) prerudni, u kome su nastali granatsko-piroksenski skarnovi, 2) sinrudni, koji obuhvata nastanak epidot-coisitskog skarna i kvarcno-sulfidne mineralizacije, i 3) postrudni period, sa formiranjem kalcita i kvarca. Evolucija hidrotermalnih fluida tokom ovih perioda je rekonstruisana analizom šest grupa fluidnih inkluzija u kvarcu, i to: a) inkluzija koje su nastale mešanjem fluida različitih saliniteta na visokim temperaturama tokom stvaranja epidot-coisitskog skarna, b) inkluzija koje oslikavaju obogaćenje fluida sa visokim sadržajem gasova pre kvarcno-sulfidnog stadijuma, c) inkluzija karakterističnih za proces hlađenje fluida tokom kvarcno-sulfidnog stadijuma i d) inkluzija koje označavaju priliv meteorske vode u postrudnom periodu. Fluidne inkluzije se homogenizuju pri temperaturama 150-420 °C, a raspon saliniteta je 0-25 mas% NaCl. Sastoje se od tečne H₂O-NaCl i gasovite faze, u kojoj preovlađuje CO₂ (77-98 mol%), sa CH₄ (2-17 mol%) i H₂S (do 10 mol%). Sadržaj mikroelemenata u sulfidima je tipičan za magmatsko-hidrotermalne sisteme. Izmerene su visoke koncentracije (>1000 ug/g) Cd i Mn u sfaleritu, Ag i Se u galenitu, i Zn u halkopiritu. Srednje koncentracije mikroelemenata (100-1000 ug/g) su u pirotinu (Ni i Co), halkopiritu (Ag i Sn), galenitu (Sb, Te i Co) i arsenopiritu (Co, Pb, Mn, Zn i Bi). Istraživani hidrotermalno-rudonosni sistem pripada distalnom skarnovskom ležištu Zn, koje se formiralo na dubini od oko 2 km, kao rezultat evolucije hidrotermalnih fluida iz magmatske komore.

Ključne reči: Rudnik, skarnovska ležišta, fluidne inkluzije, hidrotermalni fluidi, mikroelementi, sulfidi, geneza

Naučna oblast: Geonauke

Uža naučna oblast: Ekonomska geologija

UDK broj: 553.06/577.118:(1-23(234.42))(043.3)
611.013.9

Evolution of hydrothermal ore-bearing system of the Rudnik polymetallic deposit

Summary:

Research on the evolution of the hydrothermal ore-bearing system in the polymetallic Rudnik deposit involved analyzing skarn and sulfide mineralization, studying fluid inclusions in quartz, and analyzing the geochemical composition of major sulfides. Three paragenetic periods were identified in the metamorphic-hydrothermal evolution of the deposit: 1) pre-ore period characterized by the formation of garnet-pyroxene skarn, 2) syn-ore period with epidote-coisite skarn and quartz-sulfide mineralization, and 3) post-ore period with calcite and quartz. The evolution of hydrothermal fluids during these periods was reconstructed by analyzing six groups of fluid inclusions in quartz, which include: a) mixing of fluids with different salinities at high temperatures during the formation of epidote-coisite skarn, b) influx of fluids with high gas content immediately before the quartz-sulfide stage, c) cooling of fluids during the quartz-sulfide stage, and d) influx of meteoric water during the post-ore period. Fluid inclusions homogenize at temperatures of 150-420 °C, with a salinity range of 0-25 wt% NaCl. They mostly consist of a liquid phase H₂O-NaCl and a gaseous phase predominantly composed of CO₂ (77-98 mol%), with CH₄ (2-17 mol%) and H₂S (up to 10 mol%). The microelement content in sulfides shows consistency with the evolution of magmatic-hydrothermal systems. High concentrations of microelements (>1000 µg/g) are in sphalerite (Cd and Mn), galena (Ag and Se), and chalcopyrite (Zn). Medium concentrations of microelements (100-1000 µg/g) are in pyrite (Ni and Co), chalcopyrite (Ag and Sn), galena (Sb, Te, and Co), and arsenopyrite (Co, Pb, Mn, Zn, and Bi). The investigated hydrothermal ore-bearing system corresponds to distal Zn skarn deposits formed up to ~2 km depth, through the evolution of hydrothermal fluids from the magmatic chamber.

Key words: Rudnik, skarn deposits, fluid inclusions, hydrothermal fluids, microelements, sulfides, genesis

Scientific field: Earth Sciences

Scientific subfield: Economic Geology

UDC number: 553.06/577.118:(1-23(234.42))(043.3)
611.013.9

Sadržaj

1. UVOD	1
2. ISTORIJAT GEOLOŠKIH ISTRAŽIVANJA I EKSPLOATACIJE LEŽIŠTA RUDNIK	6
3. METALOGENETSKI POLOŽAJ I GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LEŽIŠTA RUDNIK	7
4. METODIKA ISTRAŽIVANJA	14
4.1. Uzorkovanje.....	15
4.2. Izrada preparata	16
4.3. Optička ispitivanja	17
4.4. Ispitivanja fluidnih inkluzija.....	17
4.5. Mineraloška i geohemijska ispitivanja sulfida.....	19
5. REZULTATI	21
5.1. Petrološka ispitivanja skarnova.....	21
5.2. Ispitivanja fluidnih inkluzija.....	24
5.3. Mineraloška i paragenetska ispitivanja sulfidnih minerala	41
5.4. Geohemijske karakteristike izabranih sulfidnih minerala	55
6. DISKUSIJA	65
6.1. Periodi razvoja hidrotermalno-rudonosnog sistema	65
6.2. Evolucija fluida i uslovi formiranja hidrotermalno-rudonosnog sistema.....	73
6.3. Koncentrisanje, distribucija i izvor mikroelemenata u hidrotermalno-rudonosnom sistemu.....	77
6.4. Genetska razmatranja, poređenja sadržaja mikroelemenata i karakteristika fluida sa drugim skarnovskim ležištima olova i cinka	91
6.5. Model formiranja i razvoja hidrotermalno-rudonosnog sistema.....	97
7. ZAKLJUČAK	99
8. LITERATURA	105
9. PRILOZI	120

1. UVOD

Polimetalno ležište Rudnik se nalazi na planini Rudnik, u centralnoj Srbiji. Eksploatacija ležišta je počela 1952. godine i još uvek traje. Tokom osam decenija eksploatacije, pronađeno je i otkopano više od 90 rudnih tela u kojima je sadržano ~13 miliona tona rude cinka, olova, bakra i srebra (Popović i Umeljić, 2015).

Ležište Rudnik je prostorno pozicionirano u zoni između vulkanskih i plitkih intruzivnih facija vulkansko-intruzivnog kompleksa Rudnika, u flišnim sedimentima barem-aptke i turon-senonske starosti (Filipović i dr., 1978; Brković i dr., 1980; Cvetković et al., 2016a). Nastanak ležišta je vezan za magmatsko-hidrotermalne procese koji su se odigrali pre, tokom i nakon magmatske aktivnosti u doba oligocena i donjeg miocena, slično brojnim hidrotermalnim ležištima nastalim u vezi sa vulkano-intruzivnim kompleksima u Srpsko-makedonskoj metalogenetskoj provinciji (Prelević et al., 2001; Palinkaš et al., 2013; Šošćarić et al., 2013 i dr.).

Na vezu magmatizma i rudne mineralizacije u ležištu Rudnik ukazuju brojna rudna tela koja su prostorno vezana za dajkove, ređe silove kvarclatita, veličina rudonosnog kontaktno-metamorfno-metasomatskog kompleksa, rudna tela u vulkanskoj dijatremi i odlomci stena granitoidnog sastava u domenu ležišta. Do danas, sprovedenim geološkim istraživanjima ležišta Rudnik nisu uočene zonarnosti skarnovskih minerala, kontaktno-metamorfni oreola i rudne mineralizacije. Takođe, nisu pronađene zone termalnog kontakta magmatskih intruziva sa okolnim stenama, niti je uočena direktna veza između magmatskih intruzivnih tela i rudne mineralizacije.

Rudna mineralizacija je lokalizovana u kontaktno-metamorfnom kompleksu stena koje čine skarnovi, metasedimenti i korniti, prostorno asocirano sa plitkointruzivnim facijama kvarclatitskih dajkova. Nastanak rudne mineralizacije povezan je sa procesima kontaktno-metasomatskog metamorfizma gornjokrednih sedimentnih stena, koji su se odvijali pod uticajem termalne aktivnosti i hidrotermalnih fluida iz pretpostavljenog granitoidnog tela intrudovanog u dublje nivoe terena (Tošović, 2000; Cvetković et al., 2016a).

Većina rudnih tela se nalazi u epidotskim skarnovima, u subvulkanskom nivou do dubine od 300 m od savremene površine terena. Deo rudne mineralizacije se nalazi i u rasednim zonama, metasedimentima, vulkanskim brečama i harzburgitima u hipsometrijski nižim nivoima ležišta. Asocijaciju sulfidnih minerala predstavljaju količinski najzastupljeniji pirotin, zatim sfalerit, galenit, halkopirit, arsenopirit i pirit. Retki su minerali bizmuta (bizmut, bizmutinit, sulfosoli bizmuta), kao i minerali nikla i kobalta (sulfidi, arsenidi i sulfoarsenidi) (Stojanović et al., 2006; Stojanović et al., 2016).

Prema većini istraživača, ležište Rudnik pripada klasi skarnovskih ležišta sa pojavama mineralizacije hidrotermalno-žičnog i metasomatskog tipa (Janković, 1976; Tošović, 2000; Jelenković, 2003 i dr.). Genetska pripadnost ležišta je određena na osnovu analize uočenih geoloških karakteristika ležišta, u znatno manjoj meri na osnovu rezultata genetskih i geohemijskih ispitivanja (Janković, 1976; Tošović, 2000). Novija naučna istraživanja ležišta bila su usmerena na analizu pojedinačnih segmenata geneze ležišta i/ili pojedinačnih pojava, ali uz odsustvo integralnog genetsko-geološkog tumačenja. Najnoviji rezultati istraživanja odnose se na prikaze geologije i modele stvaranja ležišta (Popović i Umeljić, 2015), ispitivanje rudnih parageneza (Stojanović et al., 2016, 2018), specifičnosti stena (Petrović i Batočanin, 2019) i druge karakteristike ležišta od značaja za rad rudnika (prikazanim u izveštajima, studijama i drugim dokumentima fondovskog karaktera).

Skarnovska ležišta metalčnih mineralnih sirovina kojima pripada i ležište Rudnik sadrže ekonomski značajne koncentracije Fe, Au, Cu, Zn, W, Mo i Sn, koji su izdvojeni i kao glavni tipovi ležišta. Osim njih, sadrže i prateće elemente, među kojima dominiraju Pb, Ag, Bi, Sb, REE i B (Einaudi et al., 1981; Meinert et al., 2005). Glavni tipovi skarnovskih ležišta su preciznije definisani prema vodećim rudnim elementima i sadržajima mikroelemenata, zatim u odnosu na geotektonsku sredinu stvaranja, vrste magmatskih stena sa kojima su u prostornoj i/ili delom prostornoj i vremenskoj, odnosno genetskoj vezi, udaljenosti od matičnog magmatskog intruziva i karakteristikama hidrotermalnih rudonosnih fluida koji su bili aktivni tokom geneze ležišta (Meinert et al., 2005).

Tokom proteklih decenija, istraživačke aktivnosti na izučavanju skarnovskih ležišta bile su usmerene na sledeća pitanja: izučavanje geodinamičkih i geohemijskih uslova nastanka skarnova i rudne mineralizacije koja je za njih vezana (Meinert et al., 2005; Schwinn et al., 2006; Chang et al., 2019; Xie et al., 2020), ispitivanje prostorne i vremenske distribucije skarnovskih i sulfidnih minerala (Calagari and Hosseinzadeh, 2006; Canet et al., 2011), kao i izučavanje uloge rudonosnih fluida i njihova evolucija u skarnovskim sistemima (npr. Baker et al., 2004; Samson et al., 2008; Bodnar et al., 2014).

Generalni zaključak je da skarnovska ležišta nastaju kroz složene geološke procese povezane sa interakcijom intrudovanih silikatnih rastopa i/ili hidrotermalnih fluida sa hemijski reaktivnim okolnim stenama, u različitim nivoima Zemljine kore (Zharikov, 1970; Einaudi et al., 1981; Meinert et al., 2005, Sl. 1). Prepoznata su tri ključna procesa u formiranju ležišta: 1) progradni izohemijski kontaktni-metamorfizam, 2) progradni metasomatizam i 3) retrogradni metamorfizam. Progradni izohemijski kontaktni-metamorfizam je izražen tokom intrudovanja magme i njene kristalizacije, dok se progradni metasomatizam i retrogradni metamorfizam odvijaju nakon kristalizacije magme, odnosno tokom njenog hlađenja.

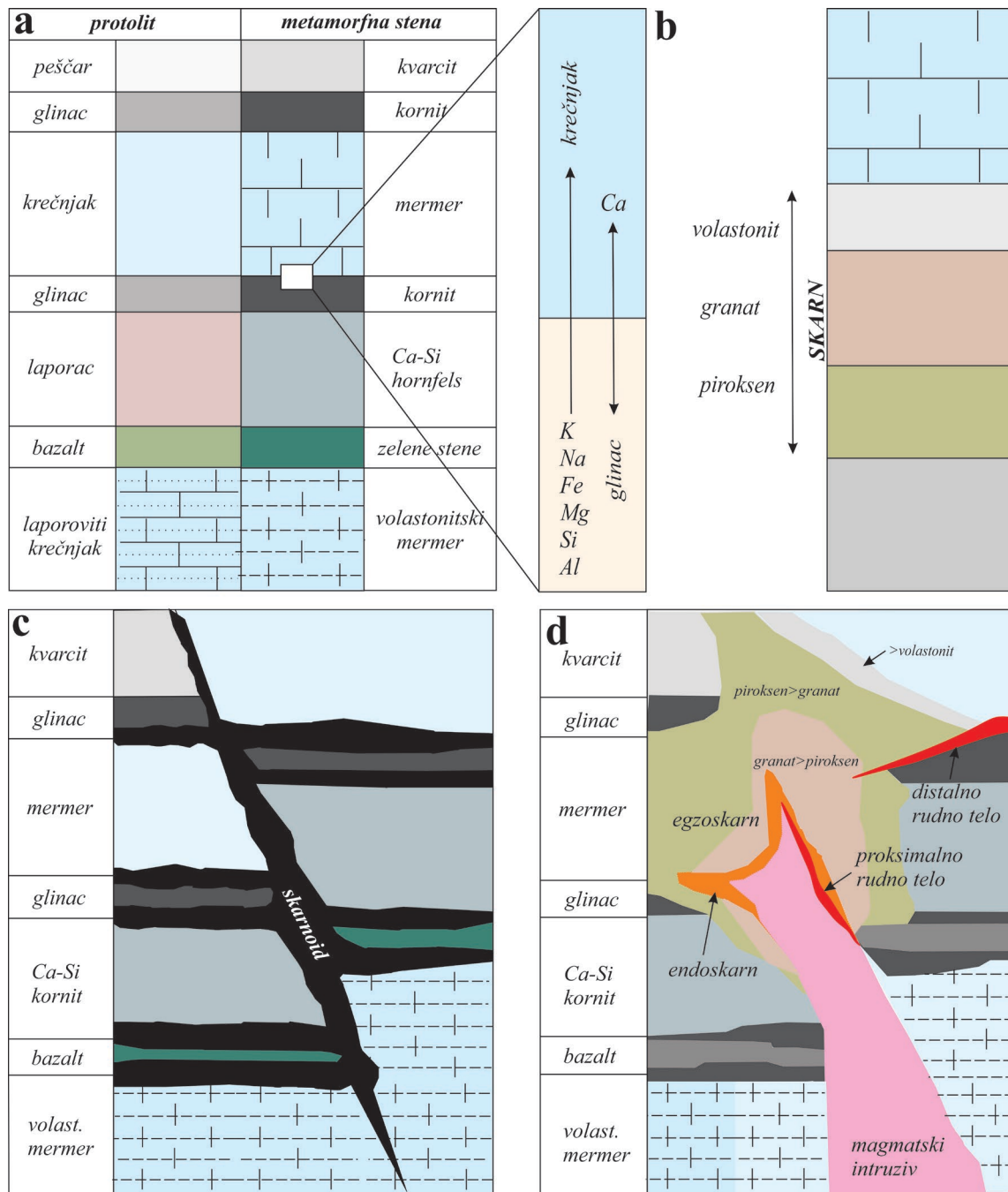
Progradni izohemijski kontaktni-metamorfizam pretežno nastaje pod uticajem termalne energije magmatskog tela na okolne stene. Tokom ovog procesa, međutim, značajnu ulogu imaju i fluidi nastali u metamorfnim reakcijama. Formira se niz metamorfnih minerala čiji sastav zavisi od sastava okolnih stena. U protolitima bogatim Mg-komponentom, najčešće nastaju minerali poput granata, klinopiroksena, tremolita i flogopita, dok u stenama bogatim Ca-komponentom dominiraju granat, vezuvijan i volastonit.

Progradni metasomatizam nastaje nakon procesa dehidratacije plutona i stvaranja fluida u kritičnom stanju, odnosno njegovog faznog prelaska u hidrotermalni fluid. U ovom procesu se oko plutona formira kontaktno-metamorfni oreol različitih karakteristika i veličine. Hidrotermalni fluidi se kreću duž predisponiranih prostora, najčešće rasednih struktura, pratećih pukotinsko-prslinskih sistema i ravni slojevitosti okolnih stena; značajnu ulogu u procesu stvaranja kontaktno-metamornog oreola ima proces hidrofrakturisanja stena u širem oreolu oko kupole intruziva. Metasomatske mineralne asocijacije su slične onima koje nastaju tokom izohemijskog kontaktnog metamorfizma, ali u značajnom obimu zamenjuju i nadograđuju formirane asocijacije. Elementi Si, Al i Fe se metasomatskim putem, hidrotermalnim rastvorima unose u okolne stene, dok se fluid obogaćuje iz okolnih stena prvenstveno sa Ca, Mg i CO₂. Rudna mineralizacija se obično ne formira u ovoj fazi, iako magnetit i šelit mogu da nastanu u završnim fazama progradnog metasomatskog procesa.

Sa povećanjem udela meteorske vode u fluidima, počinje da se odvija niz složenih retrogradnih reakcija, uključujući precipitaciju glavnih rudnih metala, pre svega sulfida (Einaudi et al., 1981). Retrogradni metamorfizam nadovezuje se na ranije metamorfne i metasomatske minerale, a ovaj proces obično se prepoznaje paragenetski kasnim formiranjem epidota, biotita, hlorita, plagioklasa, kalcita i kvarca (sve posle različitih vrsta granata), tremolita-aktinolita i talka (posle piroksena), te serpentina (posle olivina). Sulfidni rudni

minerali, kao i magnetit i hematit, pojavljuju se kao diseminacije ili žile koje seku ranije formirane progradne asocijacije minerala.

Kada se rudna mineralizacija deponuje u i/ili neposrednoj blizini intruziva, nastaje proksimalni skarnovski tip ležišta u kojem je jasan odnos kontaktno-metamorfno kompleksa stena, rudnih tela i magmatske intruzije. Nasuprot tome, distalni tip skarnovskih ležišta karakteriše indirektno opažanje ovog odnosa (Meinert et al., 2005, Sl. 1).



Slika 1. Način formiranja skarna i skarnovskih ležišta prema Meinert et al., (2005): a) Izoheмиjski metamorfizam, rekristalizacija i promene stabilnosti minerala bez značajnog transfera materija. b) Bimetasomatizam, proces razmene materija između litološki heterogenih kompleksa i njihovih članova. c) Metamorfizam nečistih litologija i formiranje skarnoida¹ kroz prenos materija ograničenim kretanjem fluida. d) Metasomatizam, proces koji utiče na pojavu zonarnost skarnova i odražava oblike kontakta plutona i puteve kretanja fluida.

¹ Skarnoid je sitnozrna kalcijsko-silikatna stena koja, bar delimično, odražava heterogenost protolita (Zharikov, 1970). Genetski, skarnoid se smatra prelaznim oblikom između hornfelsa i grubozrnastog skarna.

U proksimalnim i distalnim skarnovskim ležištima, hidrotermalni fluidi imaju ključnu ulogu u ekstrakciji, izluživanju i transportu metala rudnih elemenata. U njihovom sastavu se nalaze vode različitog porekla (magnetske, metamorfne, meteorske i dr.), a njihova fizičko-hemijska svojstva u visokom stepenu utiču na precipitaciju sulfidnih minerala (Einaudi et al., 1981; Bowman et al., 1985; Kwak, 1986; Meinert et al., 2003 i dr.). Ovi fluidi uzrokuju delimično fizičko-hemijsko rastvaranje hemijski reaktivnih stena, omogućavajući dodatni protok tečnosti, rast silikata i naknadno taloženje sulfida (Korzinskii, 1968; Yin et al., 2017; Meinert et al., 2005).

Studije fluidnih inkluzija u mineralima kao što su kvarc, granat, kalcit ili epidot, ali i u sulfidnim mineralima poput sfalerita, značajno su doprinele boljem razumevanju formiranja geneze skarnovskih ležišta (Wilkinson, 2001; Baker et al., 2004; Bodnar et al., 2014). Kroz ova istraživanja, dobijene su ključne informacije o fizičko-hemijskim i termodinamičkim uslovima stvaranja rudne mineralizacije, uključujući karakteristike hidrotermalnih fluida poput visine temperature, pritiska, saliniteta rastvora i sastava (Roedder, 1984; Lattanzi, 1991; Heinrich, 2007 i dr.).

Karakteristike fluidnih inkluzija prepoznale i definisale su tri odvojena perioda u stvaranju skarnovskih ležišta: prerudni, sinrudni i postrudni period (Kwak, 1986; Baker and Lang, 2003; Shu et al., 2017 i dr.). Neki od ovih perioda u određenim slučajevima mogu i da izostanu (Canet et al., 2011 i dr.).

Prerudni period obuhvata procese progradnog izohemijskog kontaktnog-metamorfizma i progradnog metasomatizma. U ovom periodu stvaraju se skarnovski minerali poput granata i piroksena, na relativno visokim temperaturama ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$), pod uticajem fluida sa salinitetom od 35-50 mas% NaCl. Tokom sinrudnog perioda, koji je povezan sa procesom retrogradnog metamorfizma, formiraju se minerali bogati vodom, poput epidota, hlorita, aktinolita i tremolita. Dominantnu ulogu u ovom procesu imaju fluidi nižih temperatura ($<400\text{ }^{\circ}\text{C}$) i nižeg saliniteta (25-50 mas% NaCl). Ovaj period prati aktivacija fluida sličnih karakteristika i nastanak sulfida u glavnom rudnom stadijumu. Postrudni period karakterišu fluidi temperature ispod $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ i niskog saliniteta, što ukazuje na uticaj hladnijih, meteorskih fluida.

Deponovanje rudne mineralizacije u skarnovima se dovodi u vezu sa različitim procesima i promenama fizičko-hemijskih parametara koji definišu polja stabilnosti hidrotermalno-rudonosnih sistema tokom njihove evolucije. Dominantnu ulogu u tom procesu imaju promene temperature hidrotermalnog sistema, sekundarno ključanje, procesi neutralizacije rastvora usled hemijskih reakcija fluida sa okolnim, obično karbonatnim stenama, mešanje fluida različitog porekla, prateće redoks reakcije koje mogu biti dodatne kontrole procesa stvaranja rudnih minerala i dr. (Heinrich, 2007).

Ispitivanja distribucije mikroelemenata u sulfidnim mineralima različitih genetskih tipova ležišta širom sveta su izuzetno aktuelna (Xuexin, 1984; Schwartz, 2000; Cook et al., 2009; George et al., 2016; Frenzel et al., 2022 i dr.). U kontekstu hidrotermalnih ležišta, prisustvo mikroelemenata doprinosi razumevanju uslova stvaranja minerala domaćina i razdvajanju mineralnih parageneza, razumevanju evolucije hidrotermalnog sistema i glavnih izvora mikroelemenata.

Istraživanje mikroelemenata u tragovima u ležištima Zn-Pb, uključujući identifikaciju njihovih asocijacija, distribuciju i raspodelu u različitim mineralima njihovim nosiocima, kao i tipovima ruda, sve češće se koristi u razradi genetskih modela ležišta. Najčešće se ispituju sadržaji mikroelemenata u piritu, sfaleritu i galenitu, a poslednjih godina raste i obim ispitivanja njihovih sadržaja u halkopiritu i arsenopiritu. Osim naučnog značaja, raste i značaj

njihove praktične primene za procenu kvaliteta rude i mogućnosti njihove valorizacije u procesu prerade. U slučaju skarnovskih ležišta, od posebnog interesa su ispitivanja distribucije ekonomski značajnih elemenata kao što su In, Ge, Ga, Au, Ag i PGE u različitim mineralnim vrstama.

Doktorska disertacija *Evolucija hidrotermalnog rudonosnog sistema polimetalnog ležišta Rudnik* obrađuje geološku građu ležišta i uslove njegovog stvaranja. Težište rada je na definisanju stadijuma u evoluciji hidrotermalno-rudonosnog sistema skarnovskog ležišta Rudnik putem utvrđivanja paragenetskih odnosa glavnih mineralnih vrsta, tipova i karakteristika hidrotermalnih fluida, sadržaja mikroelemenata i njihove raspodele u glavnim sulfidnim mineralima.

Uprkos brojnim geološkim podacima stečenim kroz pola veka istraživačkih aktivnosti na Rudniku, do danas postoje samo preliminarne studije o prisustvu fluidnih inkluzija (Blečić, 1974; Tošović, 2000). Savremena razmatranja i interpretacije podataka iz fluidnih inkluzija nisu vršena. Zbog toga, neophodnost novih istraživanja fluidnih inkluzija na Rudniku je evidentna. Savremene metode analize i interpretacije omogućavaju detaljnije razumevanje inkluzija i procesa tokom kojih su nastale, što značajno doprinosi razumevanju i detaljnosti genetskog modela ležišta.

Izučavanjem distribucije mikroelemenata u pojedinačnim mineralnim fazama ležišta Rudnik bavio se Arsenijević (1971a, 1971b, 1981, 1992). Međutim, ova istraživanja nisu razmotrila genetske procese koji su doprineli formiranju mineralnih asocijacija i raspodeli mikroelemenata u hidrotermalno-rudonosnom sistemu Rudnika. Ovaj nedostatak detaljnih genetskih tumačenja otvara prostor za dalja istraživanja koja bi doprinela dubljem razumevanju formiranja i evolucije ležišta Rudnik.

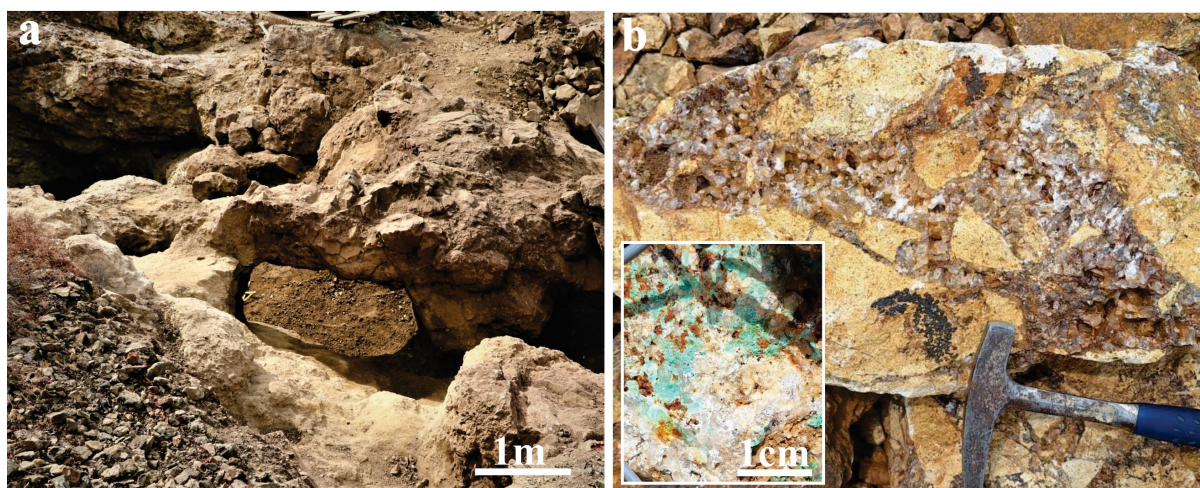
Očekivani rezultati disertacije su: doprinos poznavanju uloge hidrotermalnih fluida u stvaranju skarnovskog ležišta Rudnik, određivanje faza hidrotermalne aktivnosti, perioda i stadijuma formiranja ležišta, određivanje zastupljenosti i distribucije mikroelemenata u glavnim sulfidnim mineralima i rudnim telima, izdvajanje geohemijskih asocijacija elemenata i utvrđivanje korelativnih veza između pojedinačnih elemenata, elemenata i rudnih minerala, kao i elemenata i sredina formiranja mineralizacije, te tumačenju genetskog modela ležišta na osnovu prisustva mikroelemenata i tipova hidrotermalnih fluida koji su učestvovali u njegovom formiranju.

Rezultati su od značaja za genetsko modelovanje ležišta i u značajnoj meri će uticati na dopunu i korekciju ranije formiranog, preliminarne genetskog modela. Istraživanja treba da imaju doprinos kako sa naučnog, tako i aplikativnog stanovišta. Aplikativni doprinos se ogleda u merenju i analizi podataka o postojanju i distribuciji mikroelemenata u pojedinačnim mineralnim fazama ležišta primenom savremenih geohemijskih metoda kao i stvaranju uslova za njihovu potencijalnu ekonomsku valorizaciju. Na osnovi dobijenih rezultata, moguće je i izvršiti prepoznavanje potencijalno rudonosnih sredina u širem prostoru ležišta Rudnik i šire, u sredinama slične geološke građe, geotektonske i metalogenetske evolucije na području naše zemlje.

Prema naučnom polju istraživanja, predložena tema doktorske disertacije pripada oblasti Geonauka, užoj naučnoj oblasti Ekonomska geologija. Za obe oblasti je matičan Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet.

2. ISTORIJAT GEOLOŠKIH ISTRAŽIVANJA I EKSPLOATACIJE LEŽIŠTA RUDNIK

Istorija rudarstva na planini Rudnik seže daleko u prošlost. Neolitsko otkopavanje gorskog kristala, limonita i rude bakra na području današnjeg arheološkog lokaliteta Prljuša predstavlja najstarije tragove rudarske aktivnosti na ovom području (Vujić, 2014; Vitezović et al., 2023, Sl. 2). Tokom rimskog perioda i srednjeg veka, otkopavale su se manje količine galenitsko-srebronosne rude. Ruda se iskopavala povremeno i za vreme turske i austrijske vladavine sredinom 18. veka. U prvoj polovini 20. veka, izvršena su prva prospekcijska istraživanja metalčnih mineralnih sirovina, a nastavila su se i u doba Kraljevine Jugoslavije. Drugi svetski rat je zaustavio rudarske aktivnosti. Nakon rata, godine 1952., počeo je sa radom novi rudnik. Od tada pa do danas, rudarske aktivnosti su vršene sa kratkim prekidima, čineći Rudnik značajnim rudarskim centrom u Srbiji.



Slika 2. a) Ostaci rudarske aktivnosti na arheološkom lokalitetu Prljuša na planini Rudnik. b) Gorski kristal i zrna malahita (zeleno) na lokalitetu Prljuša. Foto: S. Petrović.

Istorijski značajni podaci o rudarstvu i geologiji na planini Rudnik nalaze se u radu Pirh (1829). Krajem 19. veka objavljeni su prvi radovi srpskih istraživača među kojima se ističu Urošević (1892), Stevanović (1898) i Antula (1900). Prve genetske studije ležišta izveo je Doelter (1917), a studije vulkanizma Gočanin (1932) i Dimitrijević (1937, 1938).

Otvaranje rudnika 1950. godine i početak savremene eksploatacije rude nametnuli su potrebu kontinuiranog i organizovanog geološkog istraživanja ležišta. Geološka istraživanja najčešće je obavljala Geološka služba rudnika, uz dodatna specijalističko-studijska i naučna istraživanja koja su izvodili istraživači iz različitih institucija.

Prva geološka karta užeg područja ležišta Rudnik izrađena je tokom 1949-1952. godine, nakon čega je rudnik otvoren. Početkom '50. godina 20. veka, specijalističko-studijska istraživanja rezultirala su brojnim studijama i izveštajima.

Prve studije o geološkoj građi ležišta napisali su Gornik i Jurković (1951), Duhovnik (1951), Smejkal (1952) i Rakić (1959), dok je prva paragenetska ispitivanja u vidu izveštaja predstavio Rakića (1950, 1961, 1968). Geohemijske asocijacije i distribuciju mikroelemenata u pojedinim rudnim telima ležišta Rudnik, istraživao je Arsenijević (1971a, 1971b, 1981, 1992). Mineraloška i geohemijska ispitivanja volframa izvršili su Arsenijević i Čebić (1971) i Petrović (1991, 1992, 1993) a zlata i platinske grupe elemenata Zarić (1992) i Zarić i dr. (1992). Rezultati petroloških istraživanja su prikazani u u izveštajima Vuković (1981, 1982) i Popović (1983). Pitanjima magmatizma i vulkanizma bavili su se Mihailović (1982, 1984), Pavlović (1981), Radulović i Sajić, (1996) i Radulović i Erić, (1996), a pitanjima metalogenije

Pejatović (1991, 1992). Geološke i druge karte su uradili Vuković i Kraguljac (1982), Simić (1990) i Sajić i Milić (1993). Geofizičkim ispitivanjima su se bavili Vukadinović (1982) i Vukašinović (1983).

Prve naučne radove o različitim aspektima geološke građe i sastava ležišta Rudnik i njegove šire okoline napisali su Dimitrijević (1951) i Rakić (1952). Rezultati naučnih istraživanja lamprofira prikazani su u radu Kneževića (1956), rudnih parageneza u radu Vujanović i Jovanović (1956), dok su se pojavama distena bavili Ristić i Nikolić (1959). Mineraloška ispitivanja sfalerita izvršio je Vujanović (1963), petrološka izučavanja magmatskih i metamornih stena Vuković (1963, 1966), Pavlović (1970), Nikolić i dr. (1980); Terzić (1986, 1988), Mihailović (1984) i Dimitrijević i dr. (1992). Geohemijskim istraživanjima distribucije mikroelemenata naročito su se bavili Maksimović i Terzić (1965), Mudrinić (1966), Mudrinić i Ivanov (1974), ispitivanjima pirotina Janković i Petković (1973) i izotopima olova Janković (1976). Genezu ležišta su detaljnije izučavali Rakić (1958), Rakić i Vuković (1958); Janković (1990) i Tošović (1998). Strukturno-petrofizička istraživanja ležišta Rudnik i njegove neposredne okoline izvršio je Hrković (1991).

U ovom periodu su urađene i dve doktorske disertacije. Simić (1965) je izučavao geološke strukture i metalogenezu ležišta, dok je Tošović (2000) izvršio geološko-ekonomsko modelovanje ležišta. U prvoj deceniji 21. veka sprovedeno je nekoliko značajnih istraživačkih studija započetih kroz geološko-metalogenetsko proučavanje rudnog polja Rudnik (Jelenković, 2003). Istraživanja su nastavljena geološko-metalogenetskom analizom satelitskih snimaka (Jelenković i Pavlović, 2003) i proučavanjem morfogenetskih tipova rudnih tela, paragenetskih asocijacija i geološko-ekonomskih karakteristika ležišta (Tošović, 2006). Studijska istraživanja strukturno-geološke građe ležišta izvršio je Dejvis (2014) a istraživanja rudnih parageneza Radosavljević (2015).

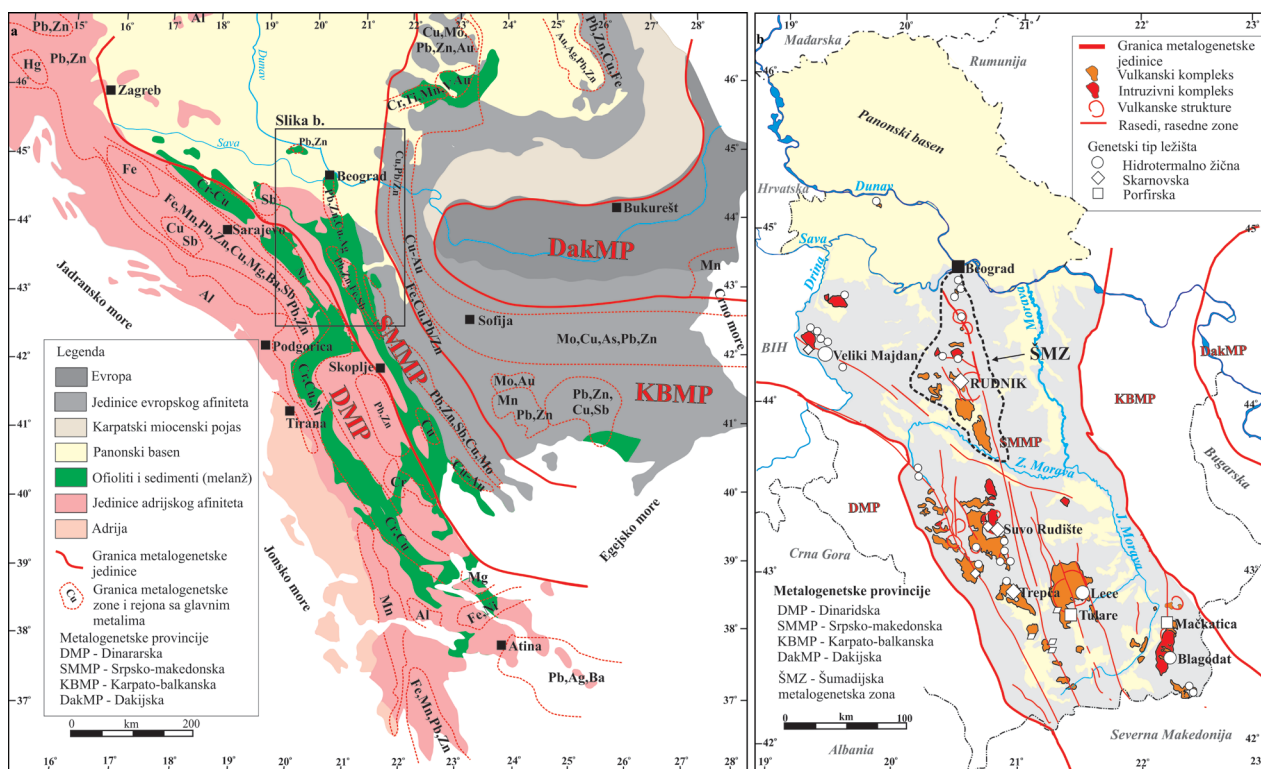
Milovanović (2009) je izvršio specijalistička ispitivanja vulkanskih i metamornih stena Rudnika, a vulkanološka, geohronološka i petrohemijska ispitivanja vulkansko-intruzivnog kompleksa na planini Rudnik, Cvetković (2009). Metamorfne stene su istraživali Srećković-Batočanin (2018) i Vasić (2018). Rudnomikroskopska i paragenetska ispitivanja sulfidnih minerala u više navrata vršili su Cvetković (2001), Pačevski (2018) i Petrović (2020).

Sistematizovan prikaz rezultata sprovednih geoloških istraživanja, strukturno-geoloških karakteristika ležišta i potencijalnosti izdvojenih rudnih zona prikazali su Popović i Umeljčić (2015). Izučavanjem mineralnih parageneza u delovima ležišta bavili su se Stojanović (2005) i Stojanović et al. (2016, 2018). Razvoj vulkansko-intruzivnog kompleksa i njegov uticaj na genezu ležišta izučavao je Cvetković et al. (2016a). Karakteristike rudne mineralizacije u formaciji klastičnog fliša prikazao je Petrović (2018), a karakter hidrotermalnih alteracija u serpentinitima Petrović i Batočanin (2020). Kostić (2021) se bavio aspektima kontaktnog-metamorfizma u ležištu Rudnik, što je prikazano i radom Kostić et al. (2021). Poreklo asocijacije Ni, Ag i Sn minerala je istraživao Petrović i dr. (2022).

3. METALOGENETSKI POLOŽAJ I GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE LEŽIŠTA RUDNIK

Polimetalno ležište Rudnik se nalazi u centralnom delu Šumadijske metalogenetske zone Srpsko-makedonske metalogenetske provincije (SMMP) (Janković, 1990; Jelenković et al., 2008, Sl. 3a, b). Analogno drugim ležištima obojenih metala u SMMP, genetski je povezano sa oligocenskim i miocenskim magmatizmom (Palinkaš et al., 2013; Šoštarić et al., 2013; Cvetković et al., 2016a; Hoerler et al., 2022), koji je evoluirao tokom tranzicije ovog regiona od kolizionog ka ekstenzionom režimu (pre 35-20 Ma), a pre magmatizma u miocenu povezanog

sa ekstenzijom u Panonskom basenu (Seghedi et al., 2004; Richards, 2015; Schmid et al., 2020). Geološko obeležje šireg prostora SMMP je prisustvo magmatskih stena kenozojske starosti koje asociraju sa ofiolitima i flišnim sedimentima Vardarske zone, metamorfnim jedinicama Evrope i krečnjacima jedinica Adrije (Janković, 1990; Heinrich and Neubauer, 2002, Sl. 3a). Vodeći tipovi ležišta metaličnih mineralnih sirovina na ovom prostoru su hidrotermalno-žična, skarnovska i porfiriska ležišta sa mineralizacijom Pb, Zn, Sb, Bi, Ag, As, Cu i Au (Janković, 1990; Jelenković et al., 2008, Sl. 3b).



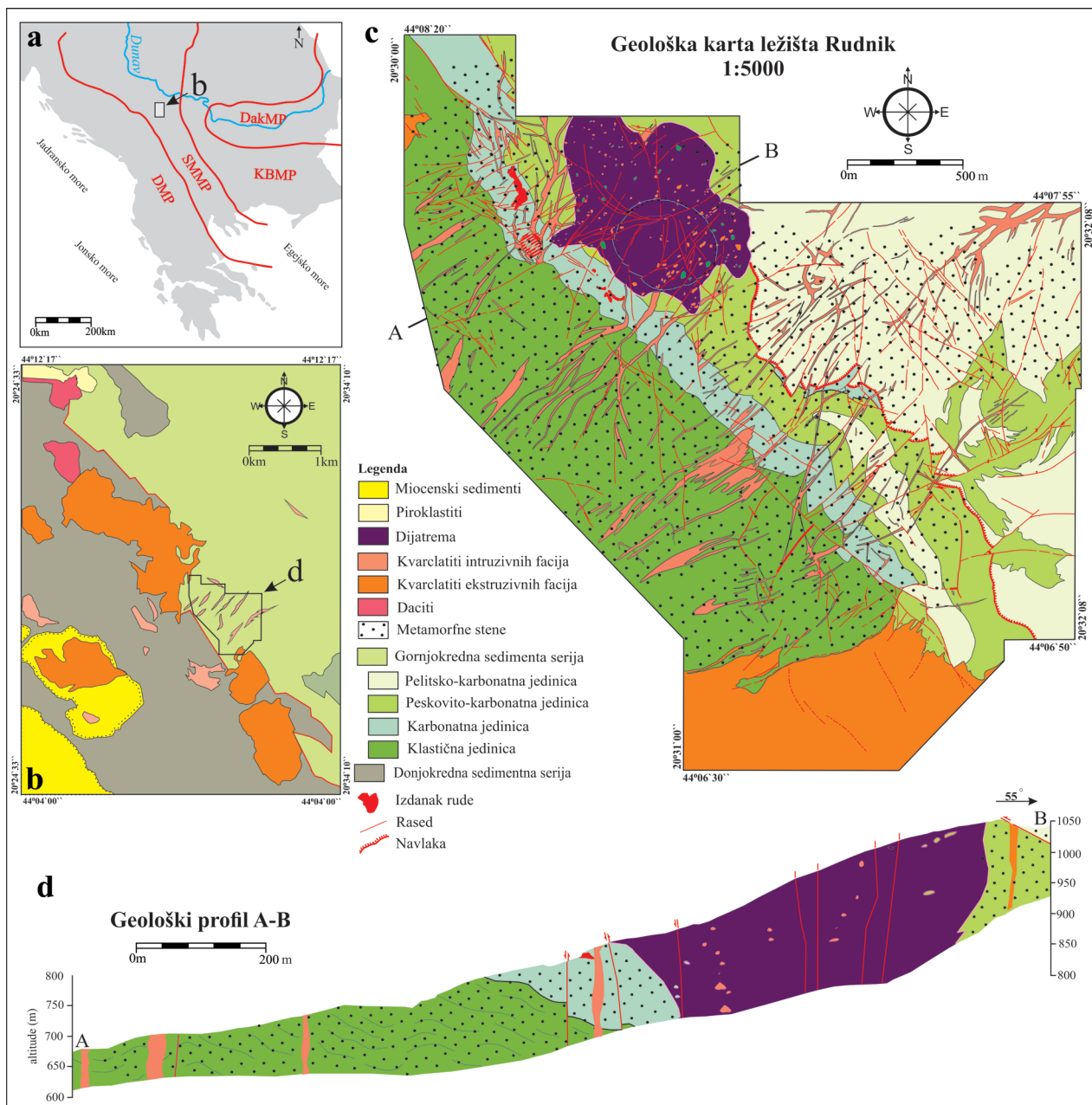
Slika 3. a) Glavne geotektonske i metalogenetske jedinice jugoistočne Evrope, prema Dimitrijević (2000), Cvetković et al. (2016a) i Melcher and Reichl (2017). b) Lokacije ležišta metaličnih mineralnih sirovina u okviru SMMP na prostoru Srbije, prema Jelenković et al., (2008).

Rudno polje Rudnik obuhvata prostor u kojem se nalazi vulkansko-intruzivni kompleks stena, predstavljen sa dve mase vulkanskih i plitkih intruzivnih facija, i skarnovskim ležištem lokalizovanim između njih (Cvetković et al., 2016a, Sl. 4a). U podlozi vulkansko-intruzivnog kompleksa nalaze se flišni sedimenti kredne starosti, dok su dalje od ležišta slične vulkanske stene prostorno asocirane sa oligocenskim i miocenskim sedimentima (Filipović i dr., 1978).

Konture rudnog polja Rudnik su aproksimativno izdvojene na bazi prisustva i prostorne distribucije ležišta, rudnih pojava i mineralizacija Pb-Zn, zatim Ag, Cu, Bi, V, Sb i U, prostornog rasprostranjenja direktnih i indirektnih obeležja rudne mineralizacije, strukturno-geološke građe i sastava terena, rasprostranjenja vulkanskih i hidrotermalno izmenjenih stena gornje krede (Jelenković, 2003). Pored skarnovskog ležišta Rudnik, unutar izdvojenih kontura istoimenog rudnog polja, nalaze se i brojne pojave kvarcno-sulfidnih rudnih žica, obično po njegovoj periferiji, i izolovana metasomatska rudna tela u karbonatnim stenama.

Posmatrano sa strukturno-tektonskog aspekta, rudno polje Rudnik se nalazi na preseku regionalnih raseda i raseda nastalih tektonomagmatskom aktivnošću. U ležištu su naučestaliji rasedi pružanja severozapad-jugoistok, koji prate generalno pružanje kontaktno-metamorfno-metasomatskog kompleksa stena, zatim rasedi severoistok-jugozapad, koji kontrolišu položaj najvećeg broja dajkova i rasedi sever-jug koji odogovaraju pravcu pružanja manjeg broja dajkova.

U geološkoj građi ležišta Rudnik učestvuju ultramafične stene jurske starosti, u tektonskom kontaktu sa gornjokrednim flišnim sedimentima. Obe sredine su probijene i/ili prekrivene intruzivnim i vulkanskim stenama oligocenske i miocenske starosti (Sl. 4b). U jugoistočnom delu ležišta je uočeno prisustvo navlake većih dimenzija, nastale nakon olistolitske tektonizacije i završene sedimentacije flišnih sedimenata. Tektonsko suženje prostora tokom krede i početkom paleogena dovelo je do stvaranja dve krupne tektonske jedinice na ovom prostoru: prva tektonska jedinica - autohton, nalazi se u zapadnom i centralnom delu ležišta i izgrađena je od izmenjenih sedimenata sa karakteristikama flišne geneze; jedinice autohtona su nabrane u prevrnutu sinklinalu koja je južno vergentna. Druga tektonska jedinica - alohton, navučena je ka jugozapadu; izgrađena je od pelitsko-karbonatnih sedimenata i skoro u potpunosti prekriva istočno krilo sinklinalne autohtona (Đoković, 2013).



Slika 4. a) Metalogenetske provincije jugoistočne Evrope: DMP - Dinarska, SMMP - Srpsko-makedonska, KBMP - Karpatobalkanska, DakMP - Dakijska. b) Geološka karta šireg područja ležišta Rudnik, prema Filipović i dr., (1978), Brković i dr., (1980) i Cvetković et al., (2016a). c, d) Geološka karta i profil ležišta Rudnik, prema Đoković, (2013).

Dominantno učešće u geološkoj građi polimetalnog ležišta Rudnik imaju sledeći kompleksi stena: ultramafične stene (J), sedimentne stene (K), magmatske stene (Ol-M), kontaktno-metamorfno-metasomatski izmenjene stene i vulkanske breče (Sl. 4b).

Ultramafične stene su deo ofiolitskog melanža i njihovo prisustvo je potvrđeno samo istražnim bušenjem. Većim delom su intenzivno hidrotermalno izmenjene (talkizirane); slabije izmenjene do sveže ultramafične stene su prisutne samo u plićim zonama ležišta. Uglavnom se sastoje od harcburgita koji ispoljava deformacije karakteristične za rezidualne harcburgite omotača (Petrović i Batočanin, 2019).

Sedimentnu seriju gornje krede čine jedinice flišne geneze definisane kao klastična, karbonatna, peskovito-karbonatna i pelitsko-karbonatna jedinica (Đoković, 2013).

Klastična jedinica ($^1K_{2,3}$) izgrađuje zapadne i jugozapadne delove ležišta. U ovoj jedinici razvijene su stratigrafske sekvence čija debljina varira od nekoliko cm do više m (Vasić, 2018). Prvu litološku celinu čine sekvence predstavljene zonama konglomerat-peščara i konglomerat-peščar-alevrolita. Druga litološka celina je izgrađena od primarnih dvočlanih i tročlanih klastičnih sekvenci. Dvočlane sekvence su konglomerat-peščar, peščar-peščar i peščar-alevrolit, a tročlane sekvence su konglomerat-peščar-alevrolit. Glavni litološki član u ovoj celini su peščari. Slede fino-zrni klastiti, a najmanje su prisutni konglomerati. Konglomerati su monomiktni ili polimiktni i vrlo često sadrže valutke krečnjaka. Treća litološka celina je gruboklastična i izgrađena je od konglomerata, brečo-konglomerata i breča. Četvrta litološka jedinica je izgrađena od tročlanih klastičnih sekvenci. Cela jedinica je u ležištu intenzivno silifikovana, i metamorfisana u metapečare, metapeskovite konglomerate ili skarnove. Probijena je dajkovima kvarclatita.

Karbonatna jedinica ($^2K_{2,3}$) je rasprostranjena u centralnim delovima ležišta Rudnik. Kontinuiranog je pružanja od jugoistoka ka severozapadu ležišta, formirajući izduženu zonu. Sa zapada je ograničena klastičnom a sa severoistoka klastično-karbonatnom jedinicom. Povlatni član olistostromske jedinice čine sedimenti distalnog klastično-karbonatnog fliša u kojima su zastupljeni fino-zrniji sedimenti. Olistostromska jedinica, predpostavlja se, je nastala uklizavanjem krupnih blokova, najčešće krečnjaka baremske starosti u sedimentni basen. Blokovi krečnjaka imaju gromadaste forme olistolita, ili pločaste forme olistoplaka. Osnovna masa koja čini olistostromu je usled uklizavanja olistolita obično izgužvana, iskidana, sa retko vidljivom slojevitošću i elementima koji su karakteristični za podinski flišni depozicioni sklop. Osnovni flišni matriks je u velikoj meri zahvaćen procesima silifikacije; osim krečnjaka čine ga i fragmenti klastita, blokovi mermera, odlomci vulkanita, laporaca i tufova.

Peskovito-karbonatna jedinica ($^3K_{2,3}$) je široko rasprostranjena u severoistočnim, centralnim i istočnim delovima ležišta. Predstavlja najmlađu jedinicu u sedimentnom kompleksu gornje krede. Odnos ove jedinice prema podinskim stenama je konkordantan. Litološki, u pomenutoj jedinici dominiraju klastične stene-mikrokonglomerati i peščari; obe jedinice su tankoslojevite i slabo gradirane. Od ostalih stena prisutni su sitnozrni areniti sa slabom laminacijom, kao i alevroliti, laporci, laporoviti krečnjaci i krečnjaci. Litološka jedinica se odlikuje smenom najčešće slabogradiranih konglomeratičnih peščara sa alevrolitima ili slojevima sivih krečnjaka. Zastupljenost krečnjaka je različita u prostoru jedinice. Često se nalaze u vidu krupnih sočivastih ili debelobankovitih formi dužine do više stotina metara.

Pelitsko-karbonatna jedinica ($^4K_{2,3}$) je rasprostranjena u severoistočnom delu ležišta. Konkordantna je sa podinskom, klastično karbonatnom jedinicom. Izgrađuju je sekvence pelita koji se sporadično smenjuju sa tanjim slojevima svetlosivih krečnjaka. Za ovu jedinicu je karakteristično odsustvo internih sedimentnih tekstura, što može da ukazuje na drugačiji

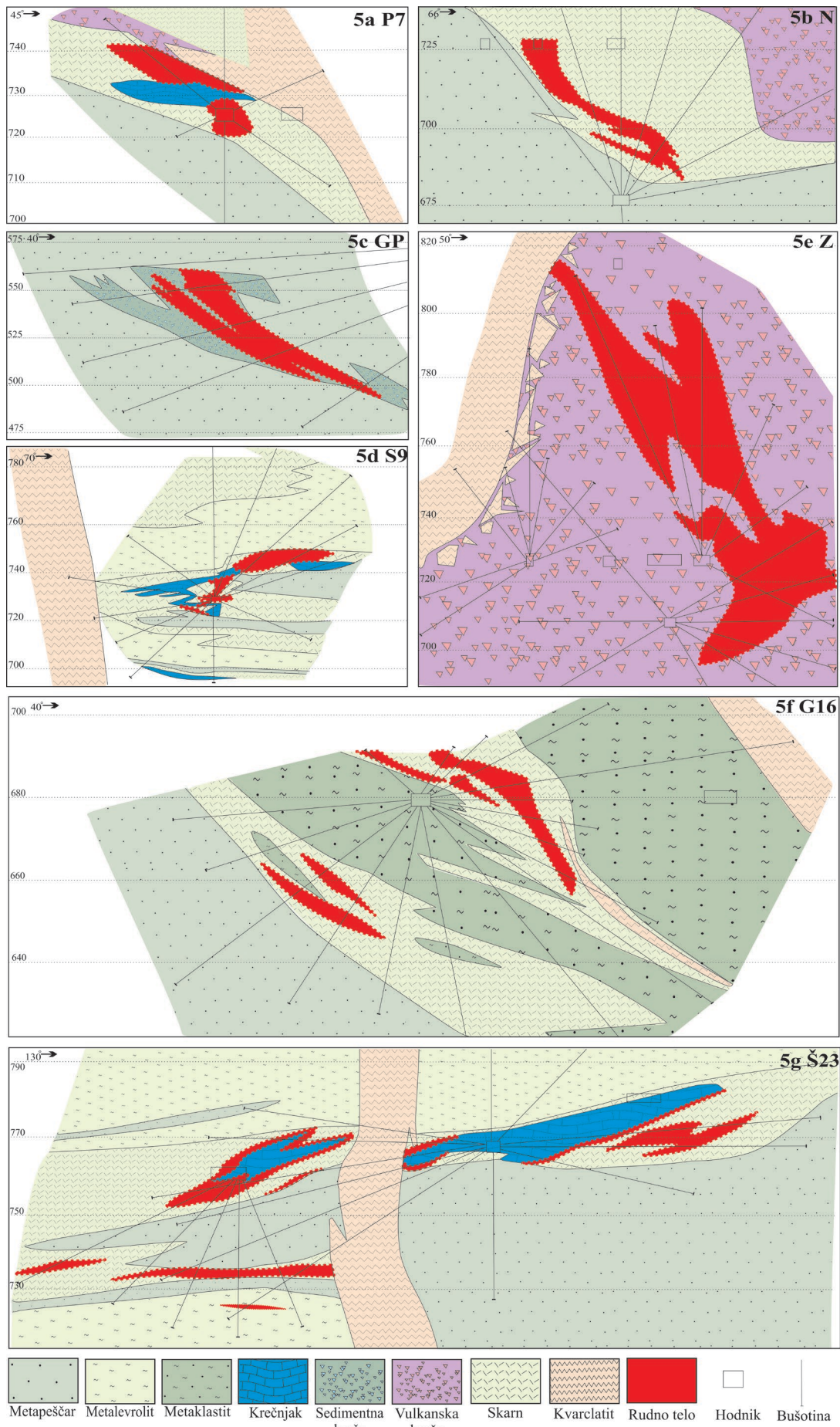
mehanizam njenog nastanka u odnosu na prethodno opisane gornjokredne sedimentne jedinice.

Magmatski kompleks stena na planini Rudnik je deo velike vulkanogeno-magmatogene zone Šumadije (Cvetković et al., 2016a). U centralnom delu ležišta Rudnik vulkano-intruzivne stene su intrudovane u sedimentne serije gornje krede i metamorfni kompleks stena, dok u perifernim oblastima pokrivaju sedimente gornje krede. Oligocensku magmatsku fazu (~30 Ma) predstavljaju ekstruzivni i plitki intruzivni daciti i andeziti, dok miocenska (~23 Ma) faza petrografski odgovara heterogenim vulkanskim stenama sa dominacijom koherentnih kvarclatita (Cvetković et al., 2016a). Njihove ekstruzivne facije su prisutne u severozapadnom i jugozapadnom delu magmatskog kompleksa, dok su plitke intruzivne facije (uključujući vulkanske breče dijatreme) najzastupljenije u centralnim oblastima gde se nalazi ležište (Sl. 4). Linearne sistemi dajkova i silova razdvajaju ekstruzivne mase kvarclatita. Nastanak dajkova se vezuje za utiskivanje magme u rasedne sisteme koji su formirani pre vulkanske aktivnosti a čije je generalno pružanje severoistok-jugozapad dok manje zastupljeni silovi su vezani za rasedne sisteme pružanja severozapad-jugoistok. Pored navedenih stena magmatski kompleks čine i latiti, lamprofiri, rioliti, trahiti i trahitoandeziti.

U severnim i centralnim delovima ležišta, značajno razviće imaju vulkanske breče koje ispunjavaju kanal dijatreme. Na više mesta u ležištu nalaze se oko kvarclatitskih dajkova i u vidu skrivenih perifernih kanala glavne dijatreme. Glavna dijatrema je na površini terena nepravilno kružnog oblika, prečnika 200-250 m. U vertikalnom preseku je cevasto-pećurkastog oblika i postepeno se širi ka površini terena. Breče su često intezivno silifikovane; intenzitet silifikacije se povećava od periferije ka centru dijatreme. Breče u dijatremi su heterogenog sastava. Izgrađene su od fragmenata različitih stena, različite veličine. Preovlađuju fragmenti krednih sedimentata, kvarclatita, skarnova i kornita. Cement breča je najčešće glinovito-laporovitog sastava, kontaktno-metamorfno i metasomatski izmenjen, a neretko je i tufogenog porekla. Geneza kompleksa vulkanskih breča u ležištu Rudnik je nepotpuno izučena. Smatra se da su nastale u dijatremama kroz više stadijuma hidromagmatsko-kinematskih procesa sa cementovanjem raznorodnog fragmentiranog materijala (Tošović, 2000; Cvetković et al., 2016a).

Kontaktno-metamorfno-metasomatski kompleks stena je od izuzetnog značaja za prostornu lokalizaciju rudnih tela u ležištu Rudnik (Sl. 4, 5). Prostorno zahvata centralni deo ležišta, na površini od ~3 km². Opšti pravac pružanja kontaktno-metamorfno-metasomatskog kompleksa stena je severozapad-jugoistok. Njegov nastanak se vezuje za kontaktni-metamorfizam i prateće metasomatske promene sedimentata gornjokredne starosti. Zavisno od vrste protolita, dominantno su stvorene dve grupe stena: skarnovi i korniti. Kada je protolit predstavljen stenama gornjokrednog fliša, kao što su peščari i laporovito-glinoviti sedimenti, nastali su korniti, pri čemu se još pojavljuju i epidoziti, mermeri i granatiti. U slučajevima kada je protolit izgrađen od karbonatnih stena fliša, stvoreni su skarnovi, a podređeno skarnoidi i aksinitske žice. Skarnovi se mogu uvrstiti u kalcijske, a na osnovu mineralnog sastava izdvajaju se granatski, granatsko-piroksenski, epidotski i epidot-coisitski skarnovi (Milovanović, 2009). Zbog karakteristične litološke heterogenosti gornjokrednog flišnog protolita, postoji samo opšti obrazac u distribuciji ovih kontaktnih metamorfnih stena, dok sistematske promene i karakteristična zonarnost izostaju.

U ležištu Rudnik je pronađeno više od 90 rudnih tela u kojima je sadržano ~13 Mt rude. Rudna tela su grupisana u ležištu zapremine ~1,5 km³ izduženog u pravcu severozapad-jugoistok, dok vertikalni nivo rudne mineralizacije, u kojem se vrši otkopavanje rude iznosi ~300 m. Izdvojena su pločasta i nepravilna rudna tela (Tošović, 2000, Sl. 5). Pločasta rudna tela se nalaze u obliku slojeva, sočiva i žica (Sl. 5a, 5b, 5c, 5f, 5g) dok su nepravilna rudna tela uglavnom oblika gnezda (Sl. 5d) ili složene morfologije (Sl. 5e).



Slika 5. Oblici i sredine lokalizacije rudnih tela P7, N, S9, Z, GP, G16 i Š23 iz ležišta Rudnik (. 5a) Rudno telo oblika gnezda i sočiva sa isklinjavanjem na kontaktu dajkova sa krupnim sočivima krečnjaka. 5b, 5c, 5d) Rudna

tela u obliku sočiva i slojeva koja se često raslojavaju i lokalno menjaju oblik. 5e) Rudna tela složenih oblika, najčešće u obliku nepravilnog konusa sa izduženjem u hipsometrijski višim nivoima. 5f, 5g) Rudna tela velikih dimenzija u prostorima ukrštanja velikih dajkova kvarclatita deponovana u više paralelnih skarnizovanih karbonatnih horizonta, stratiformna su sa ostalim metamorfnim članovima flišne serije.

Najbrojnija rudna tela nalaze se u metamorfisanoj olistostromskoj jedinici. Iz njih je otkopano više od 6 Mt rude. Na severozapadu ove jedinice (grupe rudnih tela Prlovi i Jezero-Mali Do), prosečna količina rude u rudnim telima je između 10 i 50 Kt. Samo nekoliko rudnih tela spada u grupu velikih, i sadrže do 300 Kt rude. Rudna tela su oblika gnezda i sočiva sa isklinjavanjem na kontaktu dajkova sa krupnim sočivima krečnjaka (Sl. 5a, P7). Masivna sulfidna mineralizacija je deponovana na kontaktu krečnjaka sa okolnim slabo metamorfisanim peščarima. Granica rudnih tela prema peščarima je oštra, dok prema krečnjacima postupno prelazi u štokverknio-impregnacioni tip. Najzastupljeniji mineral u rudnim telima je pirotin, uz značajno prisustvo galenita i sfalerita. Halkopirit je podređen, osim u rudnim telima koja se nalaze u obodnim delovima dijatreme, kada gradi bakronosna rudna tela. U centralnom i jugozapadnom delu olistostromske jedinice, rudna tela su najčešće u obliku sočiva (grupa rudnih tela Nova jama) i pseudoslojeva (deo grupe rudnih tela Gušavi potok). Ova rudna tela su prostorno vezana za slojeve krečnjaka koji se smenjuju sa drugim članovima flišne serije (Sl. 5b, N). U zonama u kojima preovlađuju krečnjaci, rudna tela su masivnog tipa sa postepenim prelazom u štokverk i impregnacije, u obodnim delovima. Dominantan mineral u ovim rudnim telima je pirrotin; podređeni su halkopirit, galenit, arsenopirit i sfalerit.

U klastičnoj jedinici se nalazi rudno telo GP, jedno od najvećih u ležištu, kao i više manjih rudnih tela žičnog oblika (grupa rudnih tela Bezdan). Rudno telo GP se nalazi u skarnizovanim krečnjačkim gruboklastitima (kalkruditima i kalkarenitima) koji se nalaze sporadično kao član jedinice klastičnog fliša (Sl. 5c, GP). Sulfidna mineralizacija prati pružanje ovog litološkog člana u pravcu SSZ-JJI u dužini od 250 m s padom ka severoistoku pod uglom od 20-35°. U jugoistočnom delu rudnog tela, u zoni kontakta sa kvartclatitskim dajkom, rudno telo je oblika nepravilnog sočiva, koje prema severozapadu istanjuje i raslojava. Širina rudnog tela je 25-40 m, dok je debljina promenljiva u rasponu od 10-110 m. Glavni minerali u rudnom telu GP su pirotin, galenit i sfalerit, dok je prisustvo halkopirita podređeno. Grupu rudnih tela rudnih tela Bezdan čini više od 30 rudnih žica. Iz njih je otkopano oko 20 Kt rude. Žice su blisko i subparalelno postavljene u dužini do 500 m. Njihova debljina je 5-50 cm sa čestim isklinjavanjima i lokalnim zadebljanjima. Vertikalni interval pojavljivanja žica je oko 200 m. Najzastupljeniji minerali u sastavu rudnih žica su galenit, sfalerit, arsenopirit i pirit; halkopirit i pirotin su prisutni, ali u značajno manjoj količini.

Grupe rudnih tela Mali Šturac, Srednji Šturac, Gušavi potok-Lom pećine i deo Prlovi se nalaze u prostoru metamorfisane klastične i pelitsko-karbonatne jedinice. Grupama Prlovi i Mali Šturac pripadaju rudna tela manjih veličina (25-100 Kt rude) u odnosu na grupu rudnih tela Srednji Šturac i Gušavi potok-Lom pećine (do 600 Kt rude). Rudna tela oblika sočiva preovlađuju u severoistočnom delu jedinice, dok su pločasta prisutna u jugoistočnom. Pločasta rudna tela su promenljive debljine, često se raslojavaju i lokalno menjaju oblik (Sl. 5d, S9). Rudna tela velikih dimenzija se nalaze u prostorima ukrštanja velikih dajkova kvarclatita (Sl. 5f, 5g, SŠ23, G16). Deponovana su u više paralelnih skarnizovanih karbonatnih horizonta i stratiformna su sa ostalim metamorfnim članovima flišne serije. U jugoistočnom delu jedinice, karbonatni član je skoro u potpunosti zamenjen masivnom sulfidnom mineralizacijom, dok u severozapadnom masivna mineralizacija postupno prelazi u impregnacije. Galenit i sfalerit su najzastupljeniji rudni minerali u većini rudnih tela ove jedinice, dok su halkopirit i pirotin značajno koncentrisani u rudnim telima na obodu dijatreme.

Nekoliko relativno velikih rudnih tela, iz kojih je otkopano ukupno oko 1 Mt rude, nalazi se u breči dijatreme. Ova rudna tela su složenih oblika, najčešće u obliku nepravilnog konusa sa izduženjem u hipsometrijski višim nivoima i vertikalnim intervalom mineralizacije većim od 100 m (Sl. 5e, Z). Nalaze se u perifernim delovima dijatreme, gde je značajno zastupljen materijal metamorfisanog krednog fliša koji ih okružuje. Prisutan je štokverknoprecipitacioni, a ređe masivni tip rude. Ruda je vezana za karbonatni cement, ponekad i za fragmente breče različitog sastava i veličine, gde zajedno sa kalcitom i kvarcom gradi žice. Takođe, u rudnom telu Z, sulfidni minerali ispunjavaju prostor izlomljenog kvarclatitskog dajka. U rudnim telima breče dijatreme, pirotin je najzastupljeniji mineral, sledi halkopirit, galenit, arsenopirit i sfalerit. Ova grupa rudnih tela je karakteristična po pojavi šelita u obliku impregnacija u kvarclatitu, a ređe u obliku krupnih zrna od nekoliko centimetara u zapuni prostora između fragmenata breče.

4. METODIKA ISTRAŽIVANJA

Geološka istraživanja evolucije hidrotermalnog rudonosnog sistema polimetalnog ležišta Rudnik su obuhvatila terenske radove, laboratorijska ispitivanja i kabinetsku obradu podataka. Korišćene su različite naučne metode geoloških istraživanja ležišta mineralnih sirovina, kao i opšti postupci analize, sinteze i klasifikacije (Tabela 1).

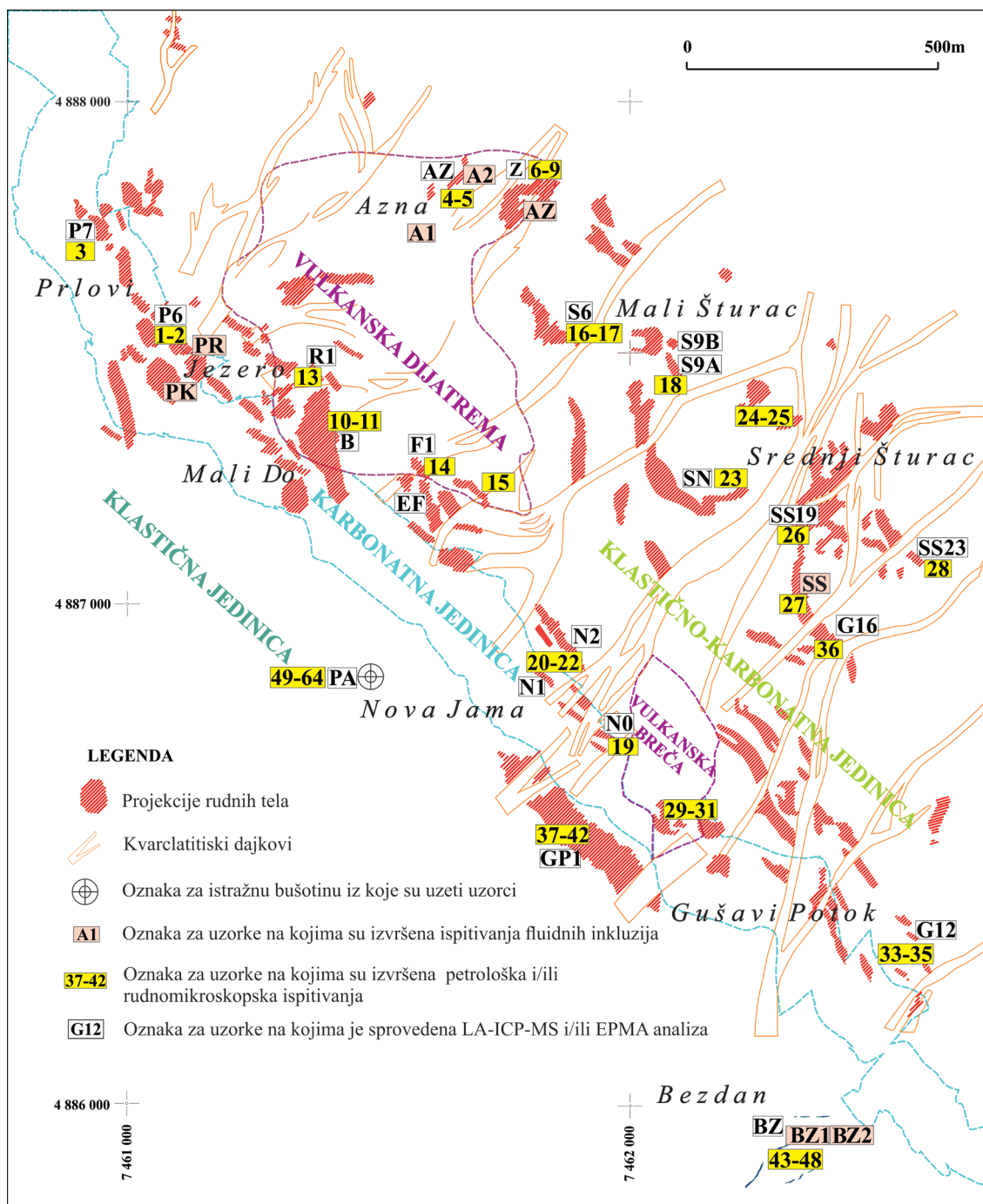
Tabela 1. Organizacija, metode i dinamika sprovedenih istraživanja. Skraćenice: RUD-Ležište Rudnik, Rudnik; RGF- Rudarsko-geološki fakultet, Beograd; UL-Fakultet za primenjene geonauke i geofiziku, Leoben.

Organizacija i metode istraživanja			Vremenski okvir (godina)				
			2019.	2020.	2021.	2022.	2023.
Terenska istraživanja	Uzorkovanje	Uzorci stene	RUD	RUD			
		Uzorci fluidne inkluzije	RUD	RUD			
		Uzorci rudna tela	RUD	RUD	RUD		
Laboratorijska i kabinetska ispitivanja	Izrada preparata	Petrografski preparati	BG	BG			
		Preparati za fluidne inkluzije		UL			
		Rudni preparati		BG	BG		
	Optička ispitivanja	Petrografija stena		BG			
		Petrografija fluidnih inkluzija		BG			
		Rudna mikroskopija		BG	BG		
	Ispitivanja fluidnih inkluzija	Katodoluminiscencija (SEM-CL)			BG		
		Mikrotermometrija (MT)		UL	BG		
		Mikro-Raman spektroskopija (RAMAN)				UL	
	Mineraloška i geohemijska ispitivanja	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM-EDS)		BG	UL		
		Elektronska mikroanaliza (EPMA)			UL		
		Masena spektrometrija kuplovane plazme pomoću laserske ablacije (LA-ICP-MS)			UL		
	Obrada, sinteza i analiza podataka						BG

Pre uzorkovanja izvršena je analiza literature o geološkoj građi ležišta Rudnik, obilazak ležišta i neposredno sagledavanje odnosa geoloških jedinica, izbor rudnih tela za uzorkovanje i izrada plana aktivnosti za terenska istraživanja.

4.1. Uzorkovanje

Uzorkovanje je izvršeno tokom tri terenske sezone 2019, 2020. i 2021. godine u saradnji sa istraživačima iz Geološke službe rudnika. Terenska opserviranja započeta u cilju pronalaženja adekvatnih kristala kvarca za ispitivanje fluidnih inkluzija, nastavljena su uzimanjem uzoraka rudnih tela i stena. Lokacije uzoraka prikazane su na slici 6 i dokumentovane u Prilogu 1.



Slika 6. Šematska karta vertikalne projekcije rudnih tela i većih kvarclatitiskih dajkova na površinu terena sa lokacijama i oznakama uzetih uzoraka (projekcija rudnih tela i kvarclatitiskih dajkova prema podacima Geološke službe rudnika).

Na osnovu terenskih opservacija i prethodnih istraživanja, tokom 2019. godine uzorkovan je kvarc iz centralne zone ležišta. Osnovni kriterijumi za definisanje reprezentativnog uzorka kvarca bili su transparentnost kristala, veličina kristala i prisustvo sulfida. Iz grupe rudnih tela Azna uzeto je 8 uzoraka, od kojih su 4 odabrana za ispitivanje. Ovi uzorci su preuzeti iz otkopa rudnih tela Z i Azna, dok su dodatni uzorci uzeti sa lokaliteta Prljuša, površinskog kopa rudnika, i iz rudnog tela SŠ20. Nakon toga, uzorkovani su obodni delovi ležišta, grupe rudnih tela Bezdan i Gušavi Potok.

Za potrebe paragenetskih ispitivanja rudne mineralizacije (identifikacija mineralnih faza i određivanje redosleda njihovog formiranja) i distribucije mikroelemenata, optičkih ispitivanja i preciznijeg određivanja sklopa stena, uzeto je 62 uzorka iz aktivnih i zatvorenih rudarskih otkopa rudnih tela (videti Prilog 1). Osnovni kriterijumi za uzorkovanje bili su: relativno ravnomerna pokrivenost uzorcima svih grupa rudnih tela i kontaktno-metasomatski izmenjenih stena iz različitih delova ležišta.

Osim iz rudnih tela, uzorci su uzeti iz duboke istražne bušotine P330A. U ovoj bušotini izvršeno je selektivno uzorkovanje rudnih žica i nemineralizovane stene radi ispitivanja hidrotermalnih izmena harcburgita.

4.2. Izrada preparata

Ova faza je obuhvatila izradu: a) petrografskih preparata za proučavanje petrogenih minerala, b) preparata za ispitivanje fluidnih inkluzija, c) preparata za proučavanje rudnih minerala.

Izrada petrografskih preparata obavljena je u Laboratoriji za pripremu preparata na Departmanu za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju, i geochemiju (MKPG) Rudarsko-geološkog fakulteta. Izrada preparata za mikroskopsko ispitivanje rude izvršena je u nekoliko koraka. Početni korak je skraćivanje uzoraka na odgovarajuću veličinu i impregniranje reprezentativnih komada uzoraka epoksidnom smolom. Nakog toga, preparat je brušen silicijum karbidom različite veličine zrna (400, 800 i 1200 mesh) i poliran dijamantskim pastama (9, 6, 3, 1 μm). Izrada preparata obavljena je u Laboratoriji za pripremu preparata na Departmanu za ekonomsku geologiju i Laboratoriji za pripremu preparata na Departmanu MKPG Rudarsko-geološkog fakulteta.

Priprema preparata za ispitivanje fluidnih inkluzija obavljena je u saradnji sa Laboratorijom za fluidne inkluzije na Departmanu za primenjene geonauke i geofiziku Univerziteta Leoben (Austrija) i Laboratorijom za pripremu preparata na Katedri za ekonomsku geologiju Rudarsko-geološkog fakulteta. Standardni obostrano polirani preparati bez pokrovnog stakla za ispitivanje u propuštenoj svetlosti izrađeni su kroz nekoliko postupaka, prema uputstvima Goldstein et al., (2003). Skraćivanje uzoraka na debljinu od nekoliko mm izvedeno je upravno, a zatim paralelno sa c-osom kristala kvarca. Nakon toga, brušenjem i poliranjem silicijum karbidom različitih granulacija (400, 800 i 1200 mesh), debljina preparata je smanjena na optimalnu od oko 150 μm . Na kraju postupka izrade, obe strane preparata su polirane dijamantskim pastama (9, 6, 3, 1 μm).

4.3. Optička ispitivanja

Petrografija stena - Mikroskopska ispitivanja petrografskih preparata u propuštenoj svetlosti

Optička ispitivanja u propuštenoj svetlosti izvršena su na petrografskom polarizacionom mikroskopu za propuštenu svetlost tipa Leica DMLSP koji je povezan sa kamerom Leica DFC290 HD preko programa LAS V4.1. u Laboratoriji za petrologiju magmatskih i metamornih stena na Departmanu za MKPG, Rudarsko-geološkog fakulteta.

Petrografija fluidnih inkluzija - Mikroskopska ispitivanja preparata za fluidne inkluzije u propuštenoj svetlosti

Mikroskopski pregled preparata za fluidne inkluzije je vršen na mikroskopu Olympus BX51u Laboratoriji za mikroskopiju na Departmanu za ekonomsku geologiju i mikroskopu "Zeiss" Axio Imager 2 sa digitanim kamerama za propuštenu svetlost u Laboratoriji za ispitivanje fluidnih inkluzija na Departmanu za MKPG, Rudarsko-geološkog fakulteta (Sl. 7a).

Rudna mikroskopija - Mikroskopska ispitivanja rudnih preparata u odbijenoj svetlosti

Za potrebe optičkih ispitivanja i preciznog određivanja mineralnog sastava i tekstrurno-strukturnih karakteristika rudne minerizacije napravljeni su preparati za odbijenu svetlost. Priprema preparata obavljena je u Laboratoriji za pripremu preparata na Departmanu za MKPG Rudarsko-geološkog fakulteta.

Rudnomikroskopska ispitivanja uzoraka obuhvatila su: makroskopski pregled uzoraka, pregled pod binokularnom lupom, nekoliko brzih testova (HCl, magnet, UV lampa 254 i 365 nm) i mikroskopski pregled preparata u odbijenoj svetlosti.

Optička ispitivanja u odbijenoj svetlosti su vršena na polarizacionom mikroskopu za odbijenu svetlost tipa Leitz ORTHOLUX II POL-MK na koji je povezan digitalni fotoapararat tipa JVC u Laboratoriji za rudnu mikroskopiju na Departmanu za MKPG i mikroskopu "Zeiss" Axio Imager 2 sa digitalnim kamerama za normalnu svetlost u Laboratoriji za istraživanje mineralnih sirovina na Departmanu za ekonomsku geologiju, Rudarsko-geološkog fakulteta (Sl. 7b).

4.4. Ispitivanja fluidnih inkluzija

Mikrotermometrijska merenja fluidnih inkluzija (MT)

Mikrotermometrija je postupak koji omogućava posmatranje reverzibilnih faznih prelaza uzrokovanih hlađenjem i zagrevanjem uzorka koji sadrži fluidne inkluzije (Hurai et al., 2015). Merenja su vršena na skupovima inkluzija koje su nastale istovremeno i pokazuju konzistentne proporcije faza i faznih promena. Uočene promene faza korišćene su za izračunavanje saliniteta na osnovu propisanih sistema kao što su H₂O-NaCl (Steele-MacInnis et al., 2018). Najvažnije fazne promene koje su zapažane su rastvaranje gasovite faze u tečnost (T_h - temperatura homogenizacije) i temperatura fazne promene tečne faze iz čvrste u tečnu (T_m - temperatura topljenja leda). Ova tehnika je omogućila merenje još nekoliko važnih veličina (T_e - temperatura prve pojave leda, T_n - temperatura nukleacije) na osnovu kojih je moguće bilo kvantifikovati salinitet, gustinu, pritisak i molarnu zapreminu fluida u inkluzijama.

Mikrotermometrijska ispitivanja fluidnih inkluzija sprovedena su u Laboratoriji za fluidne inkluzije na Departmanu za primenjene geonauke i geofiziku Univerziteta u Leobenu i

Laboratoriji za ispitivanje fluidnih inkluzija na Departmanu za MKPG Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu (Sl. 7a). Za ove potrebe korišćen je termalni sto (eng. heating-freezing stage), odnosno metalni boks sa gasno nepropusnom komorom u kojoj se vrši zagrevanje i hlađenje uzorka tečnim azotom. U obe laboratorije metalni boks montiran je na optički mikroskop koji omogućava vizuelno praćenje faznih promena u fluidnim inkluzijama tokom oglada.

U Laboratoriji za fluidne inkluzije u Leobenu, mikrotermometrijska ispitivanja fluidnih inkluzija su izvršena na optičkom mikroskopu Olympus BX 60 koji je povezan sa aparaturom za zagrevanje i hlađenje tipa Linkam MDS 600. Kalibracija instrumenta Linkam je vršena pre serijskog merenja inkluzija, korišćenjem standarda sintetičkih inkluzija (H₂O, CO₂-H₂O) za odgovarajuće temperature topljenja CO₂ od -56,6 °C, H₂O od 0,0 °C i temperature homogenizacije (T_h) od 374,0 °C.

U Laboratoriji za ispitivanje fluidnih inkluzija u Beogradu, kalibracija je takođe vršena pre serijskog merenja inkluzija korišćenjem standarda WRECT-006160 za CO₂. Merenja su vršena na mikroskopu Olympus BX51 povezanim sa Linkam THMSG600 tipom aparature za zagrevanje i hlađenje opsega od -196 °C do 600 °C. Reproducibilnost merenja je $\pm 0,1$ °C između -30 °C i 0 °C, ± 10 °C između -0 °C i 100 °C i $\pm 0,3$ °C na višim temperaturama.

Katodoluminiscencija (SEM-CL)

Za potrebe ispitivanja mikrotekturnih karakteristika kvarca korišćen je skenirajući elektronski mikroskop opremljen detektorom za katodoluminiscenciju (SEM-CL), u Laboratoriji za skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM) na Departmanu za MKPG Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu (Sl. 7c). SEM-CL metoda je izvršena korišćenjem elektronskog mikroskopa tipa JEOL JSM-6610LV koji je, pored ostalih detektora, opremljen i detektorom za katodoluminiscenciju (CL) tipa Gatan. Ispitivanje je vršeno u uslovima visokog vakuma. Površine ispitivanih preparata prethodno su premazane provodljivim slojem ugljenika na naparivaču tipa BALTEC-SCD-005.

Mikro-Raman spektroskopija fluidnih inkluzija

Mikro-Raman spektroskopija je korišćena za identifikaciju tečnih, čvrstih i gasovitih faza u petrografski definisanim grupama fluidnih inkluzija u Laboratoriji Raman-TERS-AFM na Univerzitetu u Leobenu (Sl. 7d).

Konfokalni Raman spektrometar tipa LabRAM HR Evolution kompanije HORIBA Jobin Yvon, povezan sa mikroskopom tipa OLIMPUS korišćen je za dobijanje Raman spektara. Jednostepeni spektrometar sa žižnom daljinom od 800 mm je tipa Czerny-Turner; opremljen je sa 1800 g/mm i 600 g/mm filterom, višekanalnim vazdušnim hlađenjem (od -70 °C) i CCD detektorom (1024x256 piksela) sa otvorenom prednjom elektrodom. Spektralna rezolucija je 0,30 do 0,19 cm⁻¹ po pikselu u spektralnom opsegu od 100 do 3500 cm⁻¹, sa laserom od 1800 g/mm i 633 nm. Prostorna rezolucija je smanjena na minimum od 2 μ m u konfokalnom režimu sa Olympus 100x objektivom (ahromatski, od 0,7 μ m). Talasni brojevi su kalibrisani Rejljevim rasejanjem (0 cm⁻¹) i silicijumskom podlogom (520,7 cm⁻¹). Raman efekat je prouzrokovan emisijom linijom HeNe lasera (632,82 nm, 17 mW) i vazdušno hlađenog Nd:IAG lasera udvostručene frekvencije (532,06 nm, 100 mW). Preostala snaga Nd:IAG lasera nakon prolaska kroz optiku Raman spektrometra je iznosila 1 do 1,5 mW.

Prisustvo specifičnih hidrata soli i detekcija eutektičkog ponašanja topljenja analizirani se krio-Raman spektroskopijom, dodavanjem Linkam TMS94 termalnog stočića na Mikro-Raman spektrometar prema uputstvima i standardima (Bakker, 2004; Baumgartner and Bakker, 2010, Sl. 7e).



Slika 7. a) Mikroskop Olympus BX51 u Laboratoriji za ispitivanje fluidnih inkluzija RGF-a. b) Mikroskop „Zeiss“ Axio Imager 2 u Laboratoriji za istraživanje mineralnih sirovina RGF-a. c) SEM tipa JEOL JSM-6610LV u Laboratoriji za SEM RGF-a. d) Mikro-Raman spektrometar tipa LabRAM HR Evolution kompanije HORIBA Jobin Yvon u Laboratoriji Raman-TERS-AFM na UL. e) Mobilni instrument Linkam THMSG povezan sa Raman uređajem u Laboratoriji Raman-TERS-AFM na UL. f) Instrument JEOL JKSA-8200 u Laboratoriji za EMPA na UL. g) Maseni spektrometar Agilent 8800 povezan sa ESI NWR213 Nd:YAG sistemom za lasersku ablaciju u laboratoriji za LA-ICP-MS na UL.

Softveri

Salinitet, molarna zapremina (gustina), pritisak homogenizacije i izohore su izračunate korišćenjem softvera AqSo-NaCl (Bakker, 2018, 2019). Softver LonerB i LonerAP (Bakker, 2012) su korišćeni za izračunavanje gustina i ravnoteže tečnost-gas. Softver HORIBA LabSpec 6 je korišćen prilikom obrade, analize i prikaza podataka dobijenih metodom Mikro-Raman spektroskopije.

4.5. Mineraloška i geohemijska ispitivanja sulfida

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS)

Analize skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) izvršene su na unapred odabranim interesantnim pozicijama na preparatima, koje su obeležene nakon pregleda optičkim mikroskopom. Ciljevi ispitivanja su bili provera homogenosti i/ili zonarnosti

minerala, ispitivanje zrna mineralnih faza u obliku inkluzija i separacija, kao i određivanje hemijskog sastava minerala metodom elektronske mikroanalize.

Uzorci su analizirani pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa u Laboratoriji za SEM, Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu (Sl. 7c). Mineralne asocijacije su određene analizom njihovog sastava korišćenjem energetski disperzivne rendgenske spektrometrije (EDS, Xplore 30 od Oxford Instruments, UK), uz primenu internih standarda sa detekcionim limitom od oko 0,1 mas%. Takođe, homogenost i moguća zonalnost su analizirani korišćenjem mikrofotografija povratno rasejanih elektrona (BSE). Analize su normalizovane na 100 %, s obzirom da sulfidni minerali, koji su bili glavni minerali od interesa, ne sadrže lake elemente. U prethodnom procesu pripreme, preparati su prekriveni slojem ugljenika debljine oko 20 nm na neparivaču tipa BALTEC-SCD-005.

Elektronska mikroanaliza (EPMA)

EPMA analize su obavljene na Katedri za primenjenu geonauku i geofiziku na Univerzitetu Leoben, Austrija (Sl. 7f). U fokusu istraživanja bili su galenit i arsenopirit zbog nepostojanja odgovarajućih standarda za ove sulfide kod LA-ICP-MS metode.

Za mapiranje elemenata korišćen je JEOL Superprobe JXA 8200 EPMA na Departmanu za Primenjene geonauke i geofiziku (Univerzitetu Leoben, Austrija). Ovaj instrument opremljen je sa pet talasno-disperzivnih (WDS) i jednim energetske-disperzivnim (EDS) spektrometrom. Svi elementi mereni su sa vremenom zadržavanja od 50 ms po pikselu. Mapiranje je sprovedeno koristeći režim skeniranja uzorka sa elektronskim snopom od 15,0 kV i strujom od 100 nA. Analize hemijskog sastava minerala su izvršene pri naponu ubrzanja od 15-20 kV, struji od 10 nA i prečniku elektronskog snopa od ~1 mm. Kvantitativna merenja su vršena korišćenjem sistema disperzije talasnih dužina (VDS). Podaci analize su korigovani primenom ZAF metode. Granice detekcije za analizirane elemente, prikazane su zajedno sa rezultatima sadržaja tih elemenata u galenitu i arsenopiritu.

Masena spektrometrija kuplovane plazme pomoću laserske ablacije (LA-ICP-MS)

Za detaljniju analizu mikroelemenata, odabrana je metoda masene spektrometrije indukovane spregnute plazme primenom laserske ablacije (LA-ICP-MS). Ovom metodom su analizirani pirotin, sfalerit i halkopirit iz 16 uzoraka, koji su odabrani na osnovu prethodno sprovedenih mikroskopskih pregleda i rezultata SEM-EDS analize.

Ispitivanja LA-ICP-MS sprovedena su na Departmanu za primenjenu geonauku i geofiziku na Univerzitetu u Leobenu, Austrija. Analiza je izvršena na sistemu koji se sastoji od Agilent 8800 QQQ ICP-MS masenog spektrometra povezanog sa ESI NWR213 Nd:YAG sistemom za lasersku ablaciju (Sl. 7g). Materijal koji je prošao kroz proces ablacije transportovan je iz laserske ćelije ka ICP-MS korišćenjem helijuma brzinom toka od 0,75 L/min. Prečnik laserskog snopa iznosio je oko 50 μm , a repetitivna frekvencija lasera bila je 10 Hz, sa minimalnim promenama usled varijacija u širini laserskog snopa. Fluensa lasera bila je podešena na 2-3 J/cm². Ciklus ablacije započinjao je prikupljanjem pozadinskih podataka tokom 30 s, a zatim merenjem označenih tačaka tokom 60 s. Svaki pojedinačni ciklus ablacije završavao se dekontaminacijom ICP-MS ćelija u periodu od 30 s. Za standard merenja sadržaja elemenata korišćen je sinterovani sprašeni pelet, interni referentni materijal laboratorije pod oznakom MUL-ZnS 1 (Onuk et al., 2017), kao i sprašeni polisulfidni referentni materijal MASS-1 iz USGS-a za kvalitativnu kontrolu analiza (Wilson et al., 2002).

Obrada merenja i evaluacija odstupanja od standarda izvršene su korišćenjem softvera Iolite V3.1 (Paton et al., 2011).

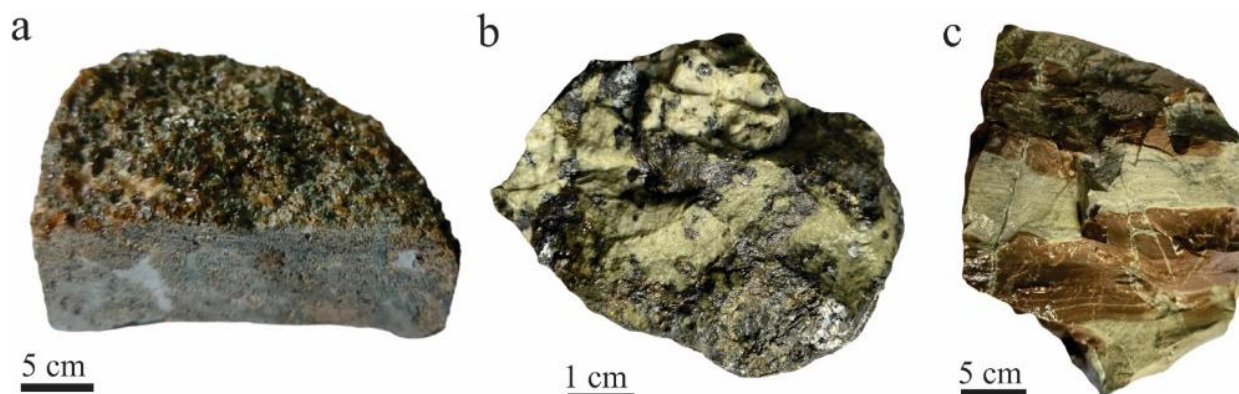
Analiza glavnih komponenti (eng. Principal Components Analysis - PCA) korišćena je za statistički prikaz rezultata analize sadržaja mikroelemenata. Analiza glavnih komponenti (PCA) je metod redukcije dimenzionalnosti podataka i mašinskog učenja koji se koristi za pojednostavljenje velikog skupa podataka u manji skup, dok se i dalje zadržavaju značajni obrasci i trendovi. PCA pomaže u otkrivanju unutrašnje strukture podataka tako što najbolje objašnjava varijaciju u podacima. Široko je prihvaćena u geohemijskim istraživanjima radi boljeg razumevanja distribucije i odnosa mikroelemenata (Winderbaum et al., 2012; Belissont et al., 2014; Frenzel et al., 2016 i dr.). U našem istraživanju Analiza glavnih komponenti (PCA) primenjena je na skupove podataka mikroelemenata izmerenih LA-ICP-MS. Izrada dijagrama i statistički proračuni su izvršeni koristeći softver za statističku analizu XLSTAT.

5. REZULTATI

5.1. Petrološka ispitivanja skarnova

Skarnovi u ležištu Rudnik odgovaraju niskotemperaturnim ili retrogradnim skarnovima, koji pretežno sadrže epidot, coisit, kvarc, kalcit i aktinolit, kao i visokotemperaturnim ili progradnim egzoskarnovima, koji sadrže granat, kvarc, kalcit i klinopiroksen (Sl. 8a, b). Zastupljenost minerala u ovim stenama varira u različitim delovima ležišta, pri čemu su epidot i granat uvek najzastupljeniji. Skarnovi se odlikuju porfiroblastičnom strukturom, sa elementima granoblastične, nematoblastične i, retko, lepidoblastične strukture, dok je njihova tekstura masivna ili trakasta.

Osim skarna, u ležištu su široko rasprostranjeni i metaklastiti različitog stepena hidrotermalnih promena, sa dobro očuvanom primarnom teksturom sedimentnih stena (alevrolit, pešćar i glinoviti alevrolit, Sl. 8c-e). Rudna mineralizacija u ovim stenama je podređena u odnosu na skarnove, a nalazi se u obliku impregnacija i žica osim kada je udeo karbonata veliki. Strukture su slične protolitu; najčešće su relikti klastične, blastopsefite do blastopsamitske strukture a tekstura je najčešće masivna.



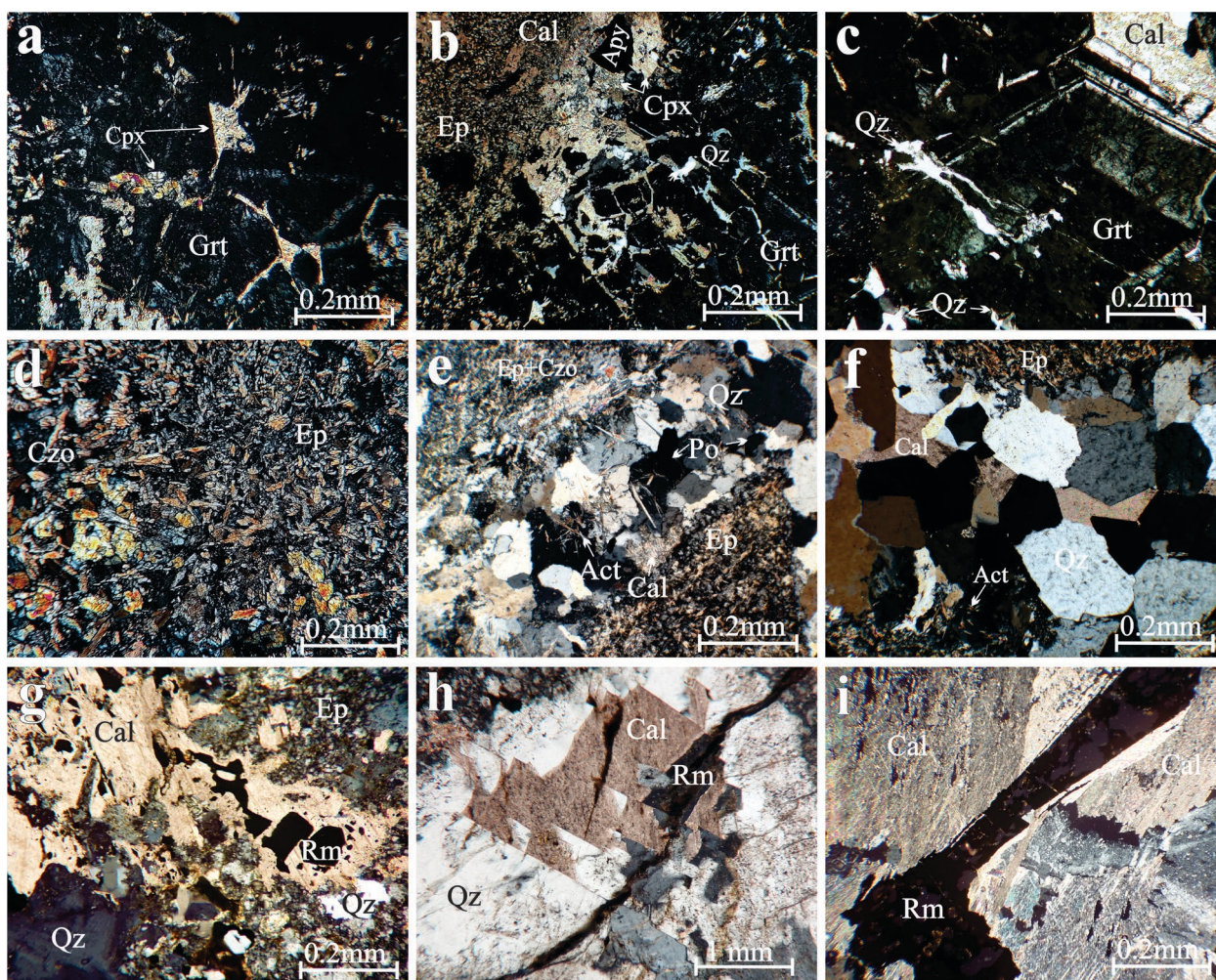
Slika 8. Karakteristične kontaktno-metamorfne stene ležišta Rudnik. a) Granatsko-klinopiroksenski skarn. b) Epidotski skarn sa masivnom sulfidnom mineralizacijom. c) Biotit-granatski kornit.

Visokotemperaturni skarnovi

Progradni skarnovi pokazuju značajne varijacije u pogledu zastupljenosti mineralnih faza, ali se prvenstveno sastoje od granata, kalcita, kvarca i klinopiroksena (Sl. 9).

Granat je najzastupljeniji mineral i često čini preko 50 vol% stene. Nalazi se u formi malih hipodiorfnih zrna i kristala koji često međusobno srastaju obrazujući porfiroblaste

(Sl. 9a, b). Granat formira idiomorfne kristale (~1 mm), koji pokazuju anizotropiju, blagu oscilatornu zonalnost, i ređe, sektorsko pomračenje (Sl. 9c). Najčešće je crne do tamno sive boje koja odgovara kalcijским granatima, odnosno seriji grosular-andradit (Sl. 10). Finokristalasti kalcit se nalazi između zrna granata, dok je kvarc deponovan duž mikropukotina i kataklaziranih oboda zrna granata (Sl. 9a). Kvarc je najčešće u hipidiomorfnim a ređe u idiomorfnim i bipiramidalnim oblicima koji međusobno srastaju, formirajući mineralne agregate veličine >1 mm (Sl. 9a-c). Najmanje prisutan mineral u progradnom skarnu je piroksen. Monoklinični piroksen je prisutan u sitnim idiomorfnim kristalima (<0,1 mm) koji su lokalno grupisani, udruženi u nepravilna nagomilanja sočivastih formi (Sl. 9a). Pirokseni odgovaraju augitu i diopsidu (Sl. 10). Rudni minerali se najčešće nalaze unutar fino rekristalizovanog kalcita, između kristala granata i kvarc-karbonatnim žicama i retko prelaze 5 vol% stene (Sl. 9b).



Slika 9. Mikroskopski izgled kontaktno-metamorfnih stena iz ležišta Rudnik (propuštena svetlost, //N). a-c) Granatsko-klinopiroksenski skarn. a) Granat sa klinopiroksenom. b) Sitnokristalasti kalcit i zrna kvarca između zrna granata. c) Krupno zrno granata koje pokazuje oscilatornu zonalnost. Pukotine u zrnu cementovane kvarcom. d-f) Epidot-coisitiski skarn. d) Prorastanje epidota i coisita. e) Kvarcna žica sa aktinolitom i pirotinom (determinisan makroskopskim pregledom) u epidot-coisitskom skarnu. f) Kvarcno-kalcitska žica sa krupnim kristalima kvarca i kalcita u epidotskom skarnu. g-i) Metaklastit. g) Rudni minerali deponovani u srednjekristalastom kalcitu u metaklastitima. h) Zamena zrna kalcita kvarcom. Pukotina zapunjena rudnom mineralizacijom. i) Krupno zrno rudnog minerala deponovano u krupnokristalastom kalcitu. Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Act – aktinolit, Apy – arsenopirit, Cal – kalcit, Cpx – klinopiroksen, Czo – coisit, Ep – epidot, Grt – granat, Po – pirotin, Qz – kvarc, Rm – rudni minerali.

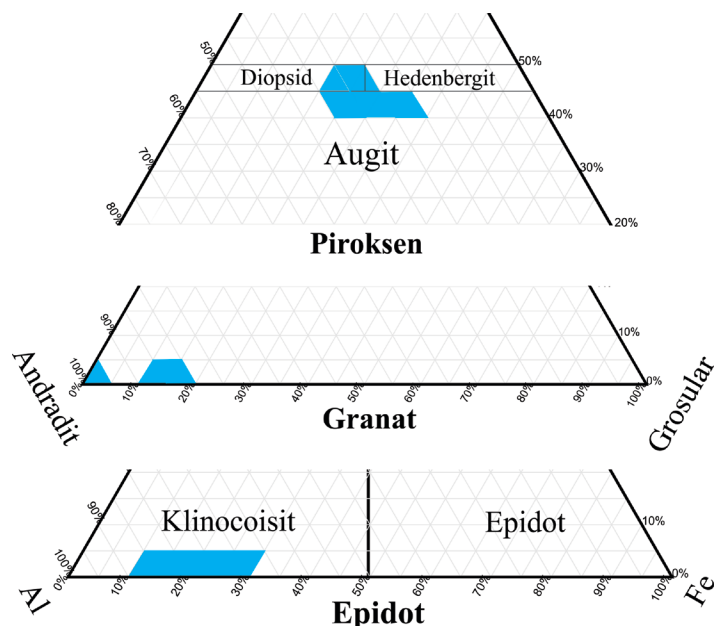
U visokotemperaturnim skarnovima često su prisutne žice kalcita, u kojima su česta zrna epidota, coisita i rudnih minerala. Mikroprrsline u tektoniziranim stenama rasednih ili

pukotinskih zona mogu biti ispunjene kvarcom i K-feldspatom. U idiomorfnim, kristalima kvarca, često su prisutni igličasti i vlaknasti kristali amfibola-aktinolita. Prisustvo ortoklasa u hidrotermalnim žicama je manje uobičajeno. Ortoklas često formira idiomorfne kristale, čija dužina može biti veća od 2 mm. Unutar mikropukotina u ortoklasu često se nalazi klinohlor u sitnolistastim kristalima koji rastu radijalno iz centra mikrošupljina u kristalu.

Niskotemperaturni skarnovi

Kod retrogradnih skarnova najčešće su prisutni epidot i coisit, ređe se pronalazi aktinolit, a veoma retko sericit (Sl. 9d-f).

Epidot preovlađuje u skoro svim uzorcima. Najčešće se pojavljuje u malim, relativno izometričnim kristalima (~0,1 mm), ali se može naći i u pritkastim kristalima koji su raspoređeni lepezasto i radijalno-zrakasto (Sl. 9d). Drugi najzastupljeniji mineral je coisit (klinocoisit, Sl. 10). U svim ispitivanim uzorcima se nalazi u vidu idiomorfnih do hipidiomorfnih kristala različitih dimenzija (do 1 mm dužine). Gotovo uvek srasta sa epidotom, sa kojim često čini >50 vol% stene (Sl. 9d, e). Aktinolit se nalazi sporadično u niskoi u visokotemperaturnim skarnovima. Ovaj monoklični amfibol je oblika karakterističnih vlaknastih do iglastih kristala, visokih interferentnih boja, različito orijentisanih (Sl. 9e). Maksimalna dužina kristala je 0,5 mm. Kvarc je u vidu malih hipidiomorfnih kristala (<1 mm) ili dobro formiranih idiomorfnih kristala (>2 mm). Kristali pokazuju undulatorno pomračenje i unutar njih su redovno prisutni igličasti kristali aktinolita (Sl. 9e, f). Finokristalasti kalcit (<0,5 mm) uvek prati rudne minerale, dok je ređe krupnozrni ili formira nodule >4 mm u prečniku (Sl. 9f). Sulfidni minerali su relativno ravnomerno prisutni u steni, pri čemu često čine i do 30 vol% stene (Sl. 9f).



Slika 10. Trokomponentni diskriminacioni dijagrami piroksena, granata i epidota iz skarnova ležišta Rudnik. Plavom bojom obeležena polja SEM-EDS analiza ovih minerala.

Niskotemperaturne skarnove često presecaju kvarcno-karbonatne žice, kada je kvarc u vidu idiomorfnih, kristala dužine do 2 mm, a kalcit u idiomorfnim romboedarskim kristalima koji su mozaično spojeni (Sl. 9f). U kristalima kvarca redovno se nalaze igličasti i vlaknasti amfibol-aktinolit, a u kalcitu su prisutna krupna zrna sulfidnih minerala.

Metaklastiti

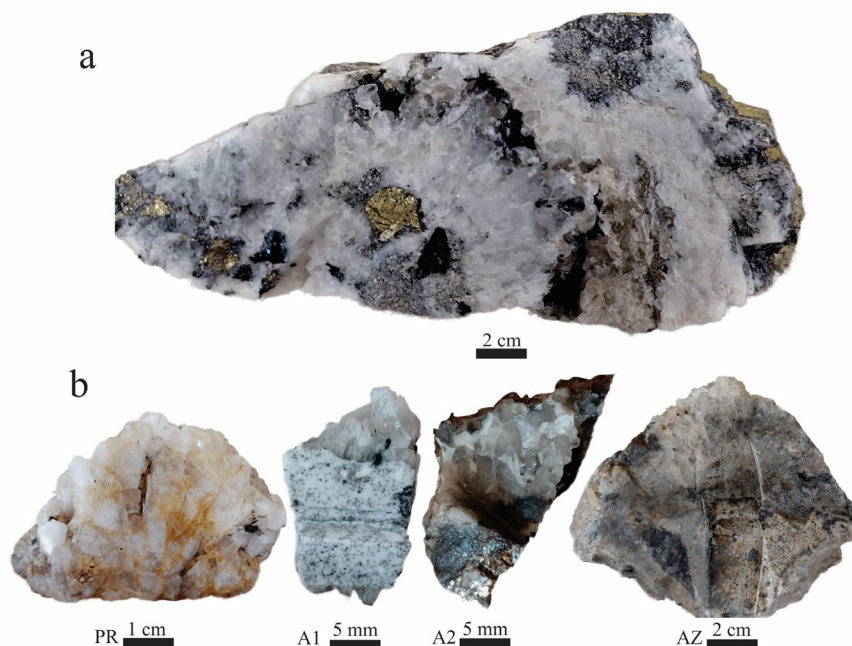
Metaklastiti u kojima je deponovana sulfidna mineralizacija najčešće odgovaraju izmenjenim sedimentnim brečama, konglomeratima i breča-konglomeratima niskog ili srednjeg stepena promene. Najviše sadrže kalcit (do 90 vol% stene) i kvarc, a prisutni su i epidot, coisit i igličasti do vlaknasti aktinolit i granat (Sl. 9g-i). Stepenu rekristalizacije kalcita varira od mikrosparita do krupnozrnog sparit kalcita. Osnovu stene skoro uvek predstavlja sitnokristalasti kalcit (Sl. 9g-i). U stenama se sporadično pojavljuju kristali krupnozrnog kalcita (>2 mm) koji ispunjava prostore pukotina srastajući zajedno sa kvarcom (Sl. 9h). Kvarc se pojavljuje u sitnim kristalima, često međusobno mozaično sraslim, a sadržaj u steni značajno varira (10-40 vol%).

U zavisnosti od stepena heterogenosti protolita, trake i zone laporovitog sastava su zamenjene epidotom i coisitom. Coisit se može naći u idiomorfnim kristalima (veličine par mm), dok je epidot u obliku hipodiorfnih kristala različitih dimenzija. Metalni minerali se nalaze kao sitna ili krupna, najčešće alotriomorfna zrna (~0,1 mm dužine) koja su rasuta i često prate zone kristalastog kalcita, ili kao veći nepravilni kristali (~4 mm) (Sl. 9i).

5.2. Ispitivanja fluidnih inkluzija

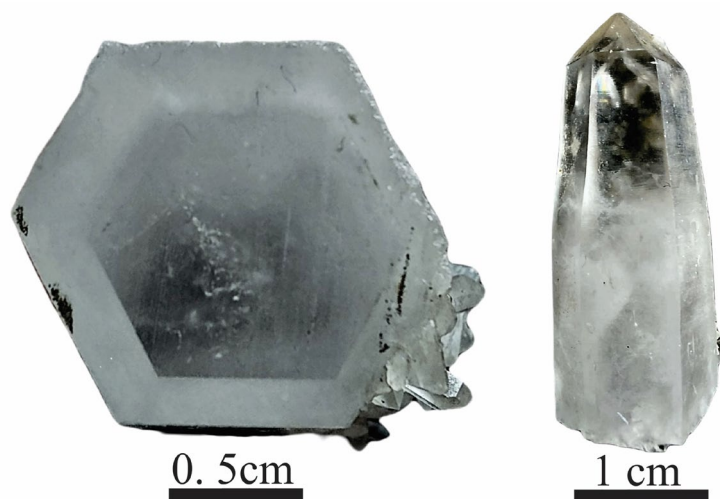
Mikroteksturane odlike kvarca i petrografija fluidnih inkluzija

Kvarc u ležištu Rudnik je čest pratilac sulfidne mineralizacije i pronalazi se najčešće u vidu kristalnih agregata (Sl. 11). Asociiran je sa svim sulfidnim mineralima, pri čemu se makroskopski mogu razlikovati dve generacije: prva, prorasta sa sulfidnim mineralima, dok druga zajedno sa kalcitom cementuje sulfidne minerale. Prvu generaciju kvarca obično odlikuju oblici kristala dužine i do par cm. Boja kvarca varira od bele, beložute do bezbojne, a providnost je umerena do dobra. Druga generacija kvarca je skoro uvek povezana sa kalcitom; retko formira makroskopski vidljive kristale. Kvarc ove generacije je uglavnom bezbojan i providan. Pored dobro razvijenih kristalnih oblika, u kvarcnim žicama su prisutni nizovi subparalelnih eudralnih kristala kvarca, izduženih upravno na zidove žica (Sl. 11a).



Slika 11. a) Starija generacija kvarca prorasta sa makroskopski vidljivim zrnima arsenopirita, halkopirita, sfalerita i galenita stvarajući primarnu teksturu češlja. Prostor između starije generacije kvarca cementuje mlađa generacija kvarca sa kalcitom. b) Makroskopski izgled uzoraka na kojima su ispitivane fluidne inkluzije.

U uzorku PR, kvarc formira dobro razvijene euhedralne oblike u prostoru između fragmenata breče na kojima se nalaze i sekundarni minerali bakra. Dužina pojedinačnih kristala dostiže i do 15 cm sa makroskopski vidljivim zonama rasta (Sl. 11b, 12).



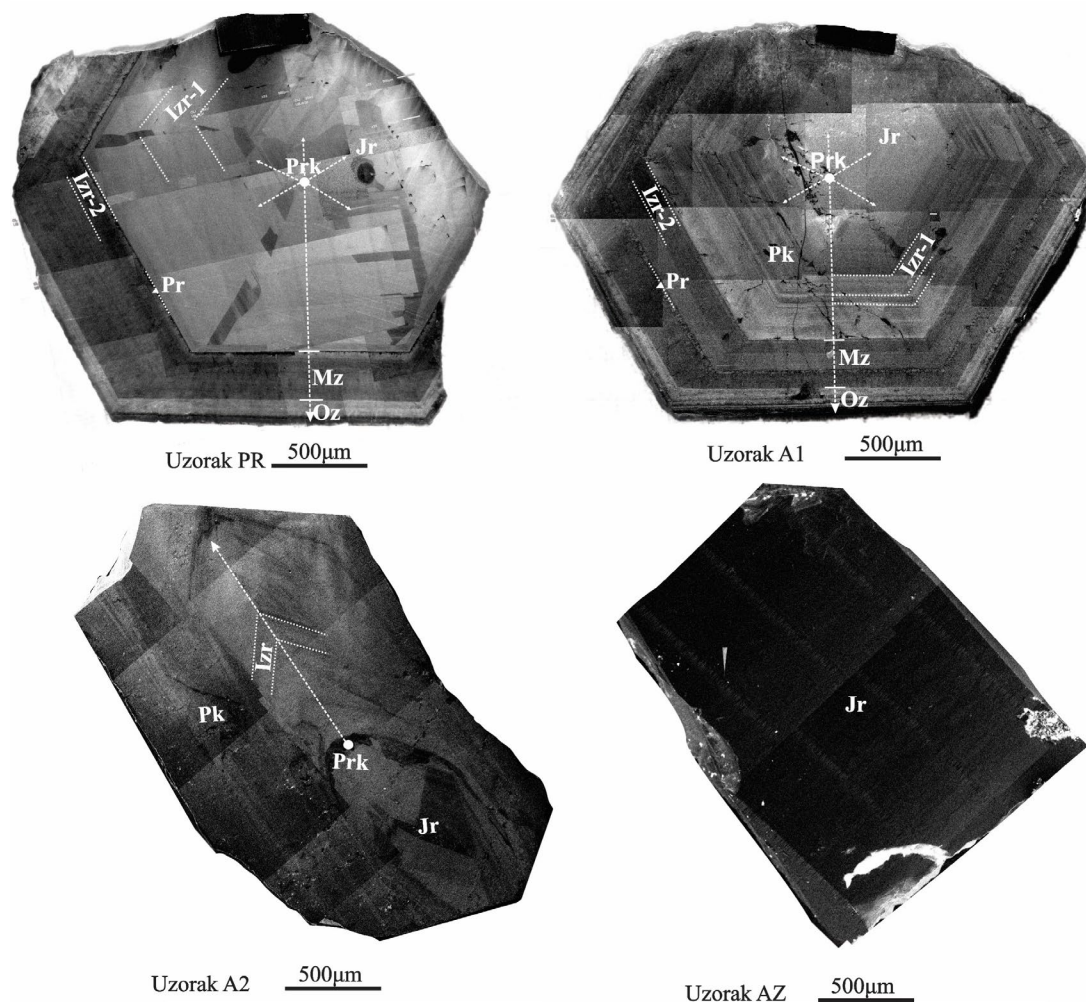
Slika 12. Kristal kvarca iz uzorka PR sa vidljivim zonama rasta.

Unutrašnja zona rasta je prozirna do manje providna, mlečno bele boje, dok je spoljna zona potpuno providna i bezbojna. Ipak, SEM-CL analiza otkriva postojanje tri glavne zone oscilatornog rasta, koje su definisane kao: jezgro, međuzona i obodna zona (Sl. 13). Jezgro je najvećeg prečnika i sadrži vidljive unutrašnje zone rasta. Prelazak jezgra u međuzonu obeležen je prelazom od svetlosive u tamno sivu CL boju i pukotinom rasta kristala debljine nekoliko μm . I u ovoj zoni su prisutne slabo izražene unutrašnje zone rasta kristala. Obodnu zonu karakteriše konzistentan svetlosivi rub.

Uzorak A1 uglavnom sadrži hipidiomorfne do idiomorfne kristalne forme kvarca do ~ 5 mm dužine. Kristali kvarca međusobno prorastaju i formiraju kristalni agregat koji raste iz mineralizovanog kvarclatita (Sl. 11b). Retko su prisutni bezbojni i providni pojedinačni kristali veličine ~ 1 cm. Uzorak A1 pokazuje slične, ali složenije unutrašnje mikroteksturane karakteristike od uzorka PR. Generalno, mogu se definisati tri zone, obeležene različitim bojama CL analize. Prelaz između glavnih zona (jezgro, međuzona, obodna zona) je postepeniji, sa manjim razlikama u boji CL (Sl. 13). Jezgro sadrži vidljive i brojne oscilatorne unutrašnje zone rasta kristala. Nekoliko mehaničkih pukotina je prisutno u jezgru i prostiru se do obodne zone. Prelaz između jezgra i međuzone nije obeležen pukotinom rasta, za razliku od prethodno opisanog uzorka PR. U ovom uzorku, pukotina rasta se nalazi u centralnom delu međuzone definisane na osnovu boje CL. Obodna zona je svetlosive boje, sa slabo izraženim unutrašnjim zonama rasta.

Kvarc iz uzorka A2 je u vidu hipidiomorfnih kristala veličine 1-5 cm, različito orijentisanih u prostoru (Sl. 11b), obično između fragmenata mineralizovanog kvarclatititskog dajka i cementa breče. Boja kvarca je beložuta, dok je prozirnost smanjena. U uzorku A2, prethodno opisane zone rasta nisu vidljive (Sl. 13). U jednom delu uzorka vidljive su unutrašnje zone rasta sa slabim razlikama u boji CL. Na osnovu ovih zona vidljiv je glavni pravac rasta kristala.

Kvarc iz uzorka AZ pokazuje idiomorfne forme providnih kristala veličine do 2 cm asocirane sa polimineralnom sulfidnom mineralizacijom (Sl. 11b). Zajedno sa sulfidima ispunjava prostor između fragmenata breče. Mikroteksturano ga odlikuje homogena zona tamnosive boje bez vidljivih unutrašnjih zona rasta (Sl. 13).



Slika 13. SEM-CL slike uzoraka odabranih za ispitivanje fluidnih inkluzija. Skraćenice: Jr-jezgro, Mz-međuzona, Oz-zona oboda, Prk-pravac rasta kristala, Pr-pukotine rasta, Izr-interna zona rasta, Pk-mehaničke pukotine.

Petrografija fluidnih inkluzija

Fluidne inkluzije u uzorku PR prisutne su u sve tri prethodno definisane zone rasta kristala kvarca (Sl. 14, Tabela 2). U jezgru kvarca se nalaze četiri tipa fluidnih inkluzija različitih petrografskih karakteristika: Pa, Pb, Pc i Pd.

Tip Pa obuhvata relativno velike fluidne inkluzije dužine $\sim 30 \mu\text{m}$. Nalaze se u grupama (tri do četiri fluidne inkluzije) u jezgru kvarca. Nepravilnih su oblika izgrađene od tečne i gasovite faze. Odlikuju se zapreminskim udelom gasovite faze između 20-30 vol%.

Tip Pb su linearno raspoređene fluidne inkluzije nastale duž internih zona rasta jezgra kristala kvarca. Staze fluidnih inkluzija ovog tipa najčešće okružuju inkluzije tipa Pa. Imaju pravilne, delimično razvijene oblike negativnog kristala veličine do $20 \mu\text{m}$. Sastoje se iz dve faze, tečne i gasovite pri čemu je udeo gasovite faze 50-60 vol%.

Tip Pc su male fluidne inkluzije veličine do $3 \mu\text{m}$, nepravilno raspoređene u zoni jezgra. Formiraju pravilne, lokalno i negativne oblike kristala. Izuzetno su obogaćene gasovitom fazom sa udelom $> 90 \text{ vol}\%$ u odnosu na tečnu fazu.

Tip Pd obuhvata izdužene fluidne inkluzije nepravilnih oblika i različite veličine ($5-50 \mu\text{m}$). Najčešće se nalaze u domenu kontakta jezgra sa međuzonom rasta ili duž mehaničkih pukotina u jezgru. Sastoje se u potpunosti iz tečne ili tečno-gasovite faze kad je zapreminski udeo gasovite faze $< 10 \text{ vol}\%$.

Međuzona kvarca sadrži jedan tip fluidnih inkluzije (Pe):

Tip Pe označava brojne fluidne inkluzije veličine 50-300 μm izdužene upravno na zone rasta kristala kvarca. Različitog su oblika, najčešće nepravilne i sastoje se od dve faze. Zapreminski udeo gasovite faze je 10-20 vol%.

Obodna zona kvarca sadrži jedan tip fluidnih inkluzija (Pf):

Tip Pf su fluidne inkluzije duž vidljivih pravaca rasta kristala obodne zone kvarca. Nalaze su u pravilnim oblicima prosečne dužine $\sim 30 \mu\text{m}$. Sastoje se iz tečne i gasovite faze pri čemu je zapreminski udeo gasovite faze 20-30 vol%.

U uzorku A1 prisutne su brojne fluidne inkluzije slično raspoređene uzorku PR (Sl. 14, Tabela 2). Jezgro sadrži tri različita tipa fluidnih inkluzija (A1a, A1b, A1c i A1d):

Tip A1a su velike fluidne inkluzije dužine često $>100 \mu\text{m}$ u izolovanim grupama najčešće u centralnim delovima jezgra kvarca. Nepravilnih oblika sa tečnom, gasovitom i jednom ili više čvrstih faza. Zapreminski udeo gasovite faze varira 10-30 vol%.

Tip A1b su fluidne inkluzije u paralelnim pravcima u prostoru internih zona rasta jezgra. Uglavnom su negativnih i drugih pravilnih oblika kristala veličine do $10 \mu\text{m}$. Sadrže tečnu i gasovitu fazu sa zapreminskim udelom od 40-50 vol%.

Tip A1c predstavlja izdužene fluidne inkluzije u koje prate mehaničke pukotine ili kontakt jezgro-međuzona. Nepravilnog su oblika i veličina 10-30 μm . Uglavnom sadrže samo tečnu fazu, a retko je prisutna i gasovita faza sa zapreminskim udelom između 5-10 vol%.

Međuzona kvarca sadrži jedan tip (A1d):

Tip A1d koji se odlikuje brojnim fluidnim inkluzijama nepravilnih oblika koje su raspoređene upravno na zonu kontakta jezgra i međuzone. Veličina inkluzija značajno varira između 10-250 μm . Odnos gasno-tečne faze je sličan tipu A1b sa 40-50 vol% gasovite faze.

Obodna zona kvarca sadrži jedan tip fluidnih inkluzija (A1e):

Tip A1e obuhvata fluidne inkluzije koje se nalaze duž zona rasta kristala. Dužina inkluzija je u rasponu 1-10 μm , a oblici variraju između pravilnih oblika negativnog kristala do potpuno nepravilnih oblika. Zapreminski udeo gasovite faze varira između 20-30 vol%.

Uzorak A2 obuhvata zarasle pukotine i interne zone rasta sa četiri tipa fluidnih inkluzija (A2a, A2b, A2c i A2d), sledećih karakteristika (Sl. 14, Tabela 2):

Tip A2a su tečne inkluzije u grupama, obično nepravilnog oblika i različitih veličina (10-50 μm). Prisustvo tečne faze je značajnije u odnosu na gasovitu fazu, čiji je zapreminski udeo 20-30 vol%. Ponekad mogu sadržati jednu čvrstu fazu.

Tip A2b obuhvata fluidne inkluzije pravilnog oblika u stazama duž internih zona rasta kristala. Brojne su a njihova veličina varira u rasponu 10-40 μm . Zapreminski udeo gasovite faze je između 30-40 vol%. Često sadrže čvrstu fazu.

Tip A2c su fluidne inkluzije izrazito bogate gasovitom fazom $>80-90 \text{ vol\%}$, često asociraju u stazama sa tipom A2b. Najčešće su pravilnog ili negativnog oblika kristala i veličine $<20 \text{ mm}$.

Tip A2d je u nekoliko malih grupa, u kojima se nalaze fluidne inkluzije bogate tečnom ili u potpunosti sa tečnom fazom. Izrazito su nepravilnog oblika i veličine do 10 μm .

U uzorku AZ nije vidljiv zonarni rast kristala kvarca, slično kao u uzorku A2. Možemo prepoznati i opisati tri tipa fluidnih inkluzija (Sl. 14, Tabela 2):

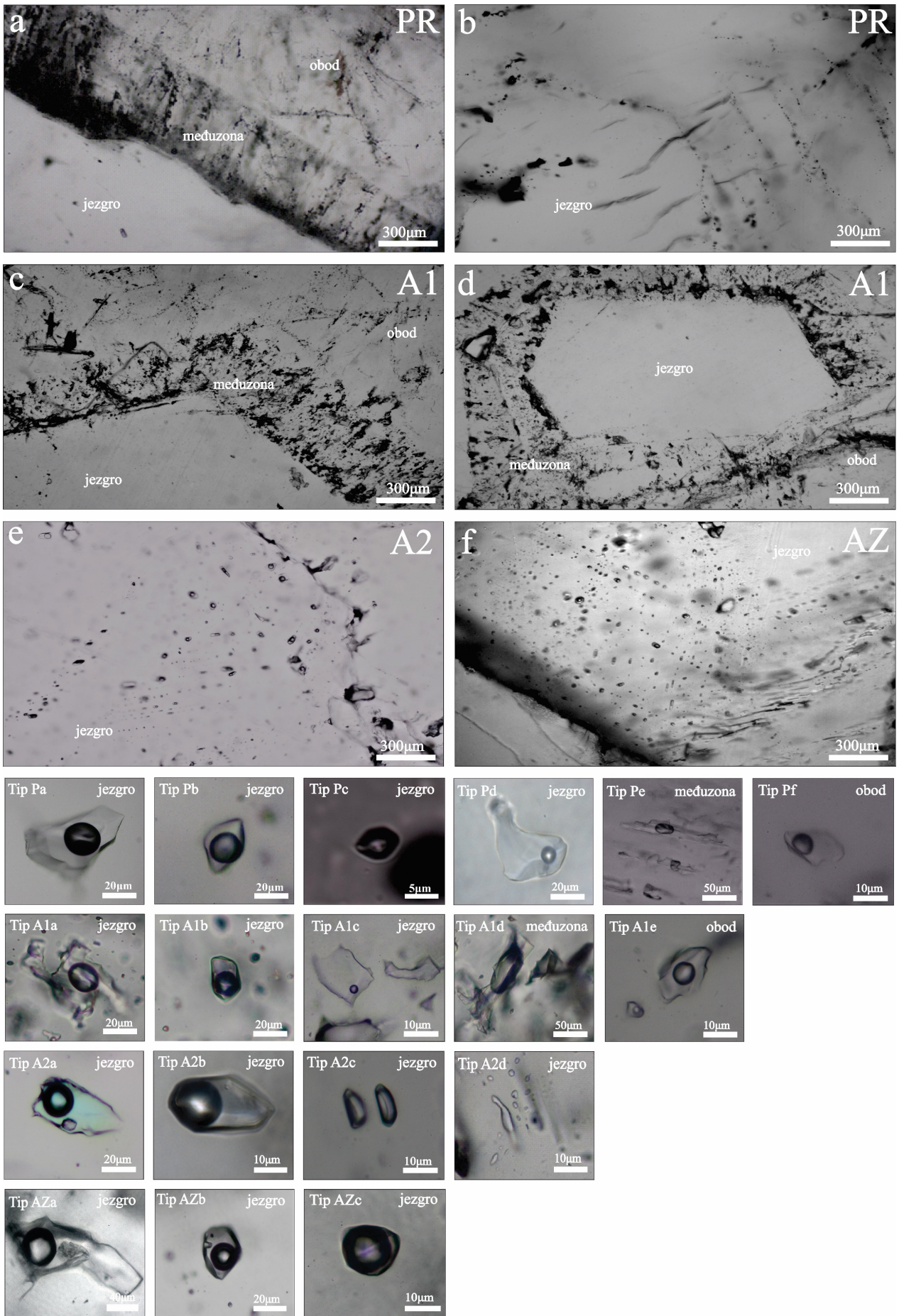
Tip AZa su fluidne inkluzije nepravilnog oblika i različite veličine 10-100 μm . Najčešće su u grupama od nekoliko inkluzija, a ređe kao izolovane. Zapreminski udeo gasovite faze varira između 30-50 vol%. Sličan je tipovima Pa i A1a iz uzoraka PR i A1.

Tip AZb predstavlja brojne fluidne inkluzije koje imaju pravilne i negativne kristalne oblike, raspoređene u kristalu duž paralelnih staza. Veličina varira između 10-40 μm , dok je zapreminski udeo gasovite faze najčešće ~50 vol%.

Tip AZc su fluidne inkluzije negativnog oblika kristala i pravilnih oblika bogate gasovitom fazom >90 vol%. Nalaze se u stazama u zonama rasta kristala i malih su veličina <10 μm .

Tabela 2. Petrografski tipovi fluidnih inkluzija grupisani prema sličnim optičkim svojstvima (uzorak, zona rasta kvarca u kojem se pojavljuju, oblik, veličina i udeo gasova).

Petrografski tip	Uzorak	Zona rasta	Oblik	Veličina (μm)	Udeo gasova (vol%)
PRa, A1a, A2a, AZa	PR, A1, A2, AZ	jezgro	nepravilni	10-100	10-50
PRb, A1b, A2b, AZb	PR, A1, A2, AZ	jezgro	pravilni, oblik negativnog kristala	10-40	30-60
PRc, A2c, AZc,	PR, A2, AZ	jezgro	pravilni, oblik negativnog kristala	1-15	80-100
PRd, A1c, A2d	PR, A1, A2	jezgro	izduženi, nepravilni	10-50	0-10
PRe, A1d	PR, A1	međuzona	nepravilni	10-300	10-50
PRf, A1e	PR, A1	obodna	nepravilni i pravilni	1-30	20-30



Slika 14. Mikrofotografije različitih tipova fluidnih inkluzija iz proučavanih uzoraka PR, A1, A2 i AZ.

Sastav fluidnih inkluzija iz kvarca: Mikro-Raman spektroskopija

Petrografski tipovi fluidnih inkluzija koji su definisani na osnovu njihovih petrografskih karakteristika analizirani su metodom Mikro-Raman spektroskopije. Na osnovu ovih rezultata uočeni tipovi fluidnih inkluzija iz različitih uzoraka, klasifikovani su u grupe prema sastavu (Tabela 3).

Tabela 3. Sastav grupa fluidnih inkluzija (A, B, C, D, E i F) u različitim uzorcima kvarca na osnovu rezultata Mikro-Raman spektroskopije.

Grupa	Petrografski tip			
A	PRa visok salinitet 94-95 mol% CO ₂ 5-6 mol% CH ₄	A1a visok salinitet 94-95 mol% CO ₂ 5-6 mol% CH ₄	A2a visok salinitet 93-96 mol% CO ₂ 4-7 mol% CH ₄	AZa visok salinitet 95-98 mol% CO ₂ 2-5 mol% CH ₄
	PRb srednji salinitet 90-93 mol% CO ₂ 7-10 mol% CH ₄ detektovan H ₂ S	A1b srednji salinitet 94-97 mol% CO ₂ 3-6 mol% CH ₄	A2b srednji salinitet 95-96 mol% CO ₂ 4-5 mol% CH ₄	AZb srednji salinitet 93-95 mol% CO ₂ 5-7 mol% CH ₄
C	PRc srednje-nizak salinitet 91-95 mol% CO ₂ 2-3 mol% CH ₄ 3-6 mol% H ₂ S	-	A2c nizak salinitet 92-95 mol% CO ₂ 3-4 mol% CH ₄ 2-3 mol% H ₂ S	AZc nizak salinitet 77-81 mol% CO ₂ 11-13 mol% CH ₄ 8-10 mol% H ₂ S
	PRd veoma nizak salinitet	A1c veoma nizak salinitet	A2d veoma nizak salinitet	-
E	PRe nizak salinitet 83-89 mol% CO ₂ 11-17 mol% CH ₄	A1d nizak salinitet 83-89 mol% CO ₂ 11-17 mol% CH ₄	-	-
	PRf nizak salinitet 87-93 mol% CO ₂ 7-13 mol% CH ₄	A1e nizak salinitet 91-95 mol% CO ₂ 5-9 mol% CH ₄	-	-

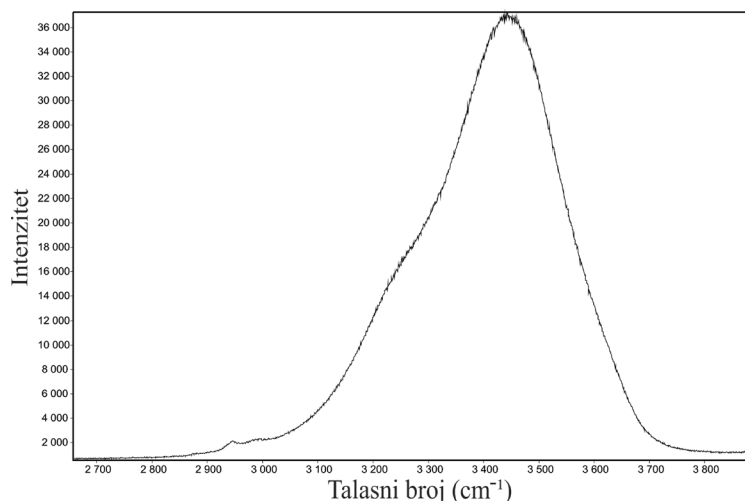
Karakteristike izdvojenih grupa fluidnih inkluzija su sledeće:

Grupa A

Tečnu fazu grupe A odlikuje Raman spektar povišenog inteziteta u rasponu od 3000 do 3700 cm⁻¹. Raspon i geometrija spektra ukazuju na prisustvo H₂O sa tri izražena Gaus-Lorencova pika na 3223 cm⁻¹, 3433 cm⁻¹ i 3617 cm⁻¹ (Sl. 15).

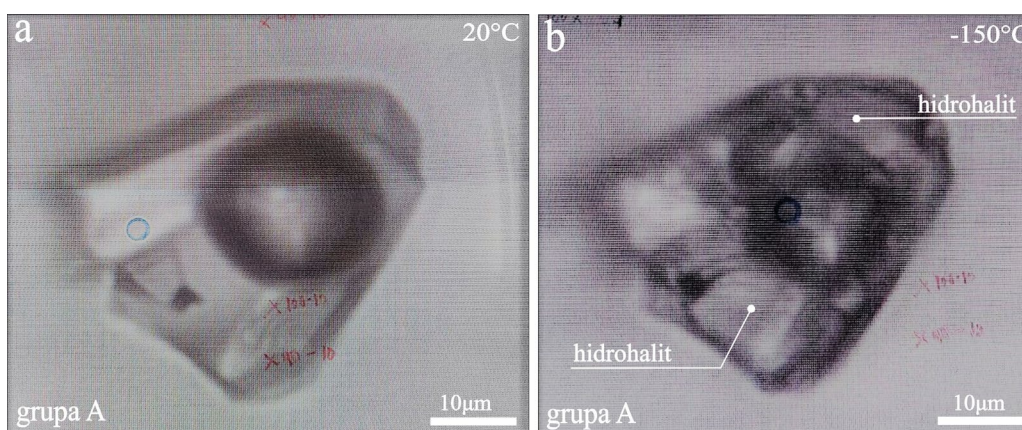
U fluidnim inkluzijama ove grupe iz uzoraka PR, A1 i AZ spektri vode su definisani sa dva Gaus-Lorencova pika, koji su pomereni na veće talasne brojeve u rasponu 3253-3263 cm⁻¹ za pik 1 i 3442-3443 cm⁻¹ za pik 2. Treći pik ne pokazuje razliku u intezitetu u odnosu na liniju spektra. Tečna faza fluidnih inkluzija iz uzorka A2, takođe pokazuje dva dobro definisana pika na 3260 cm⁻¹ i 3442 cm⁻¹, pri čemu je pik 1 većeg inteziteta u odnosu na ostale uzorke. Odstupanje geometrijskog oblika dobijenog spektra H₂O od standardnog Raman spektra vode izazvano je značajnim pomeranjem pika 1 ka većim vrednostima cm⁻¹, što ukazuje na prisustvo rastvorene soli u vodi u svim uzorcima (Bakker, 2004). Razlika geometrijskog oblika spektra grupe A iz uzorka A2 u odnosu na uzorke PR, A1 i AZ može biti

posledica različite koncentracije soli u tečnoj fazi ili u refleksiji izazvanoj kristalografskom orijentacijom inkluzije u kristalu (Turrell and Corset, 1996 i dr.).



Slika 15. Karakterističan spektar vode (H_2O) u tečnoj fazi grupe A.

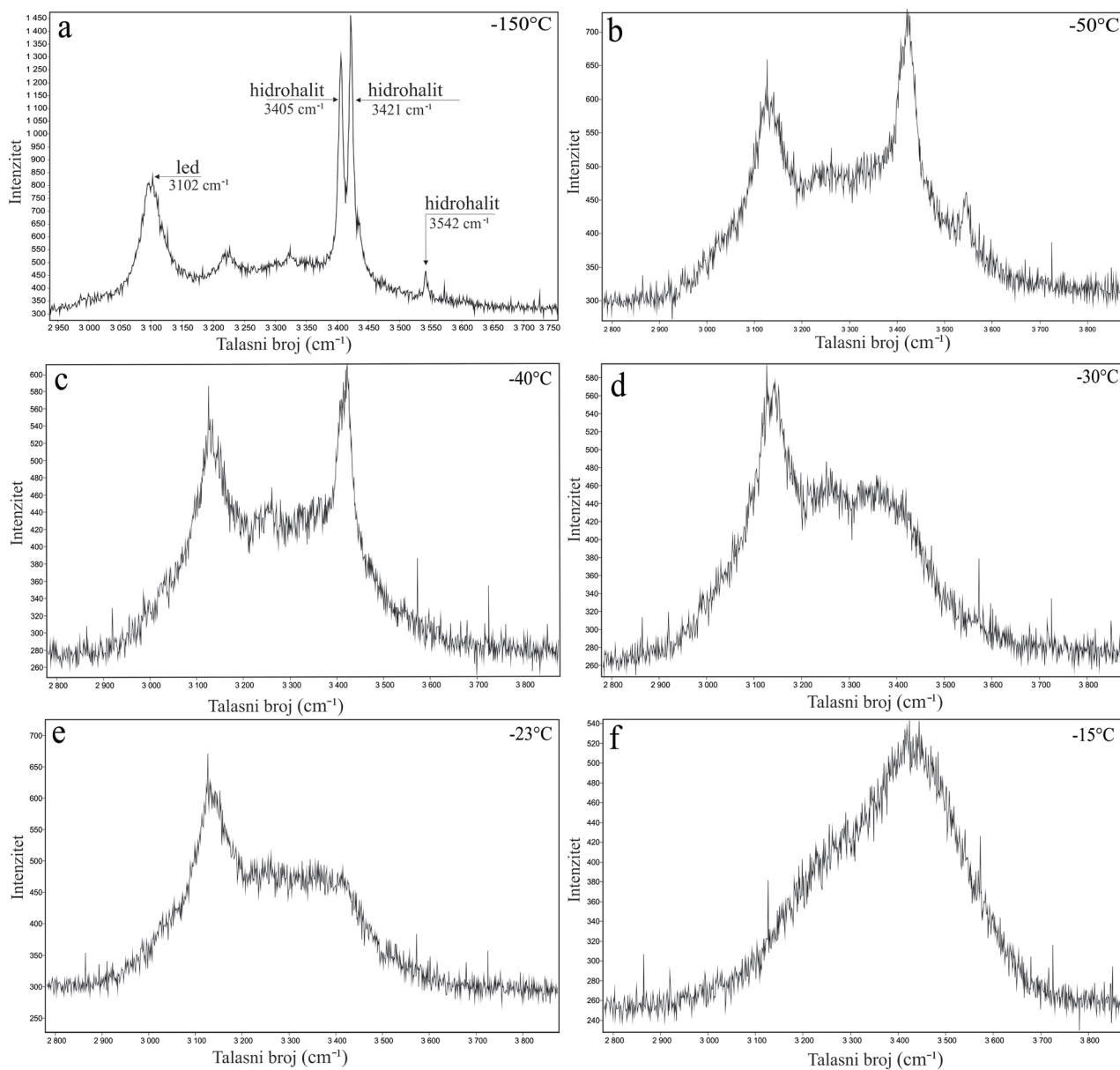
Eksperiment zamrzavanja grupe A ilustruje drugačije ponašanje tečne faze u poređenju sa inkluzijama koje sadrže čistu vodu (Sl. 15, 16 i 17). Relativno brzo hlađenje prouzokovalo je prve vizuelne promene tečne faze oko $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kada je stvoren homogeni led. Kontinuirano zamrzavanje inkluzije je vršeno do $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, nakon čega je led počeo da rekristalizuje (Sl. 16b). Homogeni led je rekristalizovan u nasumično orijentisana, tamno obojena mikrokristalna zrna. Na $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ oblik konture Raman spektra vode značajno odustupa od prethodno opisanih oblika na sobnoj temperaturi (Sl. 17a). Kontura je definisana sa nekoliko pikova u rasponu od $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. Prvi je pik leda na 3101 cm^{-1} , bez značajnijih odstupanja u različitim uzorcima. Pik velikog inteziteta na 3421 cm^{-1} i dva prateća pika na 3405 cm^{-1} i 3432 cm^{-1} odgovaraju hidrohalitu ($\text{NaCl}\times 2\text{H}_2\text{O}$). Manji pikovi na 3226 cm^{-1} , 3324 cm^{-1} i 3542 cm^{-1} takođe odgovaraju ovom jedinjenju koje potvrđuje da je tečna faza rastvor H_2O i NaCl .



Slika 16. a) Izgled fluidne inkluzije grupe A na sobnoj temperaturi. b) Pojava hidrohalita nakon zamrzavanja.

Tokom zagrevanja, u temperaturnom opsegu od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, glavni pikovi leda i hidrohalita ostali su jasni sa pomacima ne većim od 3 cm^{-1} (Sl. 17b). Na višim temperaturama, vrhovi su manje izraženi i spojeni u jedan Ramanov vrh sa širokom bazom. Od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$, vrhovi hidrohalita postepeno smanjuju intenzitet u odnosu na konturu spektra da bi potpuno nestali na $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Sl. 17c, d).

Vrh leda ne pokazuje promenu intenziteta sve do $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, kada postepeno nestaje i čime označava temperaturu prve pojave leda (Sl. 17e). Daljim postepenim zagrevanjem, kontura spektra se vraća u geometrijski oblik karakterističan za H_2O u tečnom stanju na temperaturi od $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, što odgovara temperaturi konačnog topljenja leda (Sl. 17f).

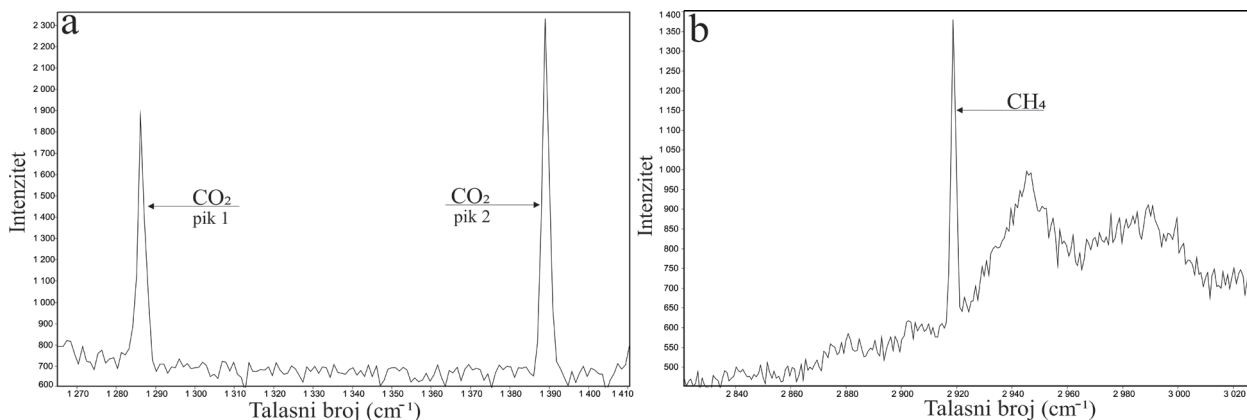


Slika 17. a) Spektar hidrohalita ($\text{NaCl}\times 2\text{H}_2\text{O}$) u tečnoj fazi grupe A. b-e) Fazne promene vode (H_2O) tokom zagrevanja. e) Temperatura početka faznog prelaza led-tečnost (T_e) vode. f) Temperatura kraja faznog prelaza led-tečnost (T_m) vode.

Raman spektar gasovite faze pokazuje dva pika umerenog intenziteta u svim uzorcima, u rasponu od 1280 cm^{-1} do 1400 cm^{-1} , karakteristične za oblast CO_2 (Sl. 18a). Dva pika su različitog intenziteta, pri čemu je prvi manjeg intenziteta od $1284\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ a drugi većeg na $1387\text{--}1392\text{ cm}^{-1}$ intenziteta u različitim uzorcima, što odgovara pikovima CO_2 (Frezzotti et al., 2012). Razlika u vrednostima cm^{-1} ovog para pikova u svim uzorcima iznosi 103 cm^{-1} i ukazuje na nisku gustinu CO_2 u gasnoj fazi i ujednačen sistem (Wang et al., 2011).

Takođe konstatovan je pik u rasponu od 2917 do 2921 cm^{-1} koji ukazuje na prisustvo CH_4 (Sl. 18b), odnosno da je gasovita faza mešavina $\text{CO}_2\text{--CH}_4$.

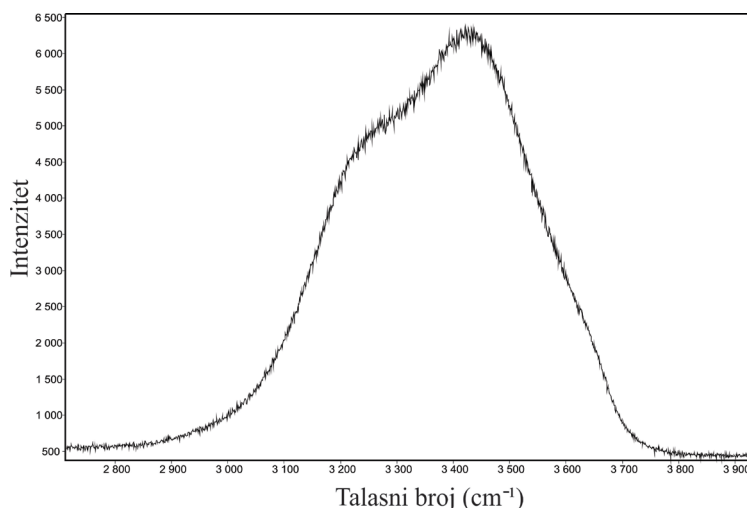
Proračun odnosa površina pikova CO₂ i CH₄ ukazuje da je gasovita faza obogaćena sa CO₂ u odnosu na CH₄. Zastupljenost CO₂ je relativno ujednačen u svim analiziranim fluidnim inkluzijama ove grupe i kreće se u rasponu od 93-98 mol% CO₂. CH₄ je podređen u gasnoj fazi i u rasponu je 2-7 mol% CH₄ (Tabela 3).



Slika 18. Dva pika ugljen-dioksida (CO₂) u gasovitoj fazi grupe A. Pik metana (CH₄) u gasovitoj fazi grupe A.

Grupa B

Spektar tečne faze ove grupe je drugačiji u odnosu na grupu A. Oblik spektra H₂O je detektovan u opsegu od 3000 do 3700 cm⁻¹. Međutim, za razliku od grupe A, gde je geometrijski spektar vode definisan sa dva pika povećanog intenziteta, u fluidnim inkluzijama grupe B prisutna su tri Gaus-Lorencova pika (Sl. 19). Glavni pik (pik najvećeg intenziteta) nalazi se u spektru na 3433 cm⁻¹ sa veoma malim odstupanjima u svim uzorcima. Prvi vrh se nalazi na 3222-3224 cm⁻¹, dok je treći vrh vidljiv na 3620 cm⁻¹. Odstupanje geometrijskog oblika od definisanog oblika Raman spektra vode uzrokovano je visokim intenzitetom pika 2, dok mala odstupanja druga dva pika ka višim cm⁻¹ vrednostima ukazuju na rastvoren NaCl u vodi srednje koncentracije.

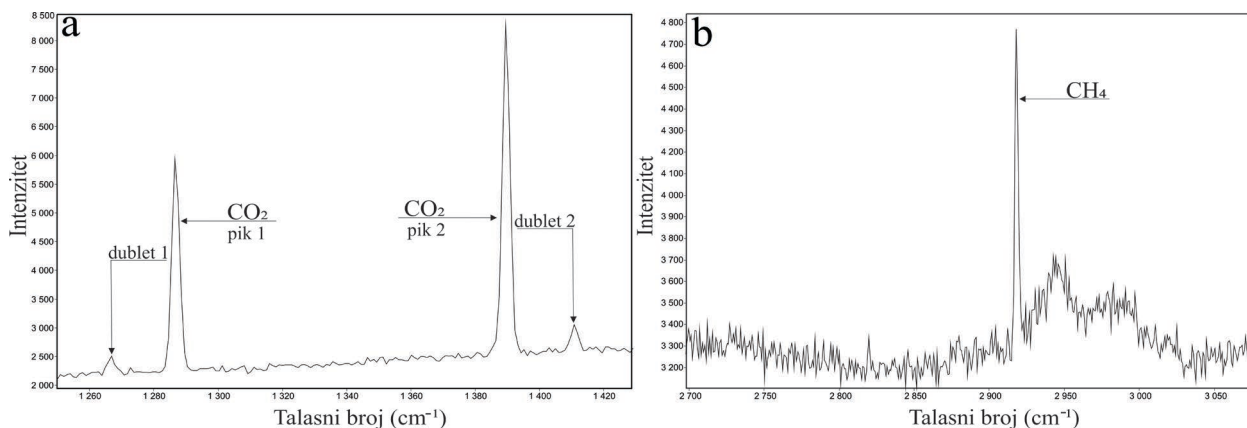


Slika 19. Karakterističan spektar vode (H₂O) u tečnoj fazi grupe B.

Raman spektar otkriva da je gasovita faza mešavina CO₂ i CH₄ (Sl. 20). Prisustvo CO₂ je određeno prisustvom dva asimetrična pika različitog intenziteta na 1285-1289 cm⁻¹ i 1389-1391 cm⁻¹. Ova dva pika u AZ uzorku su praćena sa dva karakteristična pika CO₂ manjeg intenziteta na 1266 cm⁻¹ i 1410 cm⁻¹.

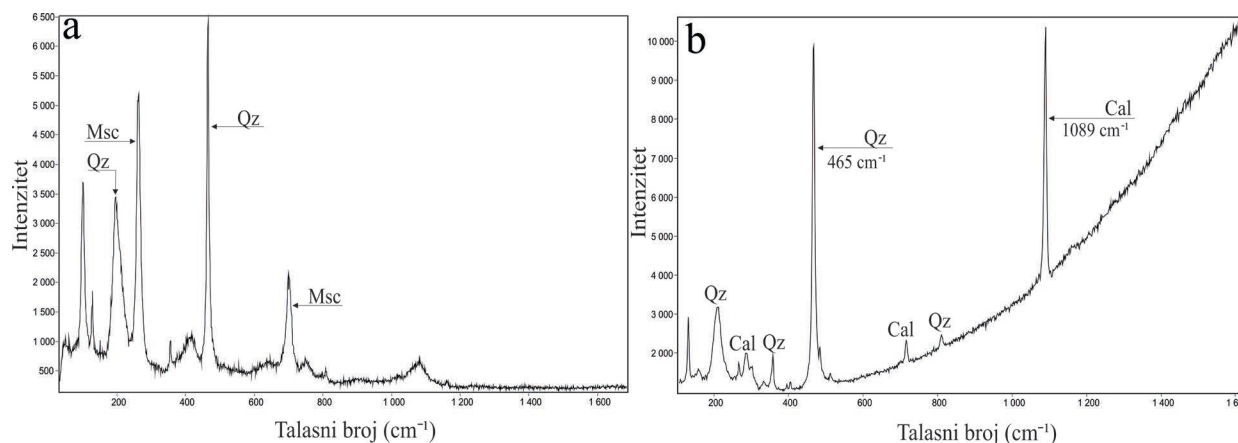
Razlika u vrednostima cm^{-1} kod CO_2 pikova u svim uzorcima je u opsegu od 102-103 cm^{-1} , što ukazuje na nisku gustinu CO_2 u gasnoj fazi i ujednačenost gasovite faze ove grupe. Pik CH_4 je detektovan u opsegu 2917-2921 cm^{-1} , dok je H_2S prisutan u tragovima u uzorku PR.

Proračun odnosa CO_2 - CH_4 u gasovitoj fazi pokazuje da je ova grupa više obogaćena sa CH_4 od grupe A, sa sadržajem do 10 mol%. Povišen sadržaj CH_4 je prvenstveno u uzorku PR, dok su u ostalim uzorcima odnosi gasovite faze 3-7 mol% CH_4 i 93-97 mol% CO_2 (Tabela 3).



Slika 20. Dva pika velikog intenziteta sa dva prateća pika ugljen-dioksida (CO_2) u gasovitoj fazi grupe A. Pik metana (CH_4) u gasovitoj fazi grupe B.

Grupa B često sadrži jednu ili dve čvrste faze. Raman analiza otkriva da su prisutni kristali muskovita i kvarca (Sl. 21). Muskovit je definisan sa tri karakteristična pika visokog intenziteta u intervalima 195 cm^{-1} , 262 cm^{-1} i 701 cm^{-1} i nekoliko pratećih pikova nižeg intenziteta na 405 cm^{-1} , 635 cm^{-1} i 746 cm^{-1} (Sl. 21a). Kalcit je definisan karakterističnim vrhom jakog intenziteta na 1089 cm^{-1} i nekoliko pratećih pikova niskog intenziteta na 715 cm^{-1} i 284 cm^{-1} (Sl. 21b).



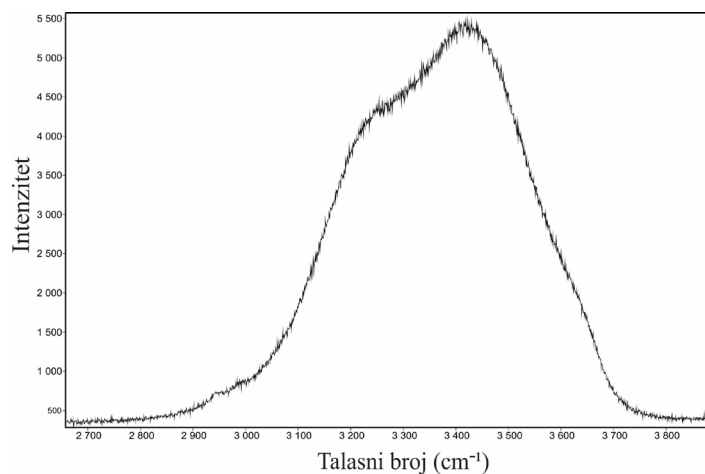
Slika 21. Čvrste faze u grupama A i B. a) Spektar muskovita (Msc). b) Spektar kalcita (Cal). Prisutan i signal kvarca (Qz).

Grupa C

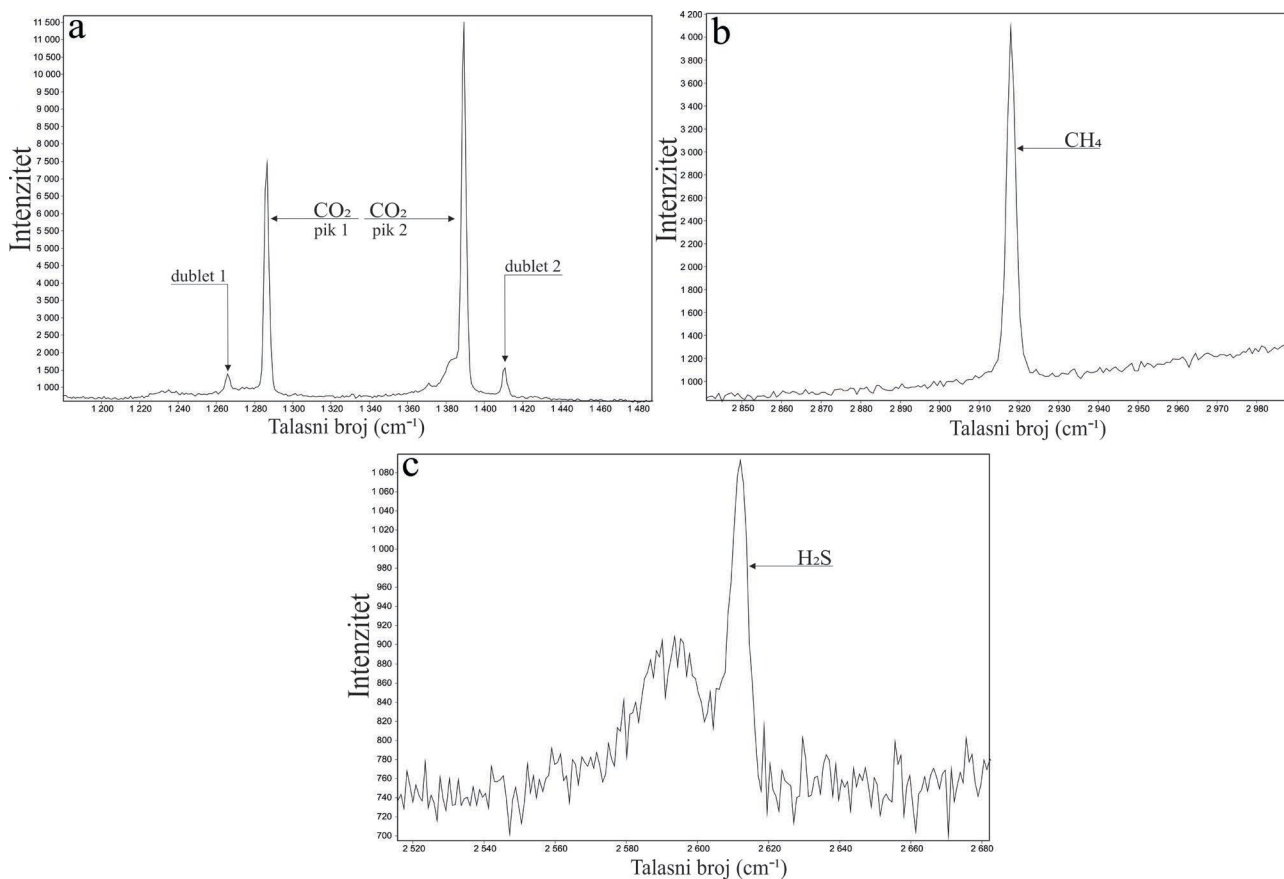
Raman spektar tečne faze ukazuje na prisustvo H_2O . Spektar H_2O je definisan sa tri Gaus-Lorencova pika na pozicijama 3220 cm^{-1} , 3435 cm^{-1} i 3618 cm^{-1} , formirajući geometrijski oblik koji ukazuje na srednje do nizak nivo prisustva rastvorene soli u vodi (Sl. 22).

Ova grupa je izrazito bogata gasovitom fazom (Sl. 23). Kao što je slučaj u prethodnim grupama, CO_2 pokazuje dva pika na poziciji 1286 cm^{-1} za pik 1 i 1389 cm^{-1} za pik 2, bez

značajnih razlika u svim uzorcima (Sl. 23a). Ovi pikovi u skoro svim uzorcima su praćeni sa pika manjih inteziteta na 1266 cm^{-1} i 1410 cm^{-1} . Razlika dva pika je 103 cm^{-1} i ukazuje na nisku gustinu CO_2 u gasovitoj fazi. Osim CO_2 , detektovan je pik CH_4 na 2918 cm^{-1} i H_2S na 2614 cm^{-1} (Sl. 23b). Deo H_2S je rastvoren u tečnoj fazi na šta ukazuje deformacija Raman spektra na poziciji levo od pika H_2S (Sl. 23c).



Slika 22. Karakterističan spektar vode (H_2O) u tečnoj fazi grupe C.



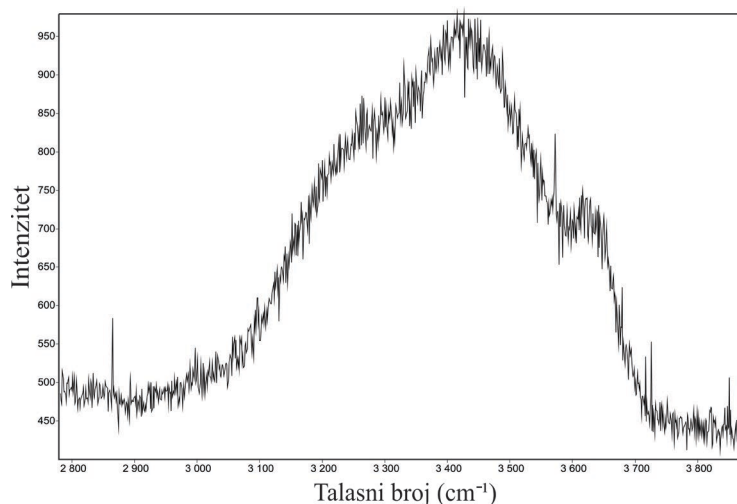
Slika 23. Sastav gasovite faze grupe C. a) Dva pika velikog intenziteta i dva prateća pika ugljen-dioksida (CO_2). b) Pik metana (CH_4). c) Pik sumpor-vodonika (H_2S) u gasovitoj fazi i deformacija spektra usled dela rastvorenog H_2S u tečnoj fazi.

Proračun odnosa detektovanih gasova u gasovitoj fazi fluidnih inkluzija pokazuje da je ova grupa značajno obogaćena sa H_2S u odnosu na druge grupe, sa sadržajem ovog gasa do 10 mol%. Najveći sadržaji H_2S su u inkluzijama iz uzorka AZ, dok su nešto niži u PR i A2. CO_2 je

najzastupljeniji gas u ovoj grupi u opsegu od 77-95 mol%, dok je sadržaj CH₄ u rasponu 2-13 mol% (Tabela 3).

Grupa D

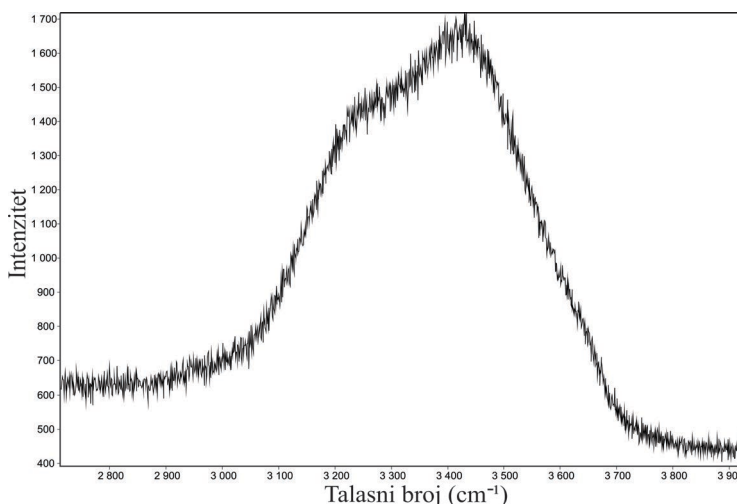
Potpuno tečne i/ili tečne inkluzije sa malo gasovite faze ukazuju na prisustvo H₂O u fluidnoj fazi ove grupe. Na ovo ukazuju tri dobro definisana vrha na pozicijama geometrijskog oblika H₂O sa vrednostima 3220 cm⁻¹, 3435 cm⁻¹ i 3618 cm⁻¹ (Sl. 24). U inkluzijama kod kojih je prisutna gasovita faza, konstatovano je prisustvo CO₂.



Slika 24. Karakterističan spektar vode (H₂O) sa tri pika u tečnoj fazi grupe D.

Grupa E

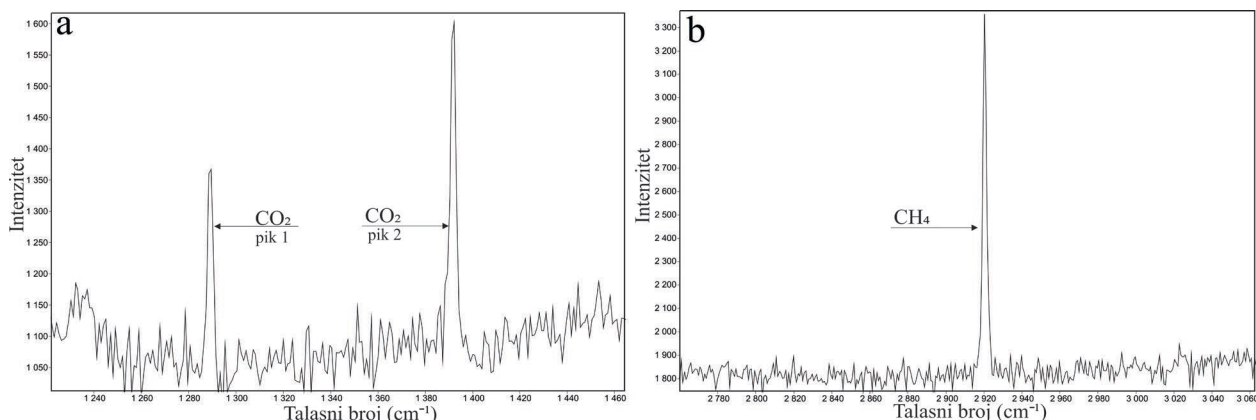
Raman spektar tečne faze definisan je sa tri pika na pozicijama 3221 cm⁻¹, 3430 cm⁻¹ i 3619 cm⁻¹, formirajući geometrijski oblik karakterističan za H₂O sa niskom koncentracijom soli (Sl. 25). U uzorku PR detektovan je pik na 2910 cm⁻¹ koji odgovara prisustvu rastvorenog CH₄ u vodi.



Slika 25. Karakterističan spektar vode (H₂O) u tečnoj fazi grupe E.

Gasovita faza sadrži spektre u vrednostima od 1289 cm⁻¹ i 1392 cm⁻¹ karakterističnim za CO₂, dok pik vrednosti 2918 cm⁻¹ ukazuje na prisustvo CH₄ (Sl. 26). Odnos intenziteta ova dva spektra gasovite faze ukazuje na relativno veću gustinu ovih gasova u poređenju sa prethodno definisanim grupama.

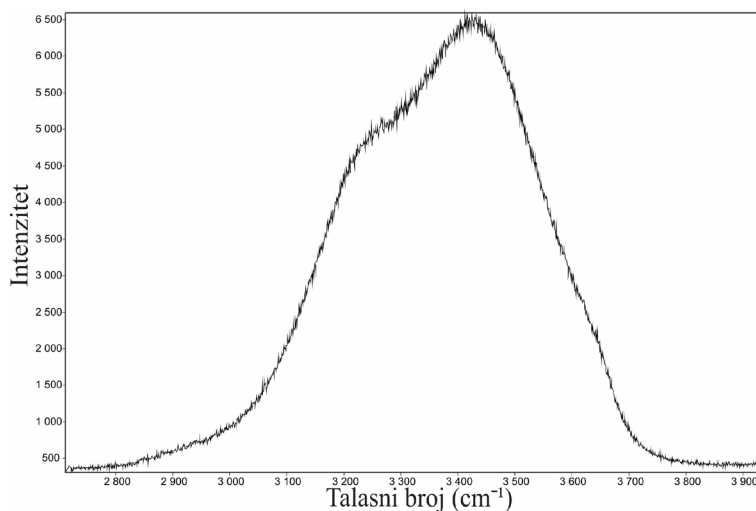
Proračun molarnog odnosa $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ je ukazao na relativno obogaćenje gasovite faze sa CH_4 do 17 mol%. Sadržaji CH_4 su u rasponu 11-17 mol%, a CO_2 83-89 mol% (Tabela 3). Prisustvo H_2S nije potvrđeno u gasovitoj fazi.



Slika 26. Dva pika ugljen-dioksida (CO_2) u gasovitoj fazi grupe E. Pik metana (CH_4) velikog intenziteta u gasovitoj fazi grupe E.

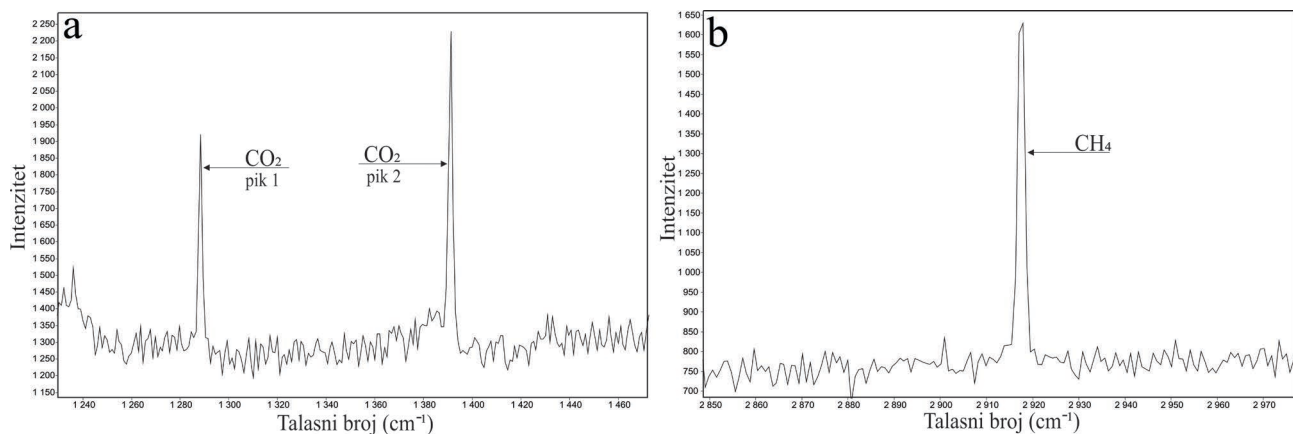
Grupa F

Raman spektar fluidne faze ukazuje na nizak sadržaj rastvorenog NaCl u H_2O , pri čemu geometrijski oblik je sličan grupi E sa tri pika na pozicijama 3221 cm^{-1} , 3430 cm^{-1} i 3619 cm^{-1} (Sl. 27).



Slika 27. Karakterističan spektar vode (H_2O) u tečnoj fazi grupe F.

Gasovita faza ukazuje na prisustvo CO_2 sa dva pika Raman spektra na 1288 cm^{-1} i 1391 cm^{-1} . Pored CO_2 , potvrđeno je prisustvo CH_4 na 2921 cm^{-1} (Sl. 28). Ova grupa sadrži gasovitu fazu obogaćenu CO_2 , do 95 mol%, a u ovoj grupi je detektovano i maksimalno 13 mol% CH_4 (Tabela 3). Nizak intenzitet ovih Ramanovih pikova ukazuje na veoma nisku gustinu gasovite faze.



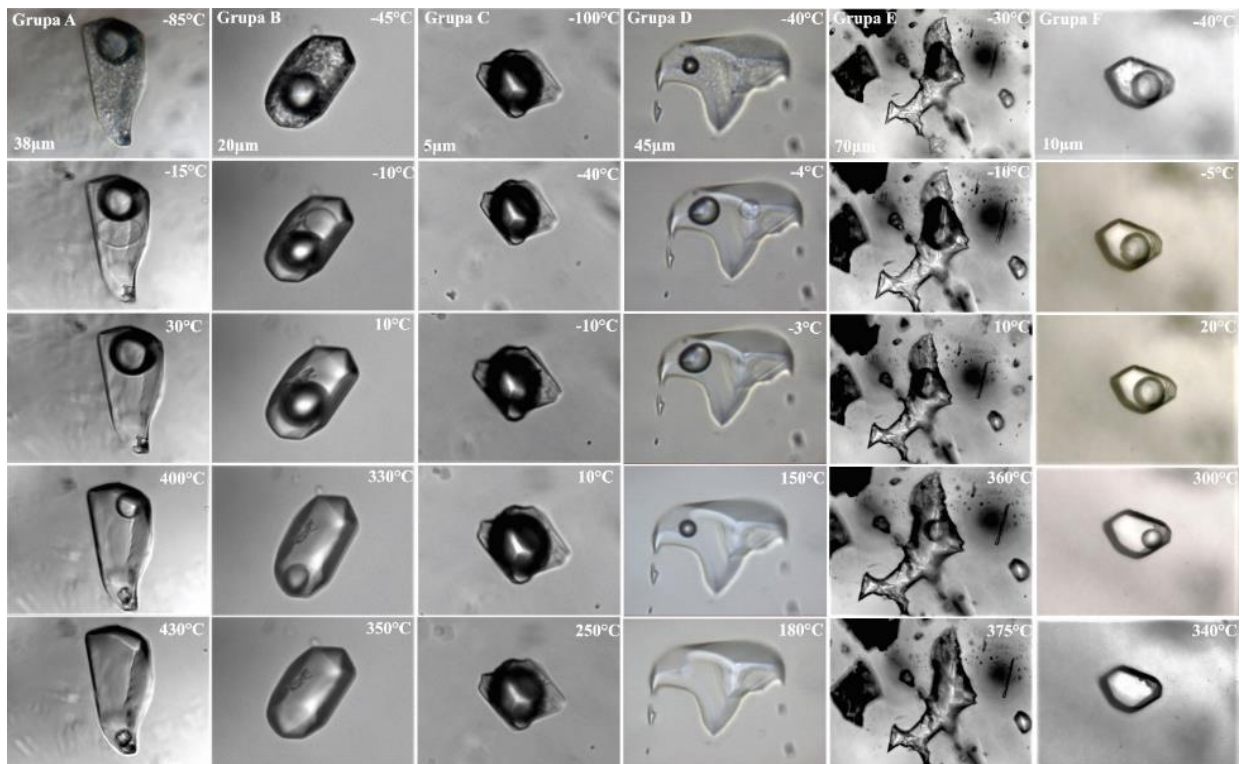
Slika 28. Dva pika ugljen-dioksida (CO₂) u gasovitoj fazi grupe E. Pik metana (CH₄) srednjeg intenziteta u gasovitoj fazi grupe E.

Mikrotermometrija fluidnih inkluzija iz kvarca

Mikrotermometrijska merenja su izvršena na ukupnoj populaciji od 241 fluidne inkluzije, i to: 81 inkluzije iz uzorka PR, 68 inkluzija iz uzorka A1, 48 inkluzija iz uzorka A2 i 44 inkluzija iz uzorka AZ. Vrednosti izmerenih i izračunatih parametara prethodno definisanih grupa fluidnih inkluzija prikazani su u Tabeli 4. Pojedinačne vrednosti ovih parametara za svaku izmerenu fluidnu inkluziju dati su u Prilogu 2. Sve grupe fluidnih inkluzija pokazale su iste fazne transformacije komponenti usled mikrotermometrijskih merenja (LV → SLV → LV) (Sl. 29).

Tabela 4. Svojstva grupa fluidnih inkluzija izračunata na osnovu mikrotermometrijskih merenja. Faze prelaza: LV → L inkluzije sa dve faze (tečnost i gas - LV) prelaze u jednofazno tečno stanje (L); SLV → L inkluzije u dve faze (led i gas - SLV) prelaze u jednofazno tečno stanje (L). Za vrednosti T_h , T_m i saliniteta, prvi broj predstavlja medijalnu vrednost izmerenih vrednosti, dok broj ispod predstavlja ukupni raspon izmerenih vrednosti.

Grupa	Broj merenja	Udeo vode	T_h LV → L	T_m SLV → LV	Salinitet	Specifična zapremina	Gustina	Pritisak T_h
	n	vol%	°C	°C	mas% NaCl	cm ³ /mol	g/cm ³	MPa
A	78	67	380-390 349-432	-8 do -10 -6 do -22,8	12-16 9-24	25	0,81	15
B	82	61	370-380 340-420	-3 do -4 -2,4 do -8,5	6-7 4-12	26	0,76	15
C	4	~10	-	-1 do -4	1-6	-	-	-
D	18	90	180-200 148-245	-2 do -3 -0,7 do -4,9	4-5 1-8	20	0,94	0,5
E	36	40-50 10-50	360-380 235-401	-3 do -3,5 -1 do -6	4-5 2-8	29	0,64	21
F	27	20-30 20-30	340-360 259-365	-2 do -3 -1,8 do -4,7	4-5 2-5	28	0,67	16

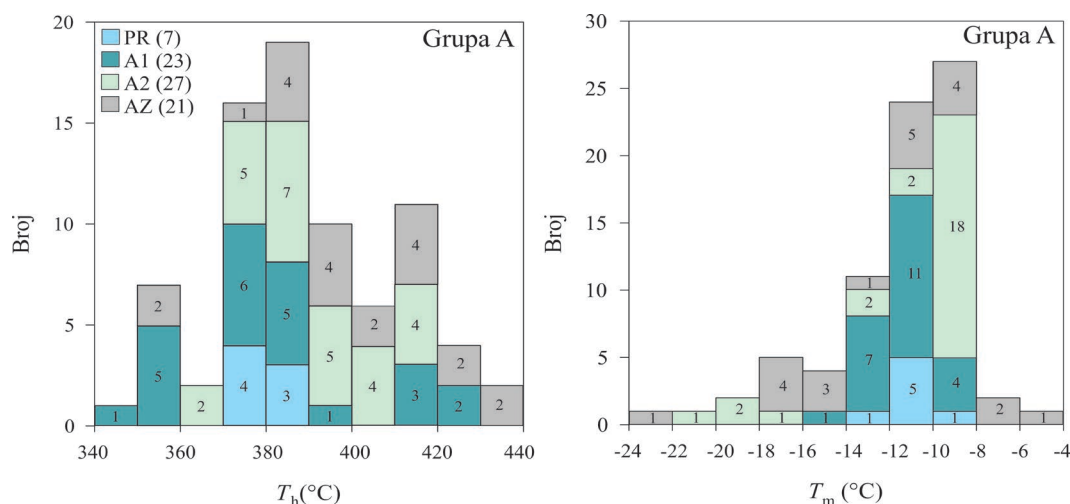


Slika 29. Fazne transformacije u fluidnim inkluzijama iz različitih grupa.

Grupa A

Temperature homogenizacije (T_h) fluidnih inkluzija grupe A pokazuju normalnu distribuciju u temperaturnom intervalu 349-432 °C (Sl. 30). Najveći broj merenja je u rasponu 380-390 °C, a prosečna temperatura je 388 °C. Temperature više od proseka za ovu grupu izmerene su u uzorcima AZ (399 °C) i A2 (391 °C), dok su fluidne inkluzije ove grupe u uzorcima PR (377 °C) i A1 (379 °C) homogenizovale pri nižim temperaturama od prosečne.

Vrednosti temperatura topljenja leda (T_m) su između -8 i -10 °C u asimetričnoj raspodeli u rasponu od -6 do -22,8 °C (Sl. 30). Raspodela saliniteta fluidne faze je asimetrična sa velikim rasponom od 9,21 do 24,21 mas% NaCl, i medijalnom vrednošću između 12 i 16 mas% NaCl. Prosečna vrednost saliniteta ove grupe je 15,32 mas% NaCl. Gustina tečnih inkluzija grupe A najčešće je između 0,74 i 0,78 g/cm³ sa prosečnom vrednošću od 0,74 g/cm³. Izračunati pritisak homogenizacije fluidnih inkluzija je najčešće od 20 do 22 MPa.

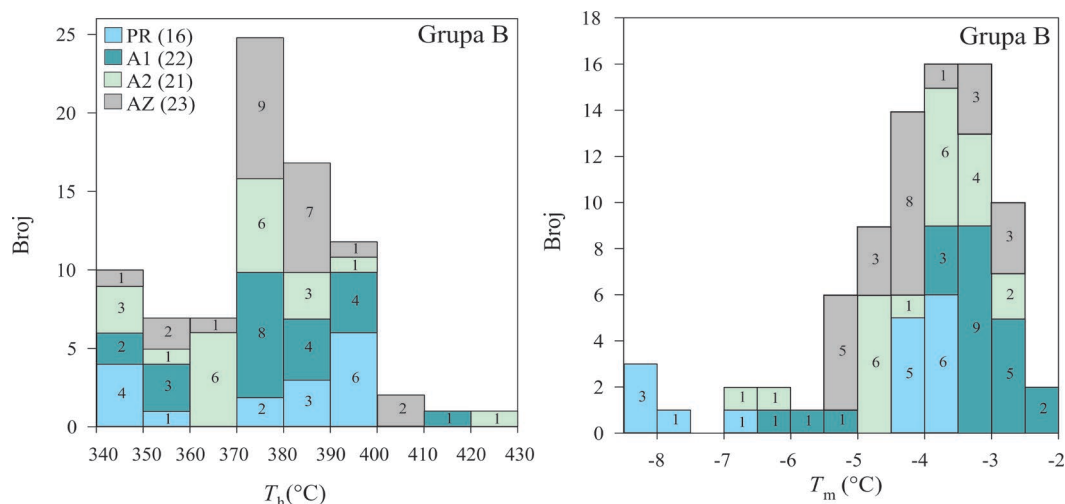


Slika 30. Vrednosti temperature homogenizacije (T_h) i temperature topljenja leda (T_m) u grupi A.

Grupa B

Vrednosti temperature homogenizacije (T_h) i topljenja leda (T_m) inkluzija iz grupe B su normalno distribuirane (Sl. 31). Vrednosti T_h su u rasponu od 340-430 °C, sa najčešće izmerenim temperaturama u rasponu 370-380 °C i bez značajnih razlika po uzorku. Raspon T_m je od -2 do -10 °C, pri čemu su najčešće merene temperature od -3 do 4 °C.

Izmerene vrednosti T_m odgovaraju salinitetu fluidnih inkluzija ove grupe od 3 do 12 mas% NaCl a prosečna vrednost saliniteta je 6,7 mas% NaCl. Izračunata gustina fluidnih inkluzija je najčešće od 0,62 do 0,64 g/cm³, a prosečna vrednost je 0,64 g/cm³. Pritisak homogenizacije je najčešće od 20 do 24 MPa.



Slika 31. Vrednosti temperature homogenizacije (T_h) i temperature rastvaranja leda (T_m) u grupi B.

Grupa C

Mala gustina gasovite faze fluidnih inkluzija grupe C ograničila je primenu mikrotermometrijskih merenja. Fazne promene koje odgovaraju T_h ili rastvaranju CO₂ nisu primećene prilikom postupka analize (Sl. 29). Moguće je bilo odrediti vrednosti T_m zamrznute vodene faze u ovim inkluzijama, koja odgovara temperaturama od -1 do -4 °C, odnosno izračunatom salinitetu fluidnih inkluzija od 1 do 6 mas% NaCl.

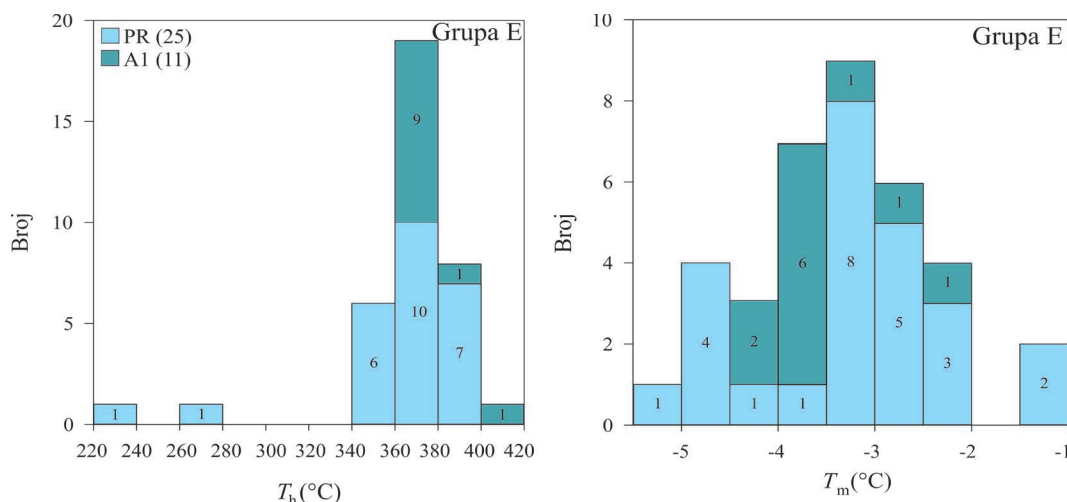
Grupa D

U grupu D su svrstane potpuno tečne inkluzije i/ili inkluzije sa gasnom fazom male zapremine. Mikrotermometrija je mogla da se primeni samo kod fluidnih inkluzija sa gasovitom fazom. Odsustvo mehurića gasovite faze može predstavljati metastabilno stanje fluida koji je zarobljen u ovoj grupi. Temperature homogenizacije (T_h) su značajno niže u poređenju sa izmerenim vrednostima drugih grupa i kreću se od 148 do 245 °C i sa prosečnom vrednošću od 179 °C. Temperatura topljenja leda (T_m) je u rasponu od -0,7 do -4,9 °C što odgovara vrednostima saliniteta između 1,2 i 7,7 mas% NaCl.

Grupa E

Fluidne inkluzije grupe E u prelaznoj zoni homogenizuju (T_h) u širokom temperaturnom rasponu od 235-401 °C, sa najčešćim vrednostima od 360 °C do 380 °C (Sl. 32). U uzorku A1, prosečna temperatura homogenizacije je viša (375 °C) u poređenju sa uzorkom PR (361 °C). Vrednosti T_m su u rasponu od -1 do -6 °C, što odgovara rastvoru sa koncentracijom 2-8 mas% NaCl (Sl. 32). Dve grupe podataka T_h i T_m pri nižim vrednostima mogu ukazivati na mešanje fluida ove grupe sa fluidom iz grupe D. Gustina fluidnih inkluzija

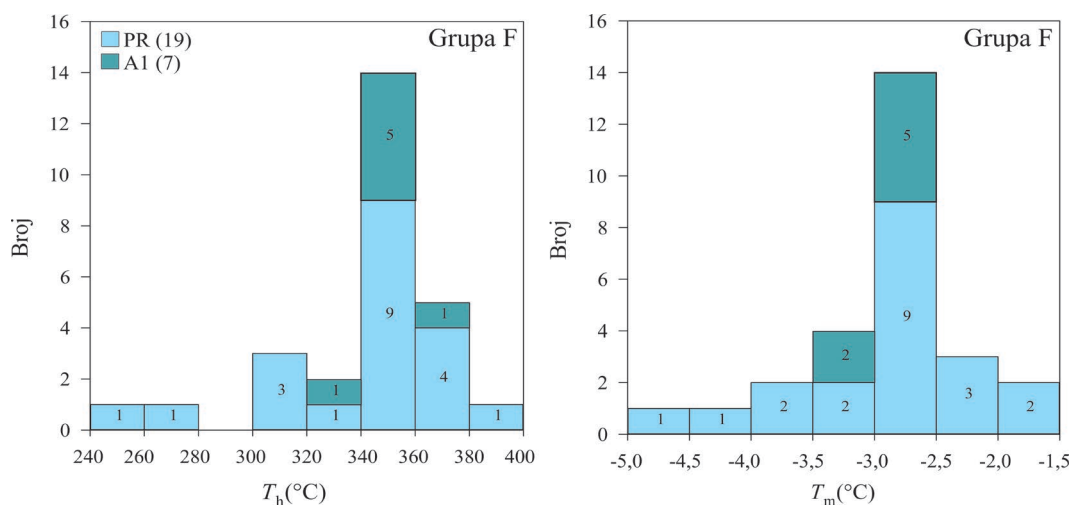
ove grupe je najčešće 0,60-0,65 g/cm³ a raspon gustine je 0,57-0,83 g/cm³. Pritisak homogenizacije je od 20 do 25 MPa.



Slika 32. Vrednosti temperature homogenizacije (T_h) i temperature rastvaranja leda (T_m) u grupi E.

Grupa F

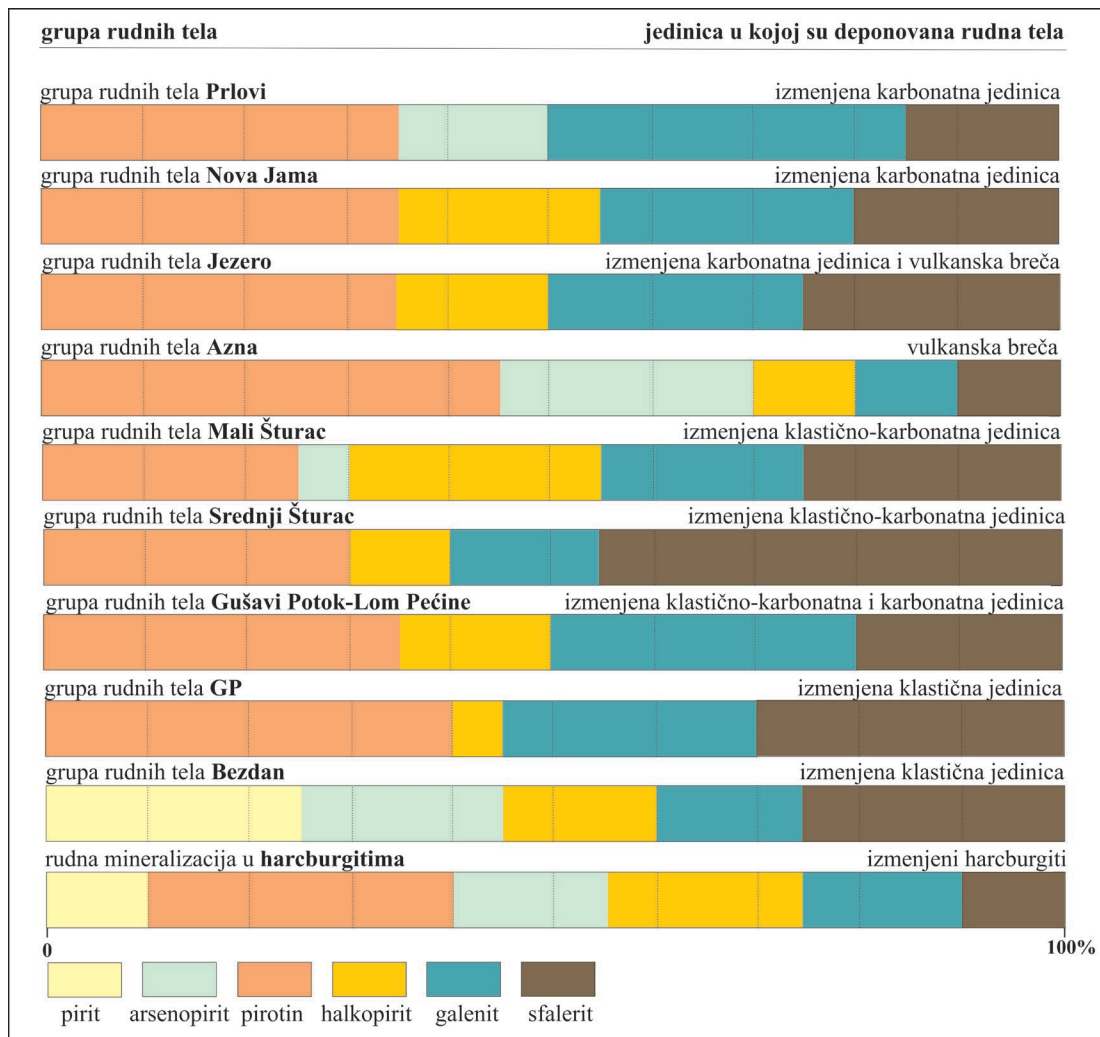
Fluidne inkluzije grupe F iz obodne zone rasta kristala kvarca, homogenizuju (T_h) u temperaturnom rasponu od 259 do 385 °C, pri čemu je najveći broj u temperaturnom intervalu 340-360 °C (Sl. 33). Vrednost T_h u uzorku A1 od 349 °C je neznatno viša od uzorka PR od 337 °C. T_m je u rasponu od -2 do -3 °C, što odgovara salinitetu od 4-5 mas% NaCl (Sl. 33). Gustina fluidnih inkluzija je najčešće od 0,65 - 0,70 g/cm³. Pritisak homogenizacije je najčešće 15 MPa.



Slika 33. Vrednosti temperature homogenizacije (T_h) i temperature rastvaranja leda (T_m) u grupi F.

5.3. Mineraloška i paragenetska ispitivanja sulfidnih minerala

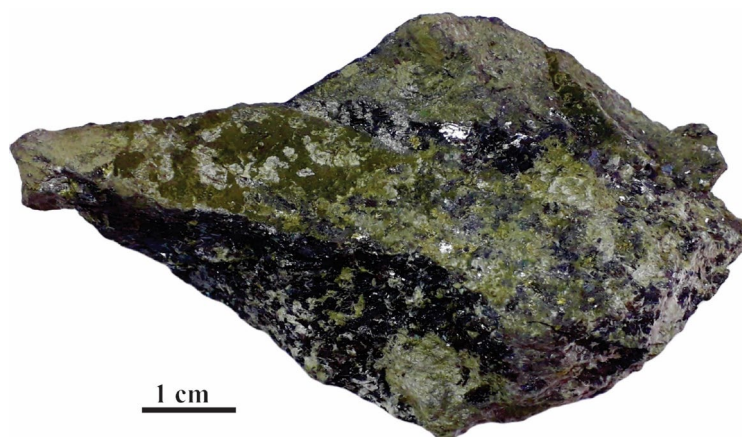
Prema zastupljenosti, sulfidni minerali u rudnoj mineralizaciji iz ležišta Rudnik mogu se klasifikovati u tri osnovne kategorije: glavne, sporedne i retke minerale. Glavni minerali čine više od 1% zapremine stene ili preko 10% u sulfidnom agregatu, i često su makroskopski vidljivi ili pod binokularnom lupom. Sporedni minerali pojavljuju se povremeno u uzorcima, obično u mikroskopskoj veličini zrna, dok su retki minerali prisutni samo u nekoliko zrna. Procenat prisustva glavnih minerala u uzorcima iz različitih rudnih tela procenjen je na osnovu makroskopskog i mikroskopskog pregleda (Sl. 34).



Slika 34. Zastupljenost glavnih sulfidnih minerala u ispitivanim grupama rudnih tela ležišta Rudnik.

Grupa rudnih tela Prlovi – Rudna mineralizacija u hidrotermalno izmenjenoj karbonatnoj jedinici

Rudna mineralizacija iz rudnih tela ove grupe je većinski deponovana u epidot-coisitskom skarnu ili krečnjacima manjeg stepena hidrotermalne izmene. Najčešće je prisutna masivna rudna tekstura, koja postepeno prelazi u impregnacionu. Polimineralni agregat pirocina, galenita i sfalerita izgrađuje >60 vol% sulfidne mineralizacije (Sl. 34, 35).



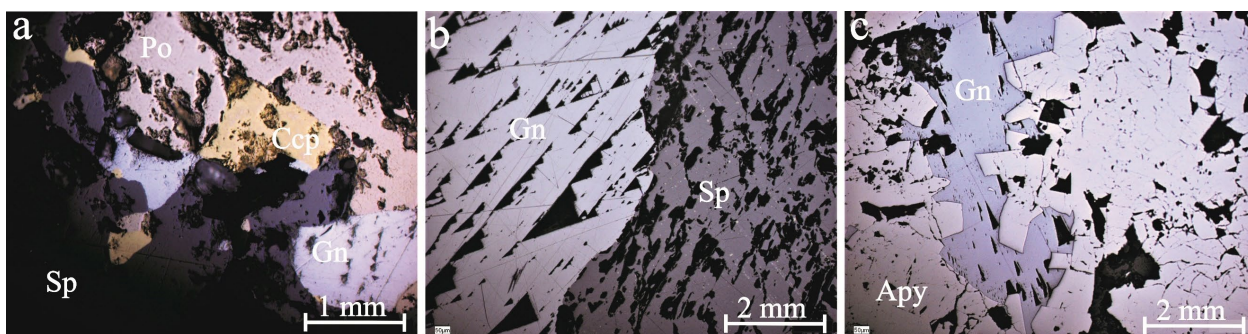
Slika 35. Rudna mineralizacija u epidot-coisitskom skarnu iz grupe rudnih tela Prlovi.

Pirotin je najzastupljeniji sulfid srednjezrnog polimineralnog agregata (najčešće oko 40 vol%). Često formira i monomineralni krupnozrni agregat koji sporadično prorasta sa galenitom i sfaleritom (npr. uzorak P6/3, Sl. 36a). Kada je njegovo prisustvo podređeno, formira anhedralna zrna veličine do 0,2 mm koja prorastaju sa sfaleritom i cementuju zrna arsenopirita (npr. uzorak P6/0).

Galenit i sfalerit su intenzivno zastupljeni (zajedno 40-50% rudne mineralizacije) pri čemu je značajnije prisustvo galenita u odnosu na sfalerit (Sl. 36b). Galenit se nalazi u vidu masivnog monomineralnog i/ili polimineralnog agregata kada prorasta sa sfaleritom i pirotinom. Retko se pojavljivanje u vidu subheudralnih izolovanih zrna veličine do 0,1 mm. Sfalerit, osim u polimineralnom agregatu, gradi sopstveni monomineralni nepravilni agregat (npr. uzorak P6/0) i retko pojedinačna anhedralna zrna do 1 mm (uzorak P6/3). U sfaleritu duž cepljivosti su prisutna izdvajanja halkopirita (uzorak P6/0).

Halkopirit je relativno redak (<5 vol%) i osim izdvajanja u sfaleritu, formira anhedralna zrna (~100 μm) na obodima zrna sfalerita u kontaktu sa pirotinskim agregatom (uzorak P6/3) (Sl. 36a).

Arsenopirit je značajnije zastupljen u uzorku i rudnom telu P6/0 (do 40 vol%) dok je u ostalim uzorcima podređen. Formira masivne agregate koji po obodnim delovima pokazuju euhedralne forme kristala (Sl. 36c). Ređe formira pojedinačna, subheudralna zrna (dužine do 2 mm), ispucala i cementovana najčešće sfaleritom, ređe pirotinom i galenitom. Takođe nalazi se u obliku inkluzija (dužine ~30 μm) (npr. uzorak P6/3) u galenitu, ređe pirotinu. Karakteristično je pojavljivanje paralelnih traka arsenopirita koje po obodnim delovima pokazuju subheudralne forme kristala cementovane galenitom i pirotinom.



Slika 36. Karakteristični paragenetski odnosi sulfida u rudi iz grupe rudnih tela Prlovi (odbijena svetlost, //N): a) Prorastanje pirotina, sfalerita, galenita i halkopirita. b) Prorastanje galenita i sfalerita. c) Cementovanje arsenopirita sa galenitom. Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Apy – arsenopirit, Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Po – pirotin, Sp – sfalerit.

Grupa rudnih tela Nova Jama – Rudna mineralizacija u hidrotermalno izmenjenoj karbonatnoj jedinici

Rudna mineralizacija ove grupe rudnih tela je uglavnom masivnog tipa, makroskopski slična mineralizaciji iz grupe rudnih tela Prlovi (Sl. 37). Većinski je deponovana u epidotskim skarnovima.

Pirotin je skoro uvek najzastupljeniji mineral, sličnog inteziteta pojavljivanja u odnosu na rudna tela grupe Prlovi (30-40 vol%) (Sl. 34). Formira sopstveni srednji do krupnozrni agregat koji prorasta sa galenitom i sfaleritom u svim rudnim telima ove grupe (Sl. 38a). Zastupljenost galenita je značajna (20-40 vol%), u pojedinim rudnim telima i najveća (npr. rt. N0).



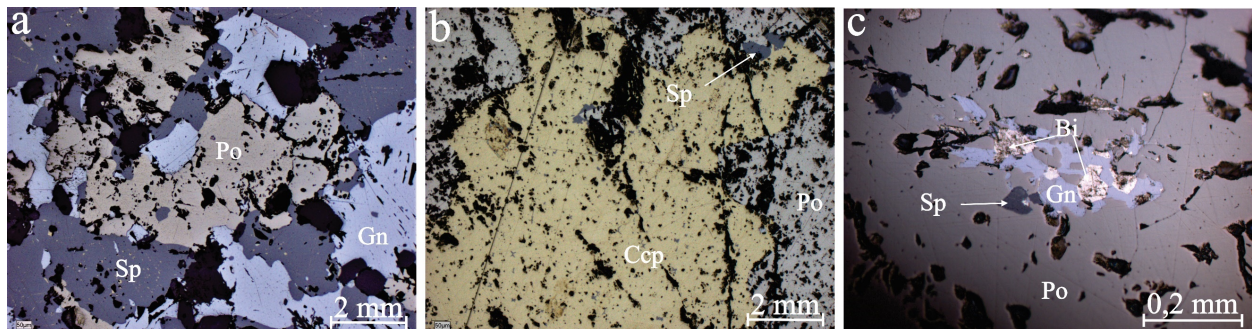
Slika 37. Masivna rudna mineralizacija pirofina, halkopirita i galenita iz grupe rudnih tela Nova Jama.

Galenit najčešće formira agregate pravilnih ivica koji prorastaju sa pirotinom i sfaleritom, stvarajući pomenuti polimineralni agregat. Takođe, nalazi se i u pojedinačnim euhedralnim formama (~50 µm) karakterističnim za ovaj mineral.

Sfalerit je manje zastupljen u polimineralnom agregatu (10-30 vol%) u odnosu na galenit i pirotin. Gradi nepravilne srasle agregate veličine do 2 mm. U sfaleritu su prisutna izdvajanja halkopirita. Sfalerit se nalazi i u halkopiritu u formi zvezdastih i drugih nepravilnih izdvajanja.

U galenitsko-sfaleritskim rudnim telima, halkopirit se pojavljuje kao sporedni mineral, obrazujući izdvajanja u sfaleritu. U pojedinim rudnim telima, njegovo prisustvo je najveće kada zajedno sa pirotinom formira krupnozrni agregat (npr. uzorak N1) (Sl. 38b).

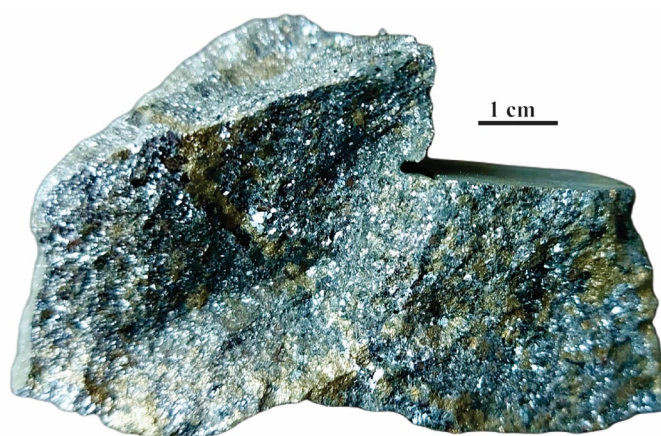
U ovom polimineralnom agregatu, relativno su česta zrna bizmutinita i samorodnog bizmuta (veličine 10-100 µm) koja asociraju sa galenitom. Njihova pojava sa galenitom karakteristična je samo kada galenit prorasta sa pirotinom (Sl. 38c).



Slika 38. Karakteristični paragenetski odnosi sulfida u rudi iz grupe rudnih tela Nova Jama (odbijena svetlost, //N): a) Prorastanje pirofina, sfalerita i galenita. b) Prorastanje halkopirita i pirofina. c) Pojava samorodnog bizmuta koji prorasta sa galenitom (Gn). Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Bi – samorodni bizmut, Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Po – pirotin, Sp – sfalerit.

Grupa rudnih tela Jezero i Mali Do – Rudna mineralizacija u hidrotermalno izmenjenoj karbonatnoj jedinici na kontaktu sa vulkanskom brečom

Ovu grupu rudnih tela odlikuje masivni, ređe impregnacioni tip rudne mineralizacije koja je deponovana na kontaktu dijatreme i okolne karbonatno izmenjene jedinice. Rudna mineralizacija je većinski izgrađena od sitno do srednjezrnog agregata pirofina, galenita, sfalerita i halkopirita (Sl. 39, 40a).



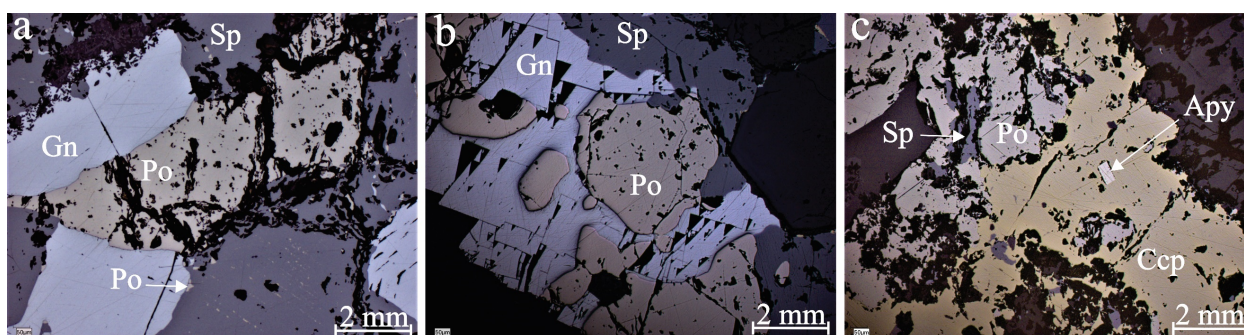
Slika 39. Masivna rudna mineralizacija galenita, pirotina, halkopirita i sfalerita iz grupe rudnih tela Jezero - Mali Do.

Pirotin je najčešće najzastupljeniji sulfidni mineral (do 60 vol%), ali sa značajnim varijacijama, a u pojedinim rudnim telima kada je njegovo prisustvo <10 vol% (Sl. 34). Gradi polimineralne agregate, lokalno koncentrisane monomineralne tabličaste agregate i pojedinačna anhedralna zrna (veličine ~50 µm) koja prorastaju ili su cementovana sfaleritom i galenitom (Sl. 40a, b).

Sfalerit i galenit su približno podjednako zastupljeni (~30 vol%) u polimineralnom agregatu, često gradeći galenitsko-sfaleritska rudna tela (npr. B i R1). Pored prisustva u polimineralnom agregatu, galenit se često nalazi u formi idiomorfnih zrna (veličine do 1 cm). Sfalerit je zastupljen u formi monomineralnog agregata, zvezdastih izdvajanja u halkopiritu i retkih anhedralnih zrna.

Zastupljenost halkopirita je značajno podređena u pomenutom polimineralnom agregatu (~5 vol%). Najčešće se nalazi u formi izdvajanja u sfaleritu, u vidu prorastanja sa pirotinom i retko obrazujući pojedinačna anhedralna zrna (do 2 mm). Zajedno sa pirotinom (~80 vol%), formira krupnozrni polimineralni agregat (uz smanjeno prisustvo galenita i sfalerita), koji većinski izgrađuje pojedina bakronosna rudna tela (npr. EF) (Sl. 40c).

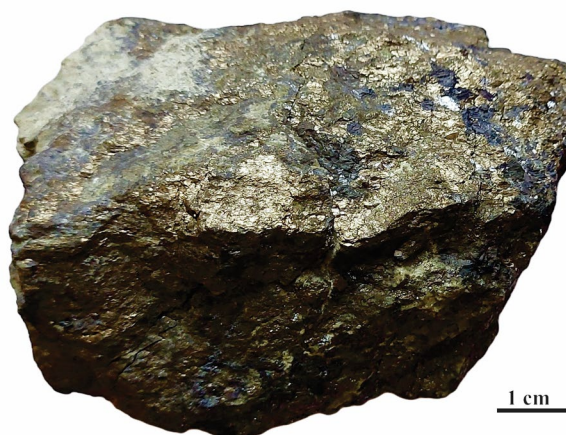
U pojedinim rudnim telima, konstatovano je i prisustvo pojedinačnih zrna arsenopirita, euhedralnih oblika cementovana pirotinom i halkopiritom (Sl. 40c).



Slika 40. Karakteristični paragenetski odnosi sulfida u rudi iz grupe rudnih tela Jezero-Mali Do (odbijena svetlost, //N): a) Prorastanje pirotina, sfalerita i galenita. b) Cementovanje pirotina sa galenitom i sfaleritom. c) Prorastanje pirotina, halkopirita i sfalerita; halkopirit cementuje zrno arsenopirita. Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Apy – arsenopirit, Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Po – pirotin, Sp – sfalerit.

Grupa rudnih tela Gušavi potok – Rudna mineralizacija u hidrotermalno izmenjenoj karbonatnoj jedinici na kontaktu sa vulkanskom brečom

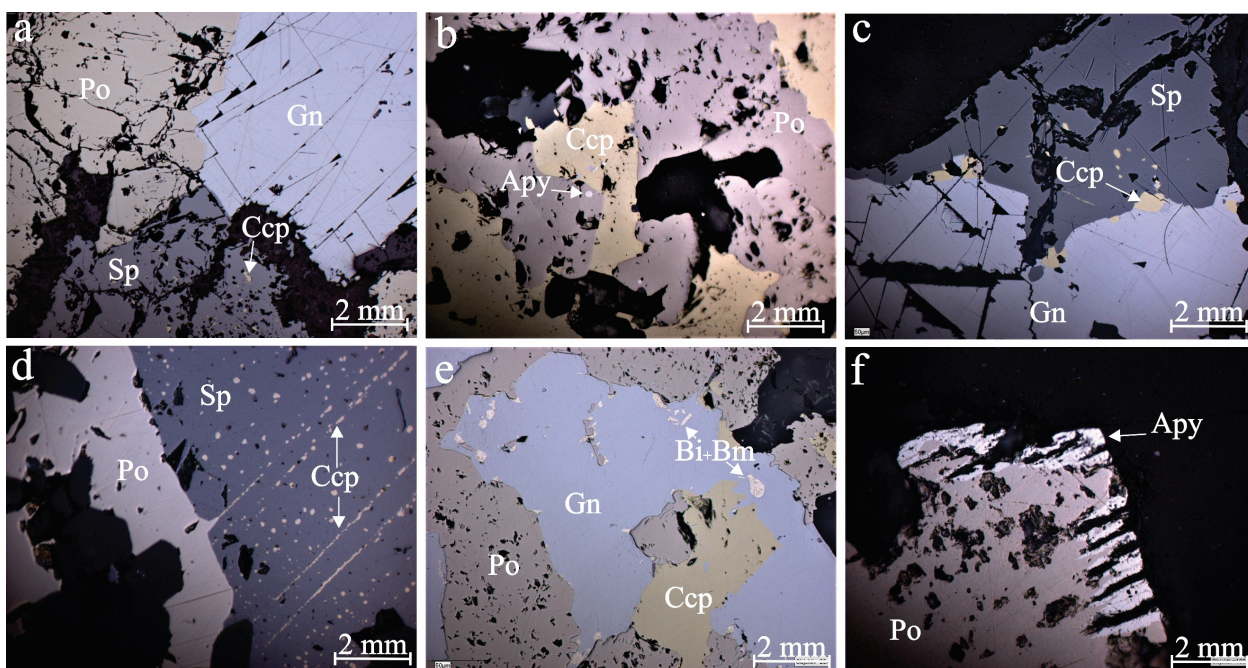
U vulkanskoj breči dijatreme Gušavog potoka i njenoj neposrednoj blizini, lokalizovana su rudna tela masivnog tipa mineralizacije, sa različitom zastupljenosti pirofena, galenita, sfalerita i halkopirita (Sl. 34, 42a-c). Sulfidna mineralizacija je deponovana u breči, skarnovima i metaklastitima. Najčešće je prisutan krupnozrni agregat galenita, sfalerita i pirofena (Sl. 42a).



Slika 41. Masivna rudna mineralizacija halkopirita, galenita i sfalerita iz grupe rudnih tela Gušavi potok.

Sfalerit i galenit su zbirno zastupljeniji u odnosu na pirofen (50-80 vol%). Sfalerit formira krupnozrni agregat sa čestim izdvajanjima halkopirita duž pravaca cepljivosti i izdvajanjima sferoidnih oblika (Sl. 42d). Galenit je prisutan u izolovanim zrnima (dužine ~100 μm) i u polimineralnom agregatu, sa čestim izdvajanjima samorodnog bizmuta i bizmutinita (Sl. 42e).

Halkopirit se nalazi u vidu pojedinačnih zrna u polimineralnom agregatu, izdvajanja u sfaleritu i zrna malih dimenzija na obodima galenita i sfalerita (Sl. 42b-d). Arsenopirit je redak i najčešće se nalazi na obodima zrna pirofena (Sl. 42f).

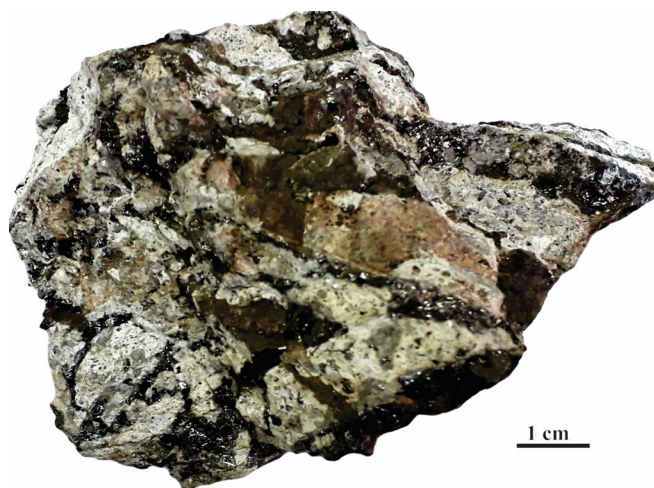


Slika 42. Karakteristični paragenetski odnosi sulfida u rudi iz grupe rudnih tela Gušavi Potok (odbijena svetlost, //N): a) Prorastanje pirofena, sfalerita i galenita; u sfaleritu izdvajanja halkopirita. b) Prorastanje pirofena i halkopirita; pirofen cementuje zrno arsenopirita. c) Prorastanje galenita, sfalerita i halkopirita. d) Prorastanje

pirotina i sfalerita; u sfaleritu izdvajanja halkopirita. e) Prorastanje galenita, halkopirita i pirotina; u galenitu izdvajanja samorodnog bizmuta i bizmutinita. f) Pojava arsenopirita na obodu zrna pirotina. Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Apy – arsenopirit, Bi – samorodni bizmut, Bm – bizmutinit, Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Po – pirotin, Sp – sfalerit.

Grupa rudnih tela Azna – Rudna mineralizacija u vulkanskoj breči

Masivna rudna mineralizacija je deponovana u skarniziranom karbonatnom cementu breče, retko i u prostoru fragmenata u žiličastim i impregnacionim teksturama. Prisutan je i štokverkno-impregnacioni tip mineralizacije u izlomljenim kvarclatitskim dajkovima (Sl. 43). Najzastupljeniji su pirotin i arsenopirit, koji zajedno čine 50-80 vol% sulfidne mineralizacije (Sl. 34).



Slika 43. Mineralizacija arsenopirita i pirotina između fragmenata kvarclatita iz grupe rudnih tela Azna.

Pirotin formira monomineralni krupnozrni ili polimineralni agregat sa galenitom, halkopiritom i, u manjoj meri, sfaleritom (Sl. 44a, b, e).

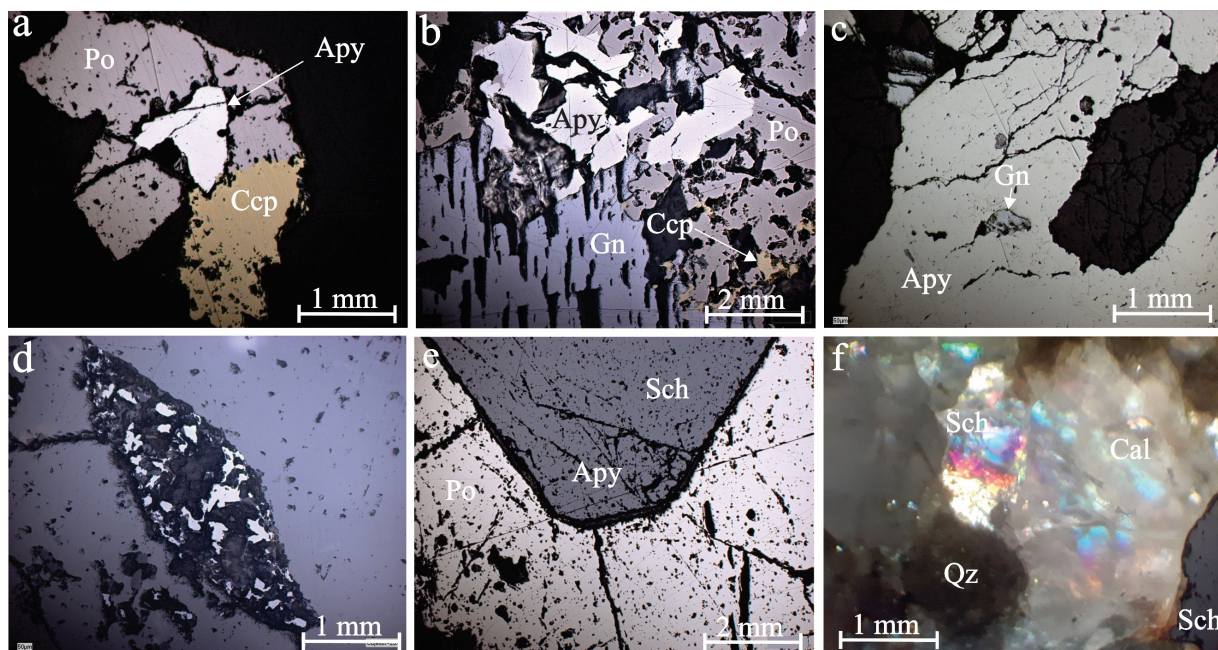
Zastupljenost arsenopirita je najveća u mineralizaciji deponovanoj u prostorima izlomljenog kvarclatitiskog dajka (do 80 vol% u rudnom telu Z), dok je njegovo prisustvo manje u vulkanskoj breči (10-30 vol%). Monomineralni agregat arsenopirita zapunjava prostore pukotina kvarclatitiskoj masi, pri čemu na obodu zrna često pokazujući euhedralne oblike kristala. Arsenopirit u cementu breče se nalazi u obliku pojedinačnih ili međusobno sraslih euhedralnih zrna (Sl. 44c), koja su cementovana agregatom pirotina, ređe polimineralnim sulfidnim agregatom. Nalazi se i duž pukotina u prostoru šelita u obliku izduženih prikatstih oblika zrna (Sl. 44d).

Intenzitet pojavljivanja galenita je ujednačen (10-20 vol%) i, osim u polimineralnom agregatu, najčešće se nalazi u pojedinačnim zrnima subheudralnih oblika različitih veličina (Sl. 44b).

Prisustvo halkopirita uglavnom varira u polimineralnom agregatu, ali je u pojedinim rudnim telima značajnije zastupljen kada formira monomineralni agregat (rudno telo Azna), u suprotnom gradi pojedinačna zrna anhedralnih oblika (dužine do 50 μm , Sl. 44).

Zastupljenost sfalerita je podređena u odnosu na sve sulfide. Najčešće je u zvezdastim izdvajanjima u halkopiritu (dužine 50-100 μm). Retko gradi pojedinačna zrna dužine do 1 mm.

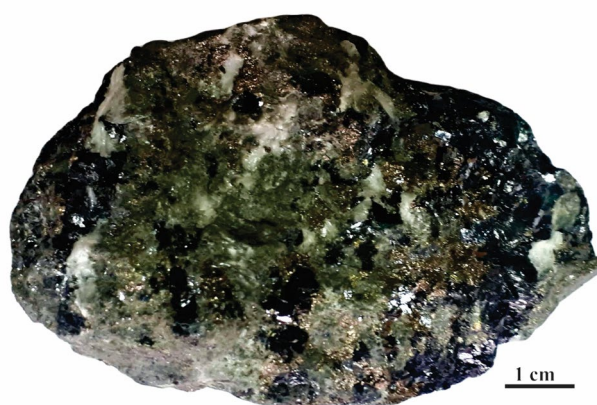
Šelit je prisutan u formi pravilnih, kopljastih pojedinačnih zrna dužine od par mm koja se nalaze cementovana polimineralnim agregatom i u vidu dispergovanih pojedinačnih zrna u kvarclatitskoj masi kada blisko asocira sa kvarcom i kalcitom (Sl. 44e, f).



Slika 44. Karakteristični paragenetski odnosi sulfida i drugih minerala u rudnim telima Azna (odbijena svetlost, //N): a) Zrno arsenopirita cementovano sa sfaleritom i galenitom. b) Fragmenti zrna arsenopirita cementovani pirotinom i galenitom; pirotin prorasta sa halkopiritom. c) Masivan ispucao arsenopirit sa zrnom galenita koji cementuje pukotinu. d) Zrno arsenopirita u pukotini unutar zrna šelita. e) Deo zrna šelita cementovan pirotinom. f) Kalcit, šelit i kvarc u asocijaciji. Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Apy – arsenopirit, Cal – kalcit, Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Po – pirotin, Qz – kvarc, Sp – sfalerit, Sch – šelit.

Grupa rudnih tela Mali Šturac – Rudna mineralizacija u hidrotermalno izmenjenoj klastično-karbonatnoj jedinici

Rudnu mineralizaciju iz ove grupe rudnih tela većinski izgrađuje polimineralni krupnozrni agregat sfalerita i galenita (npr. rudno telo S9, Sl. 34, 45); u pojedinim rudnim telima je uočeno i većinsko prisustvo agregata pirotina i halkopirita (rudno telo S6).



Slika 45. Masivna rudna mineralizacija galenita, sfalerita i halkopirita iz grupe rudnih tela Mali Šturac.

Sfalerit je najzastupljeniji u polimineralnom agregatu (40 vol%), kada prorasta sa galenitom, halkopiritom i pirotinom (Sl. 46a-c). U halkopiritu, sfalerit formira zvezdasta i lamelarna izdvajanja (veličine ~50 µm).

Galenit je značajnije zastupljen u polimineralnom agregatu samo sa sfaleritom (30-40 vol%), u odnosu na prisustvo u agregatu halkopirita i pirotina (~10 vol%). U sfaleritsko-galenitskoj rudi, galenit gradi krupna (dužine ~1 cm) euhedralna zrna koja skoro uvek

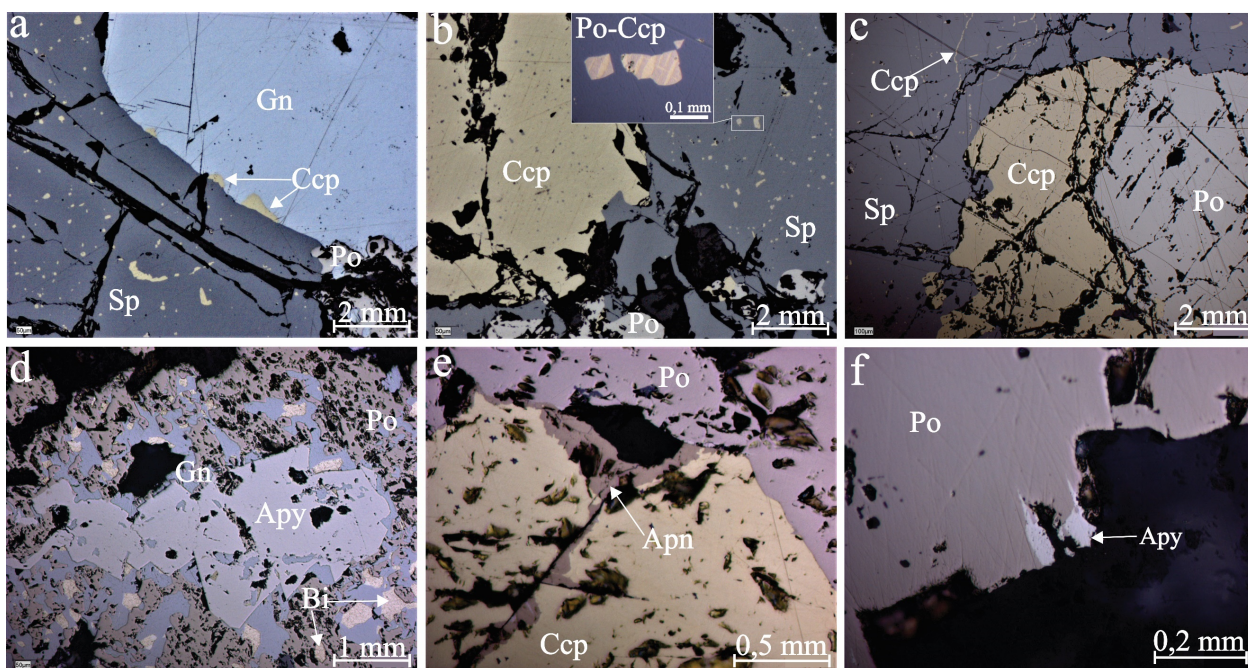
prorastaju sa sfaleritom (Sl. 46a). U halkopiritsko-pirotinskom agregatu se nalazi u trakama i mlazevima ispunjavajući prostore u pirotinu (Sl. 46d).

Pirotin se nalazi u nepravilnim agregatima i pojedinačnim krupnim zrnima (veličine par cm) koja međusobno prorastaju (Sl. 46e-f).

Arsenopirit je i u obliku zrna euhedralnog oblika (veličine ~100 μm) (Sl. 46). Zrna su neravnomerno raspoređena, ispucala i cementovana halkopiritom, sfaleritom, galenitom i pirotinom.

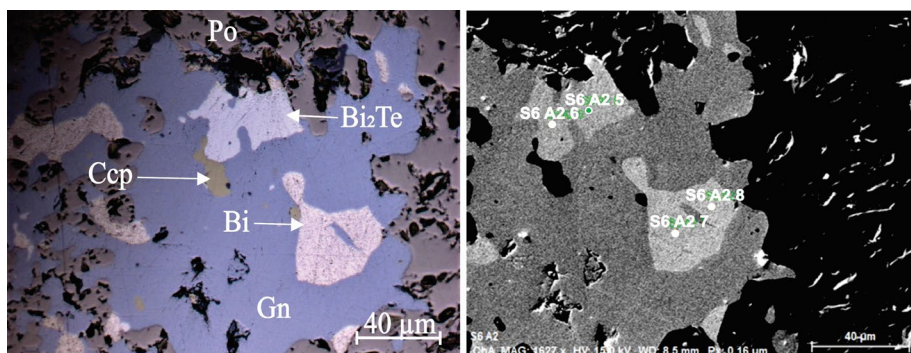
U poliminerálnom agregatu halkopirita i pirotina, na obodima zrna halkopirita i kontaktu sa pirotinom prisutna su nepravilna izdvajanja argentopentlandita (Sl. 46e). Na obodima zrna pirotina prisutan arsenopirit, koji trakasto zalazi od oboda ka unutrašnjosti pirotina (Sl. 46f).

Halkopirit je manje zastupljen u sfaleritsko-galenitskom poliminerálnom agregatu (~10 vol%). Nalazi se u obliku pojedinačnih anhedralnih zrna (dužine ~50 μm), koja prorastaju sa navedenim poliminerálnim agregatom (Sl. 46a-c, e). Takođe formira izdvajanja duž prostora cepljivosti sfalerita, u dužini od nekoliko μm.



Slika 46. Karakteristični paragenetski odnosi sulfida u grupi rudnih tela Mali Šturac (odbijena svetlost, //N): a) Prorastanje galenita, sfalerita, halkopirita i pirotina; u sfaleritu izdvajanja halkopirita. b) Prorastanje halkopirita, sfalerita i pirotina. c) Prorastanje sfalerita, halkopirita i pirotina; u sfaleritu izdvajanja halkopirita. d) Arsenopirit cementovan pirotinom i galenitom; galenit prorasta sa samorodnim bizmutom (Bi). e) Prorastanje zrna halkopirita, pirotina i argentopentlandita. f) Arsenopirit na obodu pirotina. Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Apn –argentopentlandit, Apy – arsenopirit, Bi – samorodni bizmut, Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Po – pirotin, Sp – sfalerit.

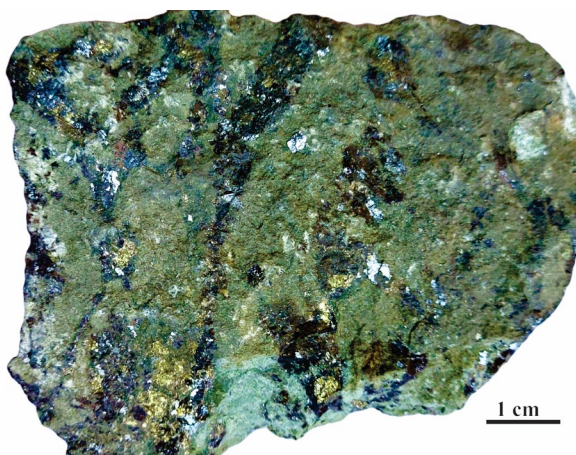
U galenitu se nalaze izdvajanja samorodnog bizmuta, srebra i Bi₂Te faze. Samorodni bizmut gradi anhedralna zrna različitih veličina (10-30 μm) nepravilno distribuiran au galenitu (Sl. 46d, 47). Na površini zrna je često primetna površinska alteracija (bizmita ili bizmutita), koja ga boji u žuto. Faza Bi₂Te uglavnom formira zrna, ređe tabličaste agregate koji su u vezi sa samorodnim bizmutom (Sl. 46d, 47). Retko se nalazi u formi lamelarnih izdvajanja u bizmutu. Determinacija bizmuta, srebra, Bi₂Te faze, i drugih redih minerala potvrđena je i SEM-EDS metodom (Prilog 3.).



Slika 47. Pirotin, galenit, bizmut, Bi₂Te faza, i halkopirit iz uzorka S6 iz rudnog tela S6 (slika a - odbijena svetlost, //N; slika b - BSE slika sa oznakama analiza). Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Bi – samorodni bizmut, Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Po – pirotin.

Grupa rudnih tela Srednji Šturac – Rudna mineralizacija u hidrotermalno izmenjenoj klastično-karbonatnoj jedinici

Tekstura polimetalne rude iz rudnih tela ove grupe je masivna, trakasta i štokverkno-impregnaciona, deponovana u karbonatnim članovima hidrotermalno izmenjenih metaklastita.



Slika 48. Rudna mineralizacija trakaste tekture, galenita, sfalerita i halkopirita iz grupe rudnih tela Srednji Šturac.

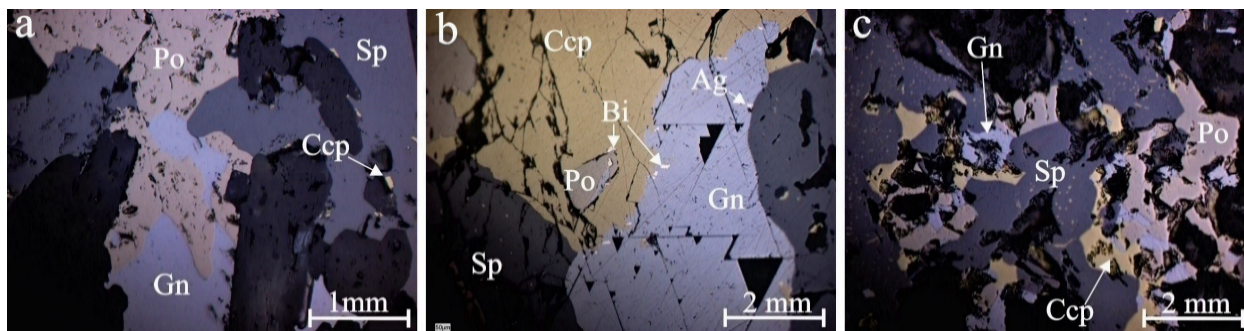
Sfalerit je najzastupljeniji (40-60 vol%) u polimineralnom agregatu sa pirotinom, galenitom i halkopiritom (Sl. 34, 49a). Nalazi se u formi anhedralnih zrna koja međusobno srastaju i grade krupnozrni agregat. U sfaleritu su prisutna brojna izdvajanja halkopirita.

Pirotin je intenzivno zastupljen, ali sa značajnim razlikama u intenzitetu (10-50 vol%). Najčešće je u formi masivnog, odnosno tabličastog agregata koji prorasta sa sfaleritom, galenitom i halkopiritom. U pojedinim rudnim telima deo pirotina zamenjuje najčešće sfalerit, retko galenit po obodu zrna.

Galenit je manje zastupljen u polimineralnom agregatu (10-20 vol%) u odnosu na sfalerit i pirotin. Nalazi se u agregatima koji međusobno prorastaju i često pokazuju pravilne ivice u kontaktu sa drugim mineralima. Uočen je i u vidu pojedinačnih subhedralnih do euhedralnih zrna različite veličine (0,5-10 mm). U galenitu su prisutna fina kapljičasta izdvajanja samorodnog bizmuta nepravilnih oblika i srebra veličine 5-10 μm (Sl. 49b).

Halkopirit je najmanje zastupljen u polimineralnom agregatu (5-25 vol%) (Sl. 49c). Formira izdvajanja u sfaleritu, duž cepljivosti i formira anhedralna zrna koja srastaju sa

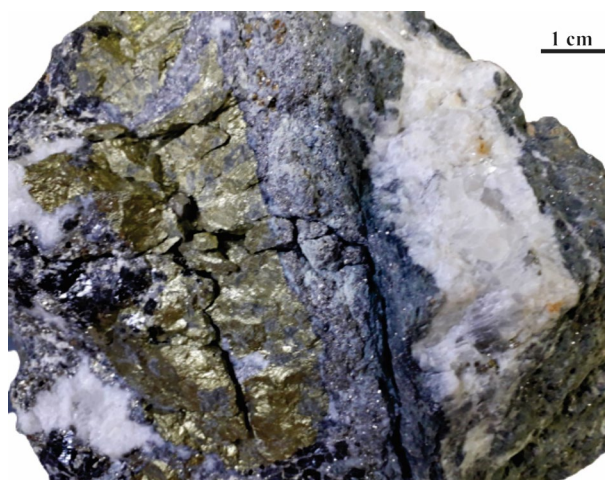
polimineralnim agregatom. Zrna su najčeće dužine do 100 μm na kontaktima sfalerita i pirofina, sa čestim tačkastim i zvezdastim izdvajanjima sfalerita.



Slika 49. Karakteristični paragenetski odnosi sulfida u grupi rudnih tela Srednji Šturac (odbijena svetlost, //N): a) Mineralni agregat pirofina, sfalerita i galenita; u sfaleritu izdvajanja halkopirita. b) Prorastanje halkopirita, galenita, sfalerita i pirofina; u galenitu kapljičasta izdvajanja bizmuta i srebra. c) Prorastanje sfalerita, pirofina, galenita i halkopirita. Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Ag – samorodno srebro, Bi – samorodni bizmut, Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Po – pirofin, Sp – sfalerit.

Grupa rudnih tela Bezdan – Rudna mineralizacija u hidrotermalno izmenjenoj klastičnoj jedinici

Rudna mineralizacija ove grupe predstavljena je kvarcno-sulfidnim žicama. Rudne žice su izgrađene od sfalerita, pirofina, galenita, halkopirita, arsenopirita i pirita (Sl. 34, 50). Prema zastupljenosti pojedinih mineralnih faza razlikuju se sfalerit-galenitske, pirofin-sfaleritske i pirit-arsenopiritske rudne žice. Rudne žice pokazuju zonarnost sulfidnih minerala. Obod rudnih žica je od pirita i arsenopirita, zatim pirofina i sfalerita, dok su centralni delovi rudne žice od halkopirita i galenita.



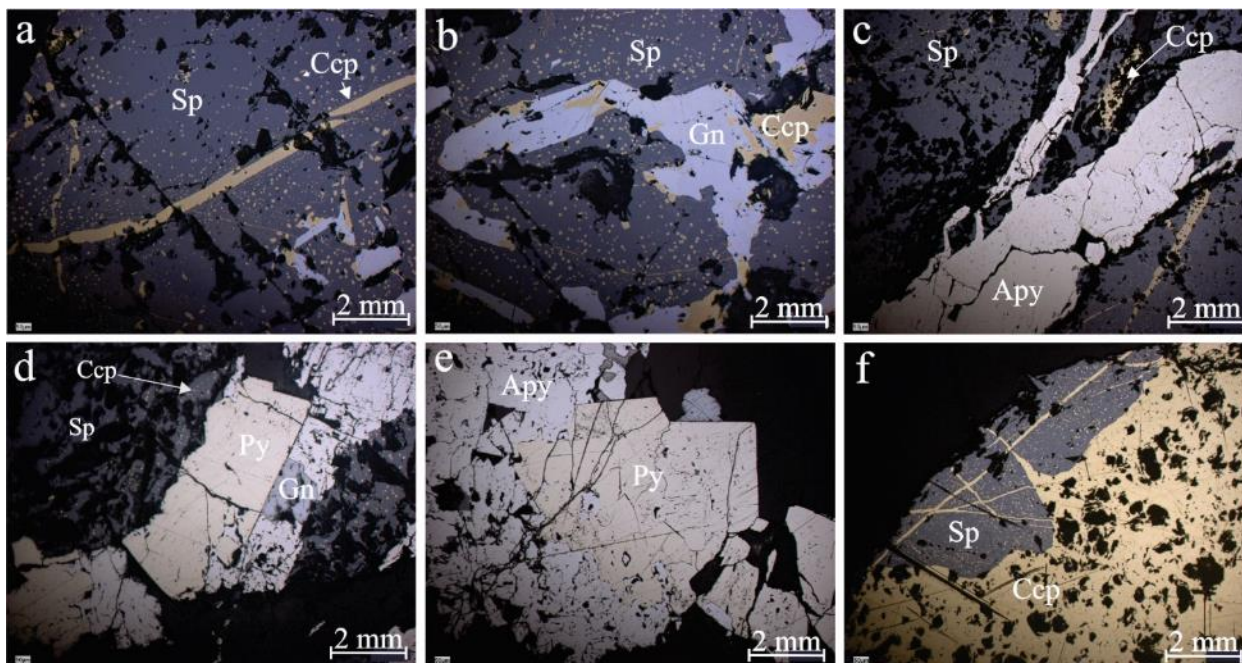
Slika 50. Rudna žica iz grupe rudnih tela Bezda sa arsenopiritom, halkopiritom, galenitom, piritom, i sfaleritom, cementovana kalcitom.

Sfalerit je najprisutniji mineral u obliku srednjezrnog agregata koji prorasta sa halkopiritom i galenitom, a cementuje arsenopirit (Sl. 51c, d). Takođe se nalazi i u halkopiritu u obliku brojnih tačkastih, ređe zvezdastih izdvajanja.

Zastupljenost galenita je manja u odnosu na sfalerit i približna intezitetu pojavljivanja halkopirita. U polimineralnom agregatu galenit prorasta sa sfaleritom i halkopiritom, često formirajući lokalna nagomilanja u okviru navedenog agregata, a uočen je i u obliku anhedralnih zrna (veliĉine $\sim 100 \mu\text{m}$) (Sl. 51b).

Zastupljenost halkopirita varira u rudnim žicama. Najčešće je u polimineralnom agregatu i, ređe, samostalnih anhedralnih zrna. Nalazi se u lamelama od par mm koje presecaju zrna sfalerita i brojnim tačkastim izdvajanjima (Sl. 51a i f).

U piritско-arsenopiritским žicama pirit i arsenopirit grade agregat koji je cementovan polimineralnim agregatom halkopirita, sfalerita i galenita. Pirit je u formi euhedralnih zrna i agregata koji češljasto prorasta sa arsenopiritom (Sl. 51e). Arsenopirit takođe formira mineralni agregat i euhedralna zrna različitih veličina koja su cementovana polimineralnim agregatom halkopirita, sfalerita i galenita.



Slika 51. Karakteristični paragenetski odnosi sulfida u rudnim žicama Bezdán (odbijena svetlost, //N): a) Sfalerit cementuje halkopirit u obliku lamele; u sfaleritu izdvajanja halkopirita. b) Srastanje sfalerita, galenita i halkopirita. c) Arsenopirit cementovan sfaleritom u kom su prisutna izdvajanja halkopirita. d) Pirit i arsenopirit cementovani galenitom i sfaleritom. e) Euhedralna zrna pirita koja prorastaju sa arsenopiritom. f) Prorastanje halkopirita i sfalerita sa izdvajanjima halkopirita u sfaleritu. Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Apy – arsenopirit, Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Po – pirotin, Py – pirit, Sp – sfalerit.

Rudno telo GP – Rudna mineralizacija u hidrotermalno izmenjenoj klastičnoj jedinici

Polimetalna rudna mineralizacija je deponovana u vidu impregnaciono-masivnog tipa u skarnizovanim gruboklastitima. Pirotin je najzastupljeniji, galenit i sfalerit su približno podjednako zastupljeni dok je prisustvo halkopirita podređeno (Sl. 34).

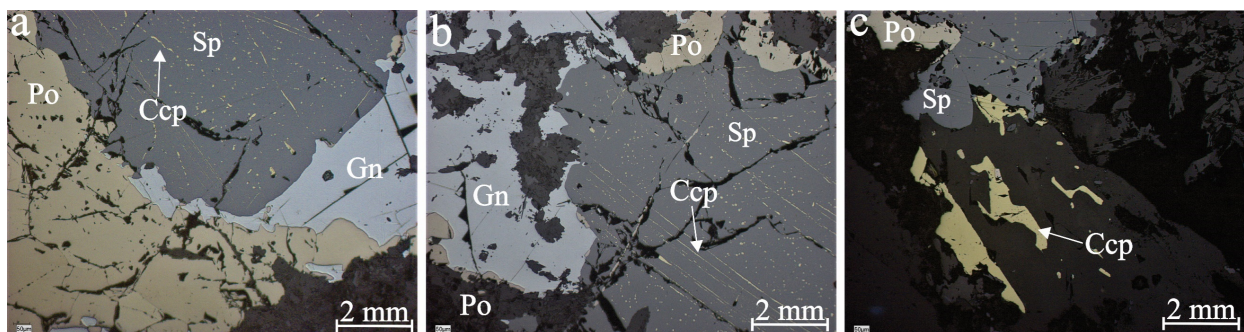


Slika 52. Rudna mineralizacija galenita, sfalerita i halkopirita iz rudnog tela GP u izmenjenoj klastičnoj jedinici.

Pirotin je najzastupljeniji član polimineralnog agregata (~40 vol%) i nalazi se u krupnozrnim nepravilnim agregatima, često izduženih i do 5 mm. Intenzivno prorasta sa galenitom i sfaleritom formirajući polimineralni agregat (Sl. 53a). Pored prorastanja, pirotin ređe zamenjuje galenit i sfalerit po obodima njihovih agregata (Sl. 53b).

Sfalerit i galenit su približno jednako zastupljeni (25-30 vol%). Osim u polimineralnom agregatu, ovi sulfidi formiraju i pojedinačna zrna dužine do 2-3 mm, a sfalerit i krupnije gotovo masivne agregate.

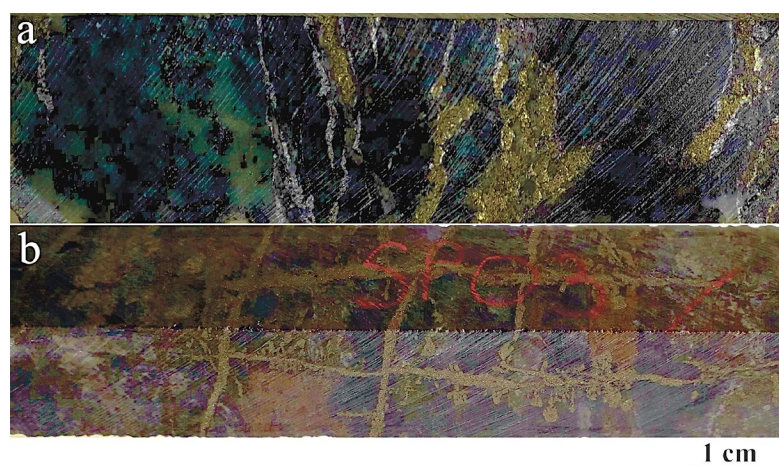
Halkopirit je podređenog prisustva u rudi i lokalnih koncentracija u rudnom telu. Nalazi se u vidu finih emulzionih i žiličastih izdvajanja u sfaleritu, često po pravcima cepljivosti, ali lokalno formira i individualna izdužena zrna do 2 mm veličine (Sl. 53c).



Slika 53. Karakteristični paragenetski odnosi sulfida iz rudnog tela GP (odbijena svetlost, //N): a, b) Agregat pirotina, galenita i sfalerita; u sfaleritu izdvajanja halkopirita. c) Prisustvo halkopirita sa pirotinom i sfaleritom. Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Po – pirotin, Sp – sfalerit.

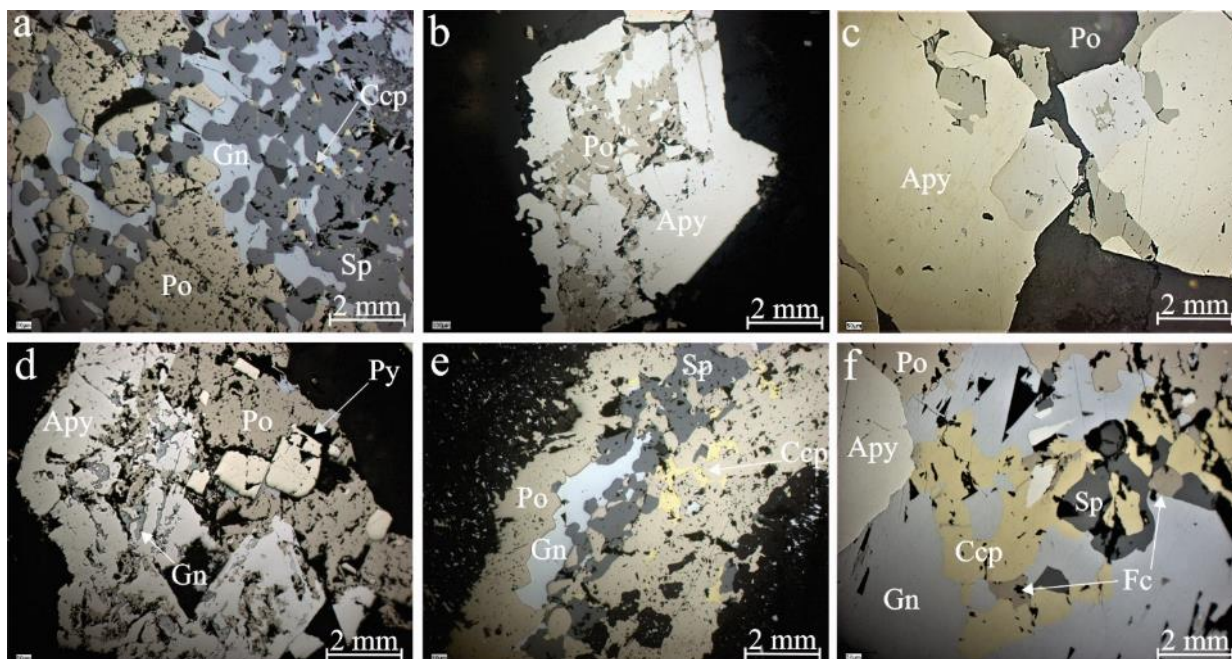
Rudna mineralizacija u hidrotermalno izmenjenim harzburgitima

Rudna mineralizacija iz istražne bušotine P330A, ukazala je na lokalno prisustvo specifične asocijacije minerala nikla, srebra i kalaja, deponovane u tektonskoj breči, arsenopiritsko-pirotinskim, piritisko-pirotinsko-arsenopiritskim i kvarcno-sulfidnim žicama u harzburgitima (Sl. 54).



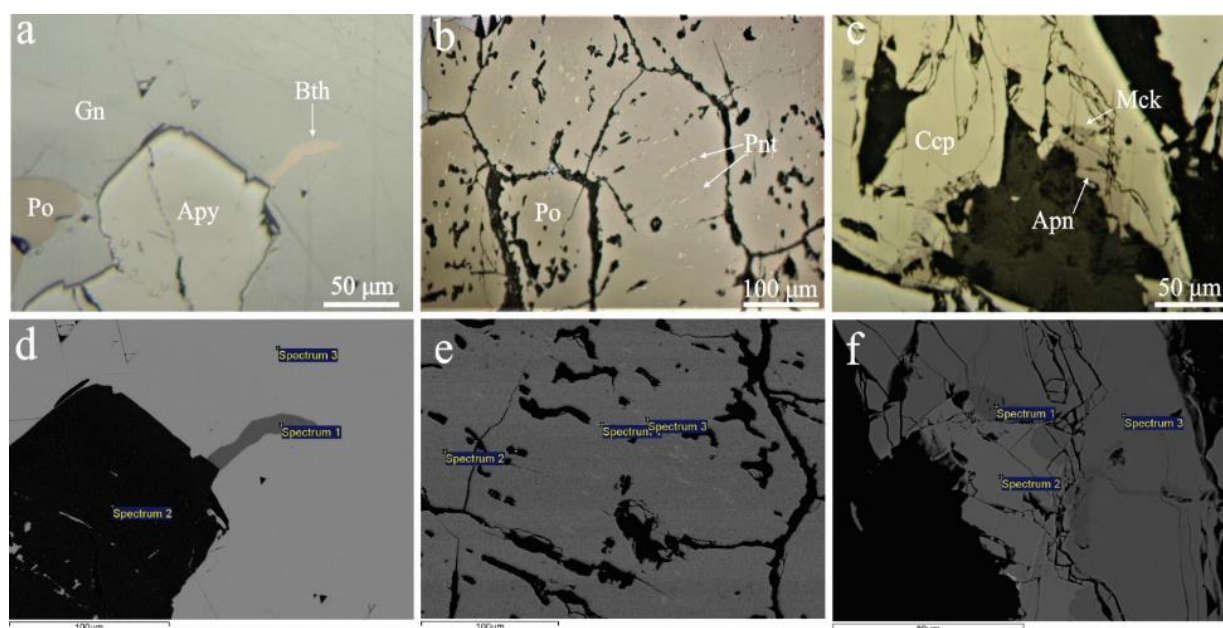
Slika 54. Sulfidna mineralizacija u harzburgitima iz istražne bušotine P330A: a) Nagomilanja pirita. b) Pirotinske žice.

U tektonskoj breči deponovan je sulfidni agregat kojeg čine pirotin (~50 vol%), galenit, sfalerit i halkopirit (Sl. 34, 55a). Arsenopiritsko-pirotinske žice odlikuje dezintegrirani agregat arsenopirita cementovan pirotinom (Sl. 55b). U piritisko-pirotinsko-arsenopiritskim žicama masivni pirit (~50 vol%) prorasta sa arsenopiritom i cementovan je agregatom pirotina, galenita i sfalerita (Sl. 55c, d). Minerali nikla, srebra i kalaja, pored uobičajene mineralizacije su u kvarcno-sulfidnim žicama u talkiziranim harzburgitima (Sl. 55f, 56).



Slika 55. Karakteristični paragenetski odnosi sulfida rudne mineralizacije u harzburgitima (odbijena svetlost, //N): a) Polimineralni agregat pirofina, galenita, sfalerita i halkopirita. b) Zrno arsenopirita cementovano pirofonom. Prorastanje pirofina sa arsenopiritom; pirofin cementuje ova dva minerala. d) Arsenopirit i pirit cementovani agregatom pirofina, galenita i sfalerita. e) Agregat pirofina, galenita, sfalerita i halkopirita u rudnoj žici. f) Zrno arsenopirita cementovano agregatom pirofina, galenita, sfalerita i halkopirita; u agregatu dva zrna ferokesterita. Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Apy – arsenopirit, Ccp – halkopirit, Fc – ferokesterit, Gn – galenit, Po – pirofin, Sp – sfalerit.

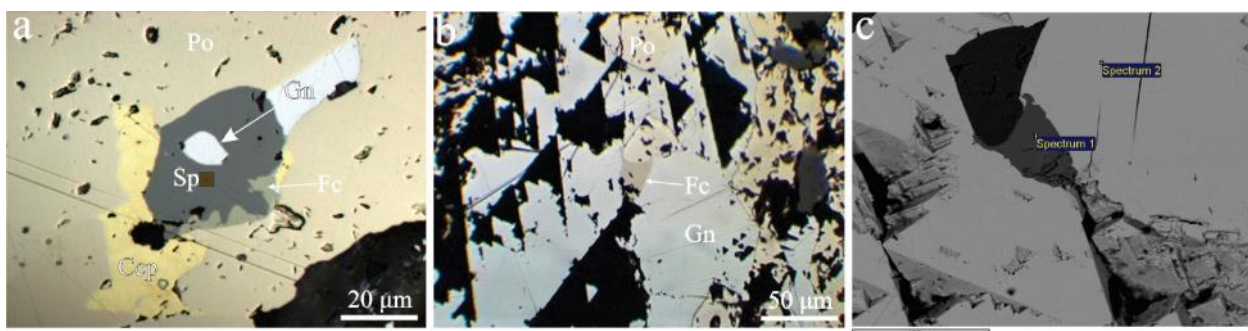
Specifičnu mineralnu asocijaciju čine minerali nikla - brajthauptit NiSb , pentlandit $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, makinavit $(\text{Fe,Ni})_{1+x}\text{S}$, mineral srebra - argentopentlandit $\text{Ag}(\text{Fe,Ni})_8\text{S}_8$ i mineral kalaja - ferokesterit $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$ (Sl. 56). Brajthauptit formira nepravilna zrna ($\sim 0,2$ mm) u polimineralnom agregatu. Pentlandit se nalazi u plamenastim izdvajanjima u pirofinu, dok makinavit zajedno sa argentopentlanditom formira lamelarna izdvajanja u halkopiritu. Determinacija specifične mineralne asocijacije i drugih ređih minerala potvrđena je SEM-EDS analizama (Prilog 3.).



Slika 56. Pojava brajthauptita, pentlandita, argentopentlandita i makinavita u asocijaciji sa glavnim sulfidima – pirofonom, arsenopiritom, galenitom i halkopiritom (a-c - odbijena svetlost, //N; d-f – BSE slike). Skraćenice

(Whitney and Evans, 2010): Apy – arsenopirit, Apn – argentopentlandit, Bth – brajthauptit, Ccp – halkopirit, Gn – galenit, Mck – makinavit, Po – pirotin, Pnt – pentlandit.

Ferokesterit se izdvaja na obodima sfalerita ali formira i nepravilna zrna (~50 mikrometara) na kontaktu pirotina i galenita u tektonskoj breči (Sl. 57, Prilog 3).



Slika 57. a, b) Pojava ferokesterita. c) SEM tačke analiza ovog minerala (a-c - odbijena svetlost, //N). Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Ccp – halkopirit, Fc – ferokesterit, Gn –galenit, Po – pirotin.

5.4. Geohemijske karakteristike izabranih sulfidnih minerala

Geohemijske karakteristike najzastupljenijih sulfidnih minerala su utvrđene primenom metoda LA-ICP-MS i EPMA analize. U pogledu sadržaja mikroelemenata analizirani su sledeći minerali: pirotin, sfalerit, halkopirit, galenit i arsenopirit. Utvrđeno je prisustvo sledećih mikroelemenata i njihove koncentracije:

Pirotin

U pirotinu iz polimetalnog ležišta Rudnik konstatovani su Mn, Co, Ni, Ag, Pb i Bi, dok su sadržaji V, Cr, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl ispod granica detekcije LA-ICP-MS analize (videti Tabelu 5 za odgovarajuću granicu detekcije i sliku 58 za sadržaje u uzorcima). Sadržaj Co i Ni značajno varira u uzorcima iz različitih rudnih tela, dok su ostali elementi u relativno ujednačenom rasponu sadržaja. Sadržaj Se je u ukupnom broju merenja ispod granica detekcije analize, dok se u pojedinim rudnim telima nalazi iznad ove granice (Sl. 58).

Sadržaj Ni je od 123,36 do 10443,46 µg/g, sa najvećom srednjom i medijalnom vrednošću od svih mikroelemenata u pirotinu. Pirotin iz uzorka PA, ima najveći sadržaj Ni (medijana=3868,69 µg/g), dok uzorak G16 ima najmanji sadržaj (medijana=153,10 µg/g). Druge uzorke odlikuje sadržaj između 100-1300 µg/g. Veći sadržaji su u SS23 (medijana=1261,54 µg/g), P7 (medijana=1018,29 µg/g), G12 (medijana=913,20 µg/g) i GP1 (medijana=737,08 µg/g). Najmanji sadržaji Ni su u S9B (medijana=219,11 µg/g) i AZ (medijana=222,38 µg/g), dok EF (medijana=494,85 µg/g), SN (medijana=458,10 µg/g) i N0 (medijana=416,18 µg/g) su sa srednjim sadržajima Ni.

Sadržaj Co u pirotinu je značajno niži od sadržaja Ni i u rasponu je od 5,89 do 827,13 µg/g. Najveći sadržaj Co je u uzorku SS23 (medijana=471,46 µg/g), a najmanji u P7 (medijana=8,50 µg/g). Visok sadržaj Co je u uzorku G12 (medijana=450,46 µg/g), dok S9B (medijana=48,67 µg/g), AZ (medijana=63,18 µg/g) i PA (medijana=73,49 µg/g) imaju niži sadržaj. Srednji sadržaji Co su u GP1 (medijana=107,01 µg/g), G16 (medijana=132,46 µg/g), SN (medijan=177,46 µg/g), N (medijana=191,60 µg/g) i EF (medijana = 204,88 µg/g).

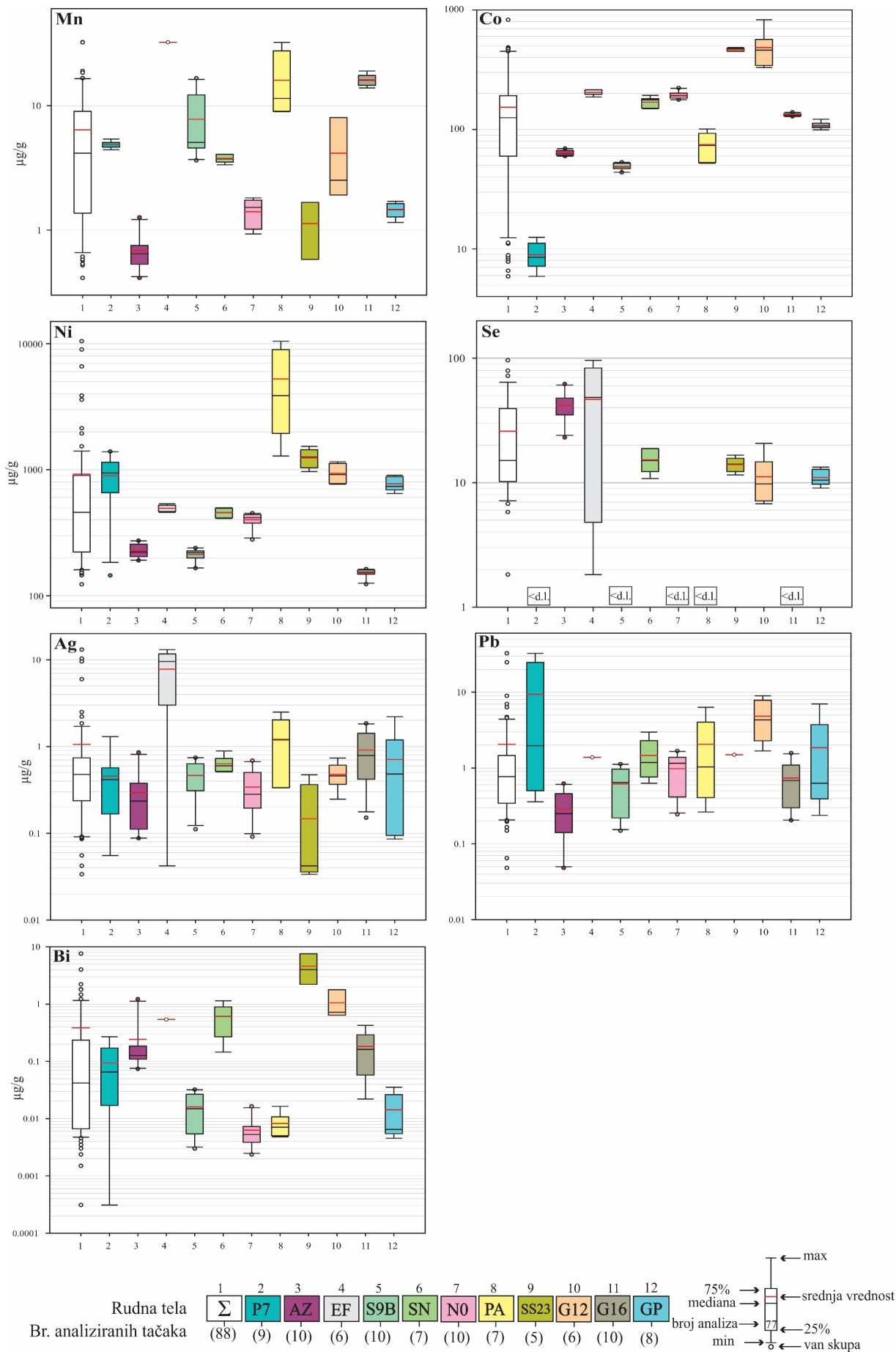
Sadržaj Mn je iznad granica detekcije u svim uzorcima u rasponu od 0,41-32,28 µg/g. Najveći sadržaj je u uzorku G16 (medijana=16 µg/g), a najmanji u AZ (medijana=0,65 µg/g). Razlika u drugim uzorcima nije značajna i kreće se od 1-15 µg/g.

Sadržaj Pb je od 0,048 µg/g do 32,60 µg/g i sličnim srednjim sadržajem u svim uzorcima od 0,3 do 10 µg/g. Sadržaj Bi je u rasponu 0,0003-7,60 µg/g bez značajnih razlika u uzorcima.

Sadržaj Se je ispod granice detekcije u najvećem broju uzoraka, ali u uzorcima AZ, EF, SN, SS23, G12 i GP konstatovani su sadržaji Se iznad ove granice. Najveći sadržaj Se je u uzorku EF (medijan=48,47 µg/g). Uzorak AZ, takođe ima povišen sadržaj Se (medijana=41,94), dok u G12 (medijana=9,42), GP1 (medijana=10,47 µg/g), SS23 (medijana=14,11 µg/g) i SN (medijana=15,06 µg/g) su niski sadržaji Se. Sadržaj Ag je od 0,03 do 13,09 µg/g, bez značajnih razlika u ispitivanim uzorcima.

Tabela 5. Sadržaj mikroelemenata u µg/g (odnosno ppm) u pirotinu iz ležišta Rudnik (d.l. – analiza ispod granice detekcije).

Element	Granica detekcije	Broj merenja	Ispod granica detekcije	Srednji sadržaj	Medijalni sadržaj	Minimum	Maksimum
V	0,07385	81	74	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,48588
Cr	0,90010	83	79	<d.l.	<d.l.	<d.l.	2,97404
Mn	0,33265	66	0	6,38855	4,15016	0,412616232	32,27983
Co	0,17811	88	0	153,67212	125,32140	5,894342529	827,12536
Ni	0,74315	88	0	922,18600	458,51245	123,3598616	10443,45991
Cu	3,48908	73	58	<d.l.	<d.l.	<d.l.	34,79524
Zn	36,82804	84	68	<d.l.	<d.l.	<d.l.	29223,29844
Ga	0,15977	84	72	<d.l.	<d.l.	<d.l.	2,74972
Ge	0,36567	86	59	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,85984
As	1,73542	80	73	<d.l.	<d.l.	<d.l.	12,28773
Se	7,28906	86	44	<d.l.	<d.l.	<d.l.	96,17703
Mo	0,11109	87	73	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,51523
Ag	0,05214	83	9	1,01033	0,47212	0,033682265	13,09392
Cd	4,75719	80	80	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
In	0,02832	76	61	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,96939
Sn	0,59202	77	73	<d.l.	<d.l.	<d.l.	10,44915
Sb	0,12284	83	45	<d.l.	<d.l.	<d.l.	8,66270
Te	0,15962	86	70	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,16530
Au	0,00086	88	76	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,24738
Hg	0,72607	88	88	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Tl	0,02338	81	69	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,65063
Pb	0,07774	72	0	2,05845	0,76891	0,04813	32,60463
Bi	0,02087	77	0	0,38555	0,04187	0,00031	7,59592



Slika 58. Sadržaj mikroelemenata u pirotinu u analiziranim uzorcima iz različitih rudnih tela ležišta Rudnik.

Sfalerit

Sfalerit ležišta Rudnik sadrži Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Se, Ag, Cd, In, Hg i Pb u različitom rasponu sadržaja iznad granica detekcije, dok su sadržaji V, Cr, Ge, As, Mo, Sn, Sb, Te, Au, Tl i Bi ispod granica detekcije LA-ICP-MS analize (Tabela 6). Sadržaj Mn, Co, Cu, Cd i In značajno varira u analiziranim uzorcima, dok su ostali elementi relativno ujednačenih sadržaja (Sl. 59).

Tabela 6. Sadržaj mikroelemenata u $\mu\text{g/g}$ (odnosno ppm) u sfaleritu iz ležišta Rudnik (d.l. – analiza ispod granice detekcije).

Element	Granica detekcije	Broj merenja	Ispod granice detekcije	Srednji sadržaj	Medijalni sadržaj	Minimum	Maksimum
V	0,07026	80	79	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,29280
Cr	0,78542	80	80	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Mn	0,34446	80	0	3626,30108	3649,66744	1466,65751	5909,68095
Fe	22,85013	82	0	134289,4903	136052,7119	107838,6588	151743,6152
Co	0,13121	82	0	117,06040	86,92291	3,45621	260,67777
Ni	0,68818	76	25	1,35677	1,06417	0,09553	5,17063
Cu	3,19894	41	0	118,31624	48,07430	12,25545	817,67624
Ga	0,15211	82	4	1,24579	1,071146	0,04087	7,99764
Ge	0,29614	82	70	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,38466
As	1,37930	82	82	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Se	6,95201	81	33	13,47801	10,28589	0,98792	50,65543
Mo	0,05700	82	81	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Ag	0,05308	62	6	1,07541	0,61195	0,07551	5,76540
Cd	4,74955	82	0	4587,97779	4454,19702	3854,29646	6164,77753
In	0,02051	82	0	19,73526	16,07588	0,94874	62,27973
Sn	0,48348	76	56	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,22589
Sb	0,13684	76	61	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,45295
Te	6,066E-05	82	81	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,00175
Au	0,01501	63	62	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,01311
Hg	0,88287	82	5	5,31259	4,94634	0,34846	22,67030
Tl	0,02329	82	81	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,06817
Pb	0,06637	68	15	0,42416	0,15650	0,01052	3,98155
Bi	0,02671	71	55	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,13315

Gvožđe dostiže najveće izmerene vrednosti sadržaja od svih elemenata, u rasponu od 107838,66 do 151743,62 $\mu\text{g/g}$. Sadržaj Fe je relativno ujednačen u najvećem broju uzoraka. Povišen sadržaj je u uzorcima S9B (medijana=142625,52 $\mu\text{g/g}$) i GP (medijana=139386,64 $\mu\text{g/g}$), dok je sadržaj nizak u P7 (medijana=123709,73 $\mu\text{g/g}$), SS23 (medijana=126514,53 $\mu\text{g/g}$) i G12 (medijana=124167,45 $\mu\text{g/g}$).

U sfaleritu značajno se koncentriše i Cd, čiji sadržaj je od 3854,30 do 6164,78 $\mu\text{g/g}$. Najveći sadržaj Cd je u uzorku BZ (medijana=6045,08 $\mu\text{g/g}$), a najmanji u B (medijan=3989,19 $\mu\text{g/g}$). U ostalim uzorcima sadržaj je u rasponu 4000-5200 $\mu\text{g/g}$.

Sadržaj Mn je od 1466,66 do 5909,68 sa značajnim razlikama u uzorcima. Najveći sadržaj je u uzorku EF (medijana=5366,46 $\mu\text{g/g}$), a najmanji u S9A (medijana=1534,12 $\mu\text{g/g}$). Visok sadržaj Mn (>4000 $\mu\text{g/g}$) je u uzorcima Z, G12, G16, GP1, BZ i B, srednji u P7 i N0 a niži (<4000 $\mu\text{g/g}$) u SS23, S9B, SN.

Sadržaj Cu varira od 12,25 do 817,68 µg/g, pri čemu je najveći sadržaj u uzorku BZ (medijana=691,54 µg/g), a najmanji u SN (medijana=17,18 µg/g). Slični sadržaji u rasponu od 20 do 70 µg/g su u uzorcima Z, EF, SN, SS23, G12, G16, GP1, dok su blago povišeni sadržaji od 100 do 400 µg/g u uzorcima N0, BZ, B i S9A.

Sadržaj Co u sfaleritu iz svih uzoraka je od 3,46 do 260,68 µg/g. Najveći sadržaj je u uzorku G12 (medijana=231,23 µg/g) a najmanji u P7 (medijana=3,56 µg/g). Ipak, može se uočiti jasna razlika u uzorcima SS23, B, SN, BZ i N koji imaju veći sadržaj Co (>100 µg/g) u poređenju sa P7, S9A, S9B, Z, G16, GP i EF koji se odlikuju niskim sadržajem Co (<100 µg/g).

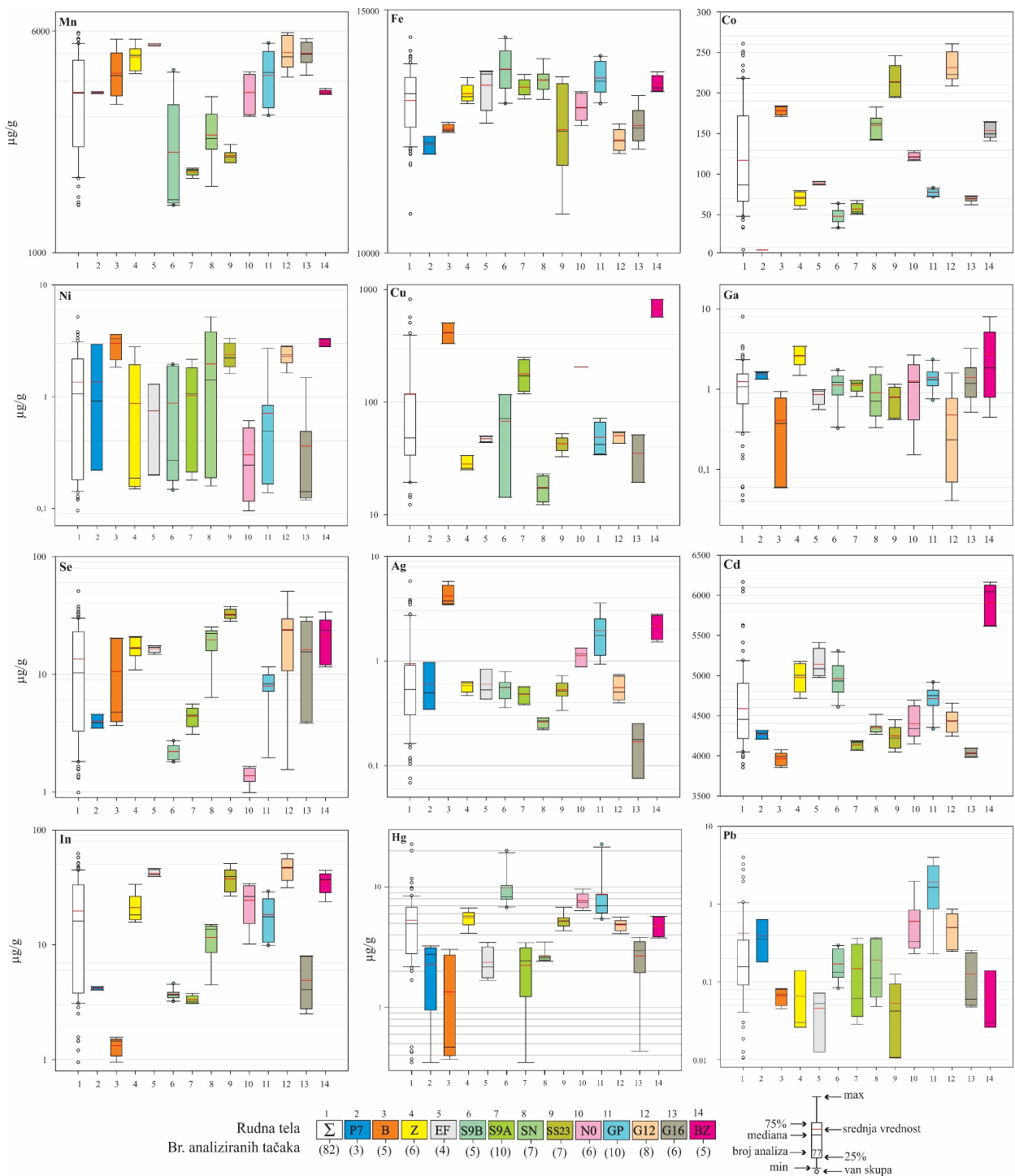
Sadržaj In je od 0,95 do 62,28 µg/g sa očiglednom razlikom sadržaja ovog elementa u ispitivanim uzorcima. Uzorak iz rudnog tela G12 ima najveći sadržaj (medijana=47,23 µg/g), dok uzorak B sadrži najmanje koncentracije In (medijan=1,45). Veći sadržaj In je u EF, SS23 i BZ (10-50 µg/g) a relativno manji u B, P7, S9A, S9B, G16, GP1 i N0 (<10 µg/g).

Sadržaj Se je od 0,99 do 50,65 µg/g sa najvećim sadržajem u uzorku SS23 (medijana=31,90 µg/g). U drugim uzorcima, sadržaji Se slični sa razlikom od 5-10 µg/g.

Sadržaj Hg je od 0,35 do 22,67 µg/g. Najveći sadržaji su u uzorku S9B (medijana=8,30 µg/g), a najmanji u uzorku EF (medijana=2,17 µg/g), bez značajnih razlika u sadržajima u drugim uzorcima.

Sadržaj Ag u sfaleritu je izuzetno nizak, ali iznad granica detekcije od 0,07 do 5,76 µg/g.

Sadržaj Ni je u rasponu od 0,09 do 5,17 µg/g, sadržaj Ga od 0,04 do 8 µg/g dok je sadržaj Pb od 0,01-3,98 µg/g.



Slika 59. Sadržaj mikroelemenata u sfaleritu u analiziranim uzorcima iz različitih rudnih tela ležišta Rudnik.

Halkopirit

Halkopirit iz rudnih tela ležišta Rudnik, sadrži nekoliko mikroelemenata. Mikroelementi Zn, Ag, Sn dostižu značajne koncentracije, dok su Mn, Ni, In i Cd prisutni podređeno. Ostali elementi kao što su Co, Pb, Bi i Sb imaju relativno nizak sadržaj, ali iznad granice detekcije LA-ICP-MS analize (Tabela 7). Sadržaj Zn, Ag i Sn značajno varira u različitim uzorcima, za razliku od ostalih elemenata u halkopiritu koji su relativno ujednačenog sadržaja (Sl. 60).

Tabela 7. Sadržaj mikroelemenata u $\mu\text{g/g}$ (odnosno ppm) u halkopiritu iz ležišta Rudnik (d.l. – analiza ispod granice detekcije).

Element	Granica detekcije	Broj merenja	Ispod granice detekcije	Srednji sadržaj	Medijalni sadržaj	Minimum	Maksimum
V	0,19748	78	78	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Cr	1,69677	78	78	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Mn	0,71640	58	0	15,61159	8,03962	0,61154	102,92405
Co	0,32583	80	2	9,11040	7,73149	0,07027	28,64564
Ni	2,07251	79	4	55,45490	24,12716	0,96782	343,20550
Zn	65,23593	31	0	2090,80127	1038,55072	520,42932	19241,1692
Ga	0,34155	82	43	<d.l.	<d.l.	<d.l.	5,17159
Ge	0,63308	76	67	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,86113
As	2,71035	81	81	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Se	16,24240	80	49	<d.l.	<d.l.	<d.l.	139,18729
Mo	0,17875	82	82	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Ag	0,13504	80	0	330,32669	364,73010	0,31311	728,62610
Cd	5,27804	49	4	22,19766	15,53731	1,28338	81,61871
In	0,04041	83	0	37,37370	12,38904	0,04994	524,16372
Sn	1,12153	84	0	294,11572	107,33166	8,97256	1426,00958
Sb	0,22209	83	17	1,32671	0,56873	0,03509	25,51540
Te	8,70256E-05	80	50	<d.l.	<d.l.	<d.l.	1,71209
Au	0,04182	84	77	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,57018
Hg	1,53897	84	64	<d.l.	<d.l.	<d.l.	6,52309
Tl	0,03977	84	72	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0,48054
Pb	0,08689	72	72	2,62882	1,55482	0,20582	27,73907
Bi	0,04180	76	13	2,09521	1,24279	0,00527	26,40147

Sadržaj Zn je u svim ispitivanim uzorcima u rasponu od 520,43 do 19241,17. Najveći sadržaj je u uzorku G12 (medijana=3378,82 $\mu\text{g/g}$), a sadržaj >1000 $\mu\text{g/g}$ je i u uzorcima S6, SN, BZ, SS23 i B. Umeren sadržaj Zn (500-1000 $\mu\text{g/g}$) je u uzorcima EF, N1, PA i SS23.

Sadržaj Ag u halkopiritu značajno varira od 0,31 do 728,63 $\mu\text{g/g}$. Najveći sadržaj Ag je u uzorku EF (medijana=614,61 $\mu\text{g/g}$) a najniži u uzorku PA (medijana=0,72 $\mu\text{g/g}$). Srebro dostiže značajne sadržaje u uzorcima AZ (medijana=596,22 $\mu\text{g/g}$) i SS23 (medijana=499,05 $\mu\text{g/g}$), umerene sadržaje <250 $\mu\text{g/g}$ u Z, SN, N1, G12, BZ i B i male sadržaje <100 $\mu\text{g/g}$ u S6 i S9B.

U halkopiritu ležišta Rudnik se značajno koncentriše Sn, sa velikim rasponom sadržaja od 8,97 do 1426,01 $\mu\text{g/g}$. Većina uzoraka ima sadržaj manji od 100 $\mu\text{g/g}$. Najveći sadržaj Sn je u uzorku PA (medijana=1232,64 $\mu\text{g/g}$), dok je najmanji u G12 (medijan=13,22 $\mu\text{g/g}$). Osim uzorka PA, visok sadržaj Sn je u AZ (medijan=636,58 $\mu\text{g/g}$) i Z (medijan=1043,06 $\mu\text{g/g}$). Srednji sadržaj Sn je u EF, S9B i S6 a mali sadržaji <100 $\mu\text{g/g}$ u uzorcima N, SS23, B, BZ i N1.

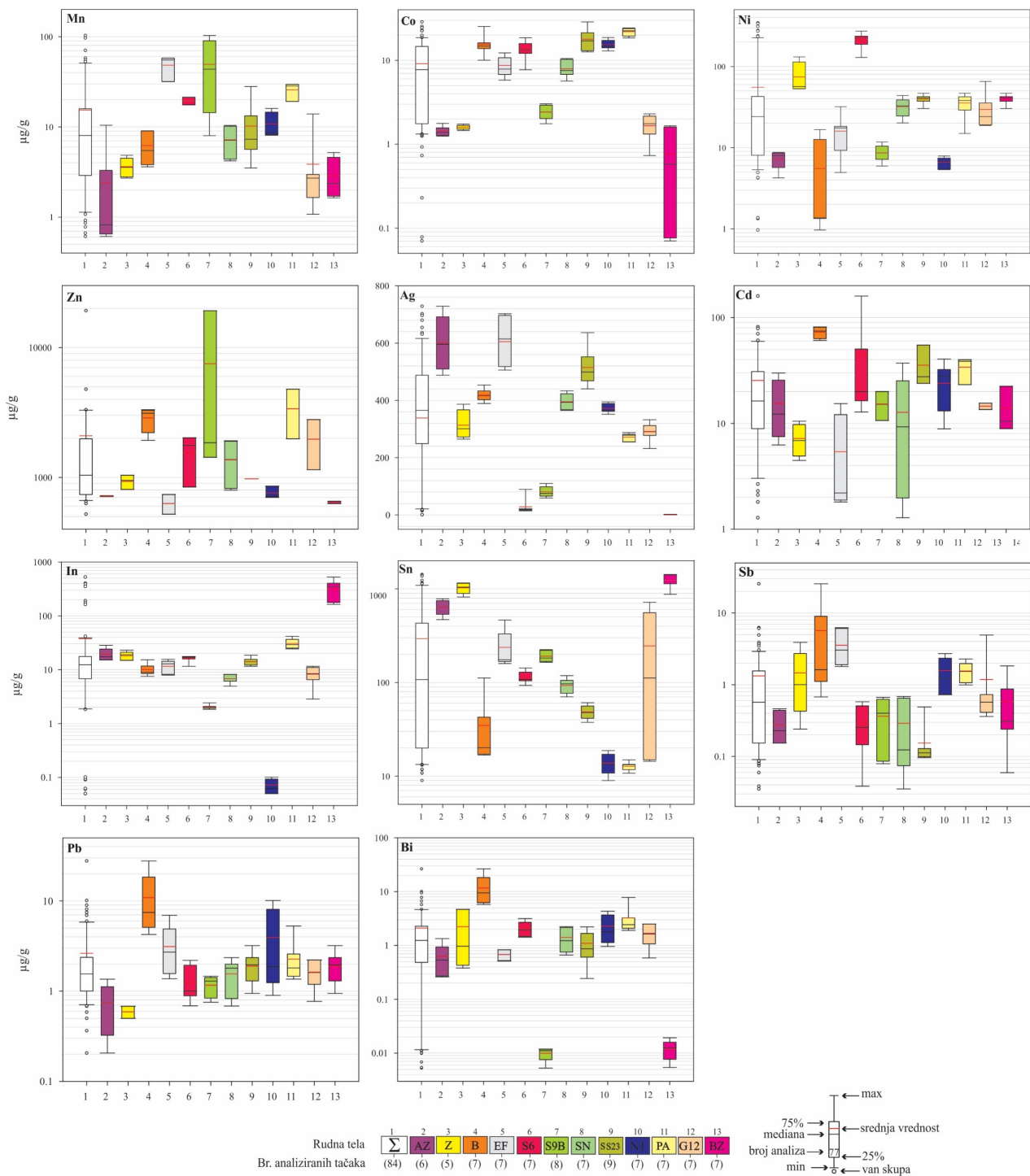
Sadržaj Ni je u rasponu od 0,96 do 343,20 $\mu\text{g/g}$. Najčešće je sadržaj Ni ispod 50 $\mu\text{g/g}$ osim u uzorcima S6 (medijan=226,17 $\mu\text{g/g}$) i PA (medijan=324,44 $\mu\text{g/g}$). Najmanji sadržaj Ni je u uzorku N1 (medijana=6,82 $\mu\text{g/g}$), dok ostalim uzorcima nema značajne razlike u sadržaju.

Sadržaj In je od 0,050 do 524,17 $\mu\text{g/g}$. Najveći sadržaj In je u uzorku PA (medijan=352,23 $\mu\text{g/g}$), a najmanji u N1 (medijan=0,06 $\mu\text{g/g}$). Sadržaj u drugim uzorcima je do 50 $\mu\text{g/g}$.

Sadržaj Cd je od 1,28-159,69 $\mu\text{g/g}$ i relativno je ujednačen u različitim uzorcima (10-70 $\mu\text{g/g}$).

Sadržaj Pb, Bi i Sb je sa malim razlikama u rasponu sadržaja u uzorcima. Pb je u rasponu od 0,20-27,39 $\mu\text{g/g}$, Bi od 0,0053-26,40 $\mu\text{g/g}$ i Sb od 0,04-25,51 $\mu\text{g/g}$.

Sadržaj Se je od ispod granice detekcije (16,24 $\mu\text{g/g}$) do 139 $\mu\text{g/g}$, sa različitim sadržajem u uzorcima. U uzorcima B, SS23, S9B, BZ, Z, G12, PA i EF sadržaj Se je ispod granica detekcije. Uzorci SN, S6, N1 i AZ imaju sadržaj Se iznad granica detekcije u rasponu od 20-50 $\mu\text{g/g}$.



Slika 60. Sadržaj mikroelemenata u halkopiritu u analiziranim uzorcima iz različitih rudnih tela ležišta Rudnik.

Galenit

Galenit ležišta Rudnik značajno obogaćuju Ag, Se, Co i Ni dok u pojedinim uzorcima Te, Sn i Sb su iznad granice detekcije EPMA analize (Sl. 61). Tabela 8 prikazuje rezime hemijskih analiza navodeći neke osnovne statističke parametre (minimalne i maksimalne vrednosti, srednja vrednost, medijana, pojedinačna standardna devijacija) za analizu pojedinačnih elemenata.

Tabela 8. Sadržaj mikroelemenata $\mu\text{g/g}$ (odnosno ppm) u galenitu iz ležišta Rudnik (d.l. – analiza ispod granice detekcije).

Element	Granica detekcije	Broj merenja	Ispod granice detekcije	Srednji sadržaj	Medijalni sadržaj	Minimum	Maksimum
Co	45,7	73	38	247,4285714	200	<d.l.	720
Ni	7,8	73	33	92,75	65	<d.l.	340
Se	26,7	73	23	1748,4	1310	<d.l.	7680
Ag	25	73	15	6153,793103	4375	<d.l.	24080
Sn	4	73	47	132,6923077	105	<d.l.	410
Sb	103,2	73	52	3336,190476	470	<d.l.	23600
Tl	104,1	73	73	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Te	15,7	73	44	686,8965517	570	<d.l.	1440
Bi	0,31	73	70	<d.l.	<d.l.	<d.l.	878370

Srebro dostiže najveći sadržaj od svih elemenata u galenitu, u rasponu od 10 do 24080 $\mu\text{g/g}$ i odlikuje se značajnim razlikama sadržaja u uzorcima iz različitih rudnih tela. Najveći sadržaji Ag je u uzorcima BZ (medijan=17740 $\mu\text{g/g}$) i Z (medijan=13835 $\mu\text{g/g}$), dok je najmanji u S9A (medijan=60 $\mu\text{g/g}$). Sadržaj Ag <1000 $\mu\text{g/g}$ je u uzorcima P7, SN, PA i GP, dok je sadržaj >1000 $\mu\text{g/g}$ Ag u uzorcima F1, SN, G12 i SS23.

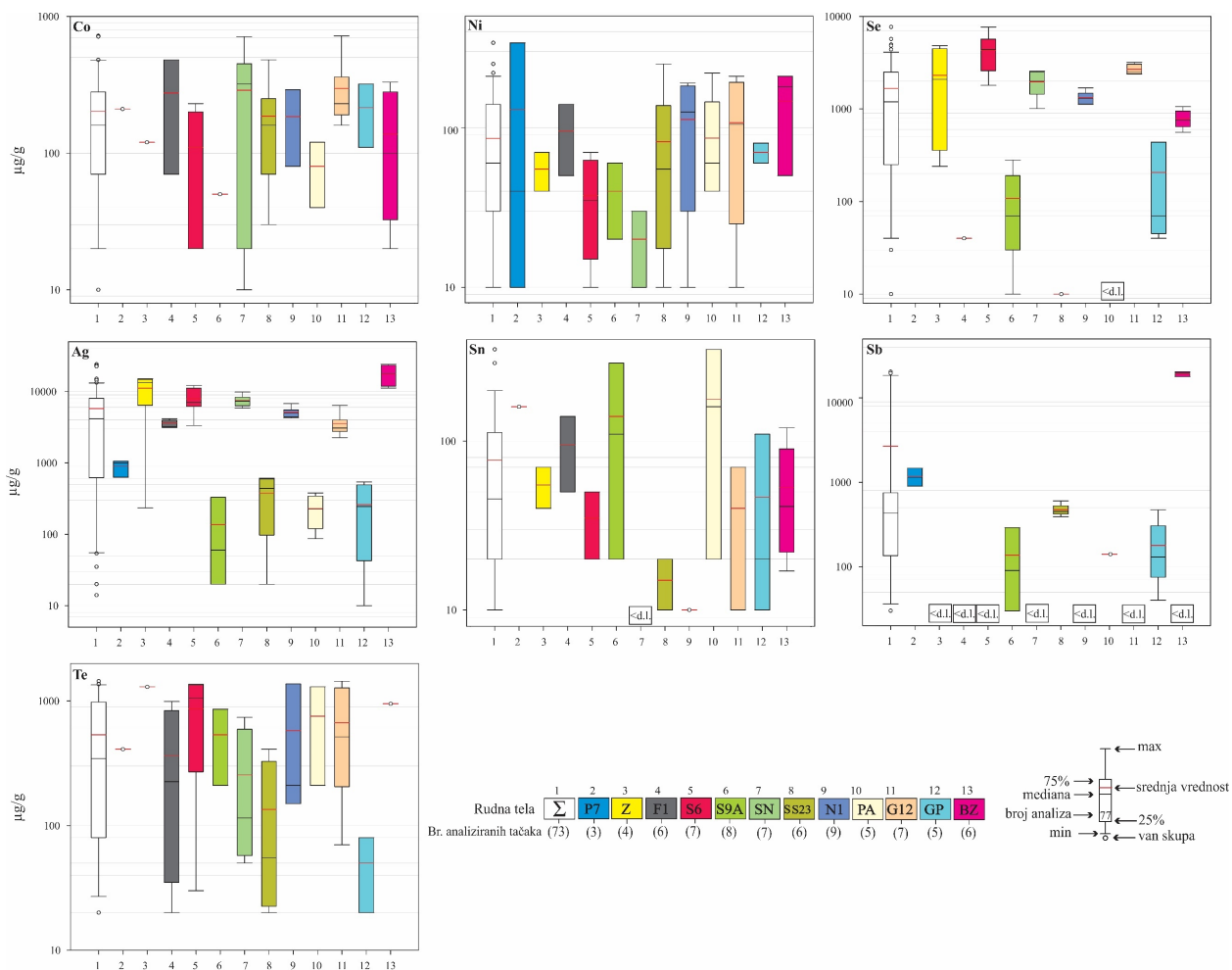
Sadržaj Se je najčešće do 500 $\mu\text{g/g}$ ali sa velikim rasponom sadržaja od 10 do 7680 $\mu\text{g/g}$. Najveći sadržaj je u uzorku S6 (medijana=4390 $\mu\text{g/g}$) dok uzorcima PA i P7 sadržaj Se je ispod granice detekcije EPMA analize. Visok sadržaj je u rudnim telima G12 (medijana=2480 $\mu\text{g/g}$), Z (medijana=2085 $\mu\text{g/g}$) i SN (1990 $\mu\text{g/g}$).

Sadržaj Sb značajno varira u uzorcima P7, N1, GP, BZ u rasponu od 30 do 23360 $\mu\text{g/g}$. U uzorcima Z, PA, F1, SN, G12, SS23, S9 i S6 sadržaj Sb je ispod granica detekcije.

Sadržaj Te je od 20 do 1440 $\mu\text{g/g}$ sa najvećim sadržajem u uzorku S6 (medijana=1050 $\mu\text{g/g}$) i najniži u SN (medijana=115 $\mu\text{g/g}$).

Sadržaj Co u galenitu je od 10 do 720 $\mu\text{g/g}$ (medijana=170 $\mu\text{g/g}$). Najveći sadržaj je u uzorku SN (medijana=320 $\mu\text{g/g}$).

Sadržaj Ni je od 10 do 340 $\mu\text{g/g}$ (medijana=65 $\mu\text{g/g}$), sa najvećim sadržajem u uzorku BZ (medijana=180 $\mu\text{g/g}$).



Slika 61. Sadržaj mikroelemenata u galenitu u analiziranim uzorcima iz različitih rudnih tela ležišta Rudnik.

Arsenopirit

Arsenopirit je obogaćen Pb, Co, Zn i Mn, dok je u nekim rudnim telima detektovan Bi (Tabela 9, Sl. 62). Drugi analizirani elementi kao što su Ag i Ni su uglavnom ispod granica detekcije pri čemu pojedinačne analize imaju vrednosti iznad sadržaja detekcije.

Tabela 9. Sadržaj mikroelemenata µg/g (odnosno ppm) u arsenopiritu iz ležišta Rudnik (d.l. – analiza ispod granice detekcije).

Element	Granica detekcije	Broj merenja	Ispod granice detekcije	Srednji sadržaj	Medijalni sadržaj	Minimum	Maksimum
As	18,8	27	0	429572,5926	431740	405490	449480
Ag	5,2	27	21	115	75	20	360
Fe	24,3	27	0	350587,037	350450	341130	359800
Bi	47,3	27	16	875,4545455	380	<d.l.	4190
Ni	2,9	27	25	265	265	20	510
S	9,7	27	0	214370,7407	213470	201360	229840
Co	32,8	27	3	555	300	80	3030
Pb	2,3	27	11	816,875	645	110	3020
Mn	16,5	27	2	198,8	200	20	420
Zn	60,8	27	12	207,1428571	205	<d.l.	630

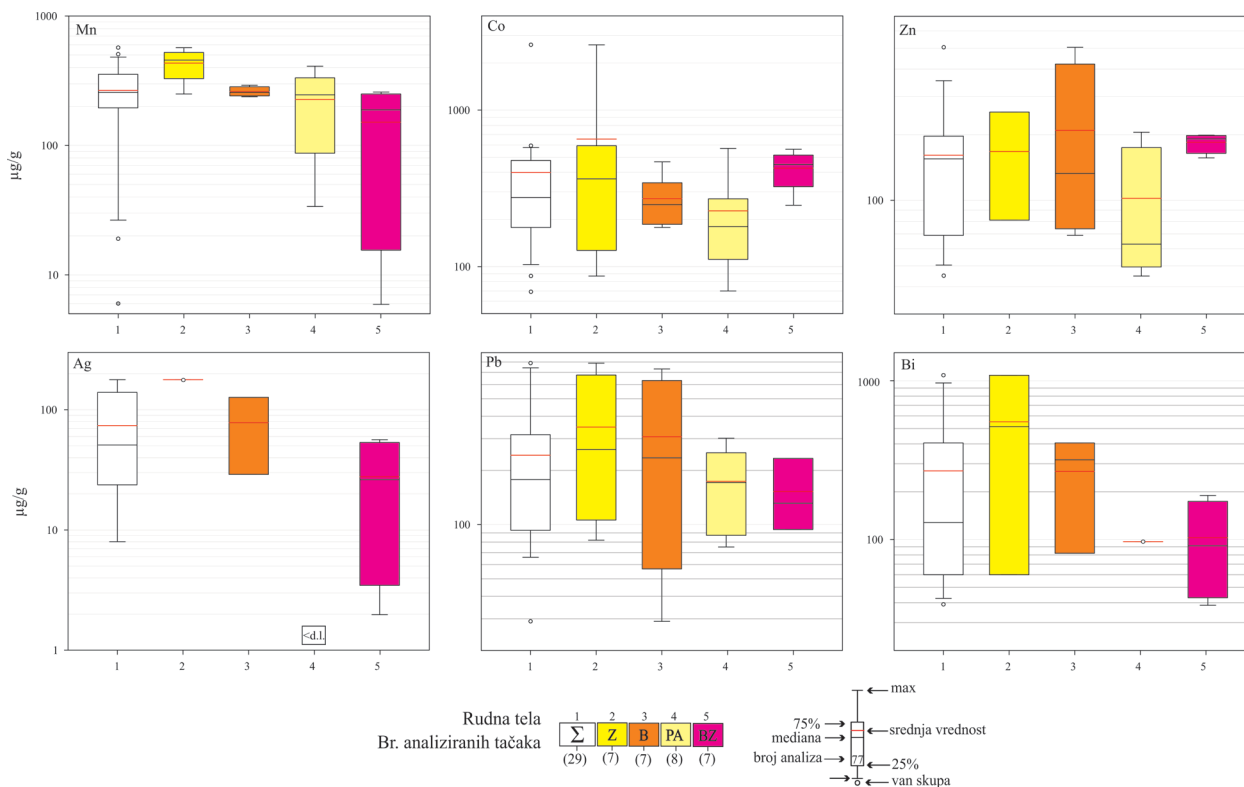
Sadržaj Pb je od 110 do 3020 µg/g (medijana=645 µg/g). Sadržaji su uglavnom ujednačeni u svim uzorcima.

Sadržaj Co detektovan je u svim ispitivanim uzorcima u rasponu od 80 do 3030 $\mu\text{g/g}$ (medijana=300 $\mu\text{g/g}$) bez značajnih razlika u sadržaju.

U svim ispitivanim uzorcima konstatovan je Zn u rasponu od 50 do 630 $\mu\text{g/g}$ (medijana=2005 $\mu\text{g/g}$).

Sadržaj Mn se kreće od 20 do 420 $\mu\text{g/g}$ (medijana=200 $\mu\text{g/g}$) bez razlika u sadržajima u različitim rudnim telima.

U uzorcima B i BZ sadržaj Bi je iznad granica detekcije. Veći sadržaji su u B (medijan=1250 $\mu\text{g/g}$) u poređenju sa BZ (medijan=365 $\mu\text{g/g}$). Osim Bi i Ag u uzorku BZ je iznad granica detekcije (medijan=65 $\mu\text{g/g}$).



Slika 62. Sadržaj mikroelemenata u arsenopiritu u analiziranim uzorcima iz različitih rudnih tela ležišta Rudnik.

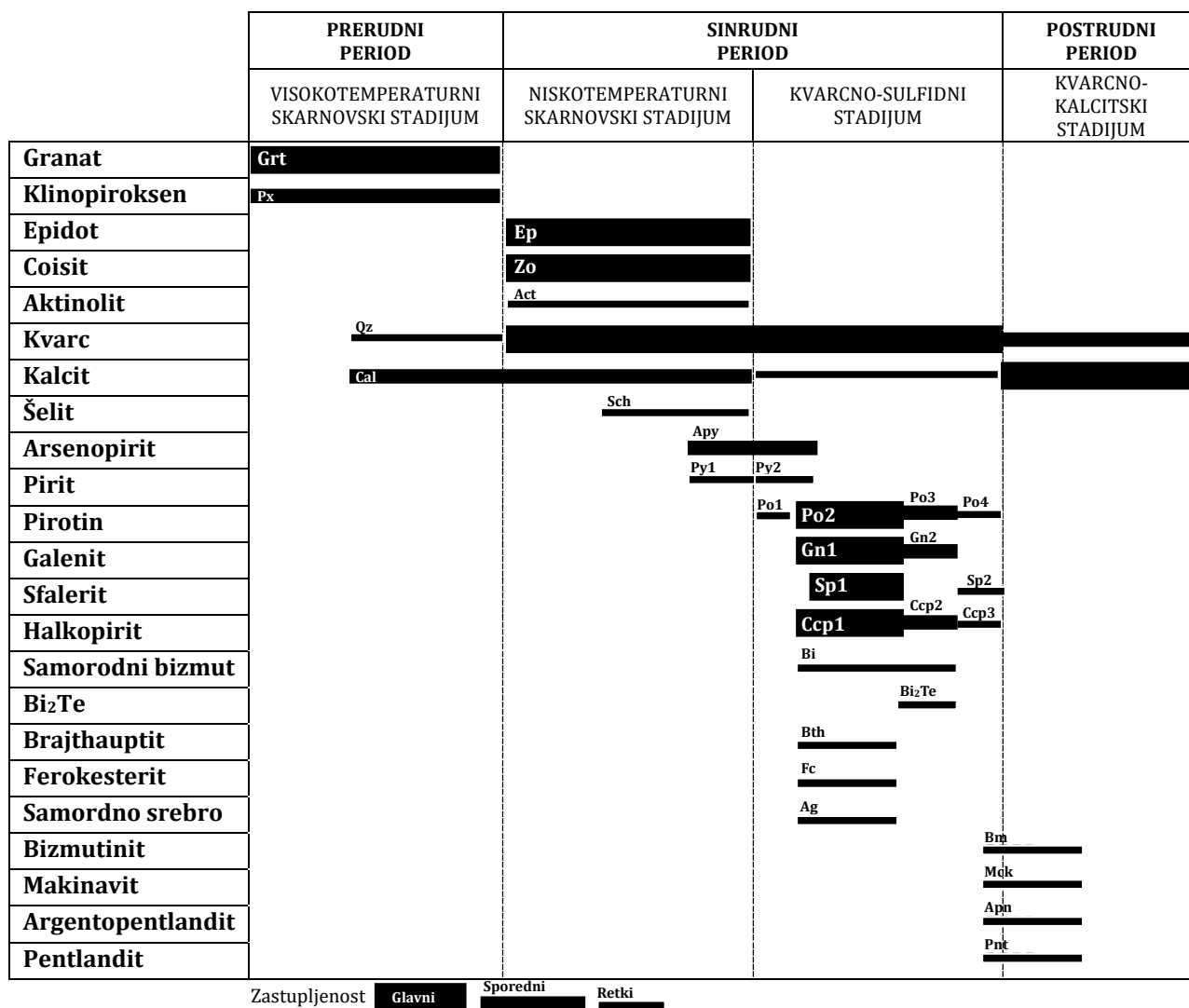
6. DISKUSIJA

6.1. Periodi razvoja hidrotermalno-rudonosnog sistema

Istraživanje mineralne parageneze skarnova, rude i fluidnih inkluzija u kvarcu otkriva razvoj hidrotermalno-rudonosnog sistema skarnovskog ležišta Rudnik kroz tri ključna mineralizaciona perioda: prerudni, sinrudni i postrudni (Sl. 63, 64). Svaki od ovih perioda odlikuje specifičan mineralni sastav i jedinstvene osobine fluida, koji su identifikovani analizom precizno definisanih grupa fluidnih inkluzija.

Prerudni period odlikuje formiranje visokotemperaturnih progradnih skarnova, bogatih granatom, kvarcom, kalcitom i piroksenom (augit ili diopsid). U sinrudnom periodu, proces stvaranja skarnovske i rudne mineralizacije se odvija u dva stadijuma. Prvi, predstavlja stadijum stvaranja niskotemperaturnih retrogradnih skarnova, u kojima su prisutni epidot,

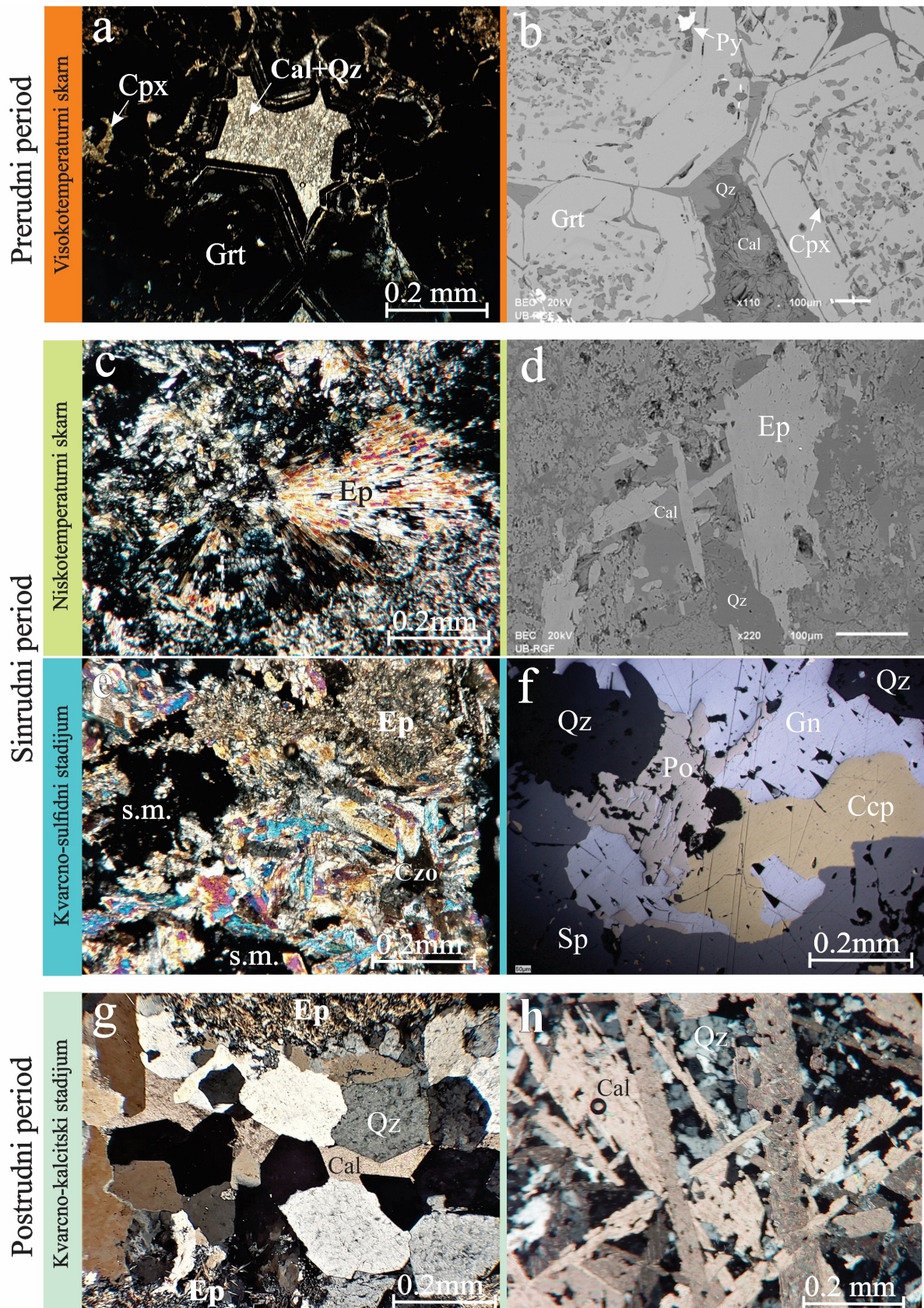
coisit, kvarc, kalcit i aktinolit. Ovi skarnovi su značajno prostorno zastupljeni u ležištu i u ascoijaciji sa sulfidnim mineralima. Drugi stadijum označava ključnu fazu formiranja polimineralnog rudnog agregata od sulfida kao što su arsenopirit, pirit, pirotin, sfalerit, galenit, halkopirit i dr., u paragenezi sa kvarcom, u kvarcno-sulfidnom stadijumu. Treći i poslednji period ističe se značajnim formiranjem kalcita, dok se kvarc javlja u manjoj meri. Ovi minerali ispunjavaju prostore između sulfidnih minerala i/ili formiraju kvarcno-kalcitske žice koje seku stene i rudu nastalu u prethodnim stadijumima formiranja mineralizacije.



Slika 63. Paragenetska skica minerala nastalih u različitim periodima razvoja hidrotermalno-rudonosnog sistema ležišta Rudnik.

S'obzirom na prisustvo kvarca u svim prepoznatim mineralizacionim periodima formiranja hidrotermalno-rudonosnog sistema, istraživanje fluidnih inkluzija zarobljenih tokom kristalizacije kvarca omogućilo je uspostavljanje veze između karakteristika hidrotermalnih fluida i perioda razvoja ležišta Rudnik. Prerudnom periodu, koji je obeležen formiranjem tipičnih skarnovskih minerala, odgovara aktivnost fluida sa relativno visokim temperaturama (>400 °C) i salinitetom od 35-50 mas% NaCl. Međutim, ove karakteristike nisu zabeležene u grupama fluidnih inkluzija iz kvarca ležišta Rudnik. Sinrudnom periodu, koji se odlikuje formiranjem skarnovskih minerala bogatih vodenom fazom i precipitacijom sulfidnih minerala pod uticajem fluida sa nižim temperaturama (<400 °C) i nižim salinitetom (<25 mas% NaCl), odgovaraju karakteristike fluidnih inkluzija iz grupa A, B, C, E i F pronađenih u kvarcu. Postrudni period, koji se odlikuje aktivnostima fluida niske temperature (<200 °C) i izrazito niskog saliniteta (<5 mas% NaCl), prepoznat je u fluidima iz grupe D fluidnih inkluzija.

Razvoj hidrotermalno-rudonosnog sistema ležišta Rudnik



Slika 64. Karakteristični paragenetski odnosi minerala iz različitih perioda razvoja hidrotermalno-rudonosnog sistema skarnovskog ležišta Rudnik (a, c, e, g, h – propuštena svetlost, //N; f – odbijena svetlost //N; b, d – BSE slike). a, b) Visokotemperaturni granatski skarn sa kalcitom i kvarcom. c, d) Niskotemperaturni epidotski skarn. e) Niskotemperaturni epidotski skarn sa sulfidnom mineralizacijom. f) Sulfidni agregat sa kvarcom. g) Kvarcno-kalcitska žica u epidotskom skarnu. h) Prorastanje kalcita i kvarca. Skraćenice (Whitney and Evans, 2010): Cal – kalcit, Ccp – halkopirit, Cpx – klinopiroksen, Ep – epidot, Gn – galenit, Grt – granat, Po – pirotin, Qz – kvarc, Sm – sulfidni minerali, Sp – sferalit.

U visokotemperaturnim skarnovima ležišta Rudnik, granat se ističe kao najzastupljeniji mineral. Prema Meinart et al. (2005), skarnovi bogati granatima, koji nastaju iz nečistih krečnjaka, nazivaju se skarnoidima. Nasuprot tome, neki autori (npr. Pirajno, 2008) klasifikuju skarnoide kao prelazne stene između kornita i pravih skarnova, pri čemu su njihovi protoliti laporci ili laporoviti (glinoviti) krečnjaci. Granati u ležištu Rudnik formirani su iz glinovitih krečnjaka ili laporaca uz prisustvo silicijuma iz magme u oksidacionim uslovima (Milovanović, 2009; Tabela 10).

Granati pripadaju kalcijским iz binarne serije grosular-andradit (ugrandit). Kod pojedinih kristala zapažena je blaga anizotropija i zonarna građa, što je rezultat različitog hemizma uzrokovanog geohemijskim afinitetima i substitucijom, najčešće Al-Fe³⁺. Kristali granata pokazuju optički izotropne delove, koji su obično čisti andraditi, dok su anizotropne zone intermedijarnog sastava, sa karakteristikama grosular/andradit (Kostić et al., 2021). Ove pojave su karakteristične za granate iz grupe ugrandita nastale kontaktnim metamorfizmom (npr. Lessing and Standish, 1973; Murad, 1976; Allen and Buseck, 1988). Uobičajen trend u skarnovskim sistemima pokazuje da rano formirani granati često sadrže više aluminijuma, dok su kasnije formirani granati bogatiji gvožđem (Einaudi et al., 1981; Meinert, 1997). Slična karakteristika granata iz ležišta Rudnik ukazuje na dva uzastopna perioda rasta granata, koji su se odvijali bez značajnih promena pritiska i temperature skarnovsko-hidrotermalnog sistema: prvi kroz progradni izohemijski kontaktni-metamorfizam i drugi kroz progradni metasomatizam, što je u skladu sa trendom u većini skarnovskih sistema (Einaudi et al., 1982; Meinert, 2005). Oscilatorna zonarnost primećena u granatima iz ležišta Rudnik česta je kod granata iz mineralizovanih hidrotermalnih sistema, a posebno je izražena u plićim delovima kontaktno-metamorfnog oreola u odnosu na magmatski intruziv (Smith et al., 2004).

Pored granata, u visokotemperaturnim skarnovima ležišta Rudnik prisutni su monoklinični pirokseni, diopsid i augit. Ovi minerali nastaju reakcijom kvarca i kalcita u otvorenom skarnovskom sistemu (Einaudi et al., 1982; Meinert, 2005). Njihovo retko pojavljivanje ukazuje na nizak sadržaj magnezijske komponente u protolitu. Pod uticajem toplih hidrotermalnih rastvora, diopsid se može transformisati u amfibol bez aluminijuma, kao što su aktinolit ili tremolit, koji su prisutni i u retrogradnim skarnovima ležišta Rudnik.

Granat i klinopiroksen u ležištu Rudnik pokazuju karakteristike slične onima u drugim istraženim skarnovsko-hidrotermalnim sistemima (Meinert et al., 1997; Chang and Meinert, 2008; Gaspar et al., 2008) i kompoziciono su bliski granatima i piroksenima iz Zn tipa skarnovskih ležišta (Meinert et al., 2005). Iako su progradni skarnovi prisutni u ležištu Rudnik, njihova prostorna povezanost sa kontaktnim oreolom oko intruziva i kontaktno-metamorfnim oreolom stena još uvek nije u potpunosti razjašnjena. Ovi skarnovi su uglavnom zapaženi sporadično, pretežno u dubljim nivoima ležišta.

Tabela 10. Komponente koje su potrebne za formiranje najzastupljenijih minerala u skarnovima ležišta Rudnik.

	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + H ₂ O	FeO, Fe ₂ O ₃	MgCO ₃
granat					
diopsid					
epidot					
coisit					

Sinrudni period – Niskotemperaturni skarnovski stadijum

Niskotemperaturni, ili epidot/coisitski skarnovi ležišta Rudnik, predstavljaju retrogradne skarnove druge i treće zone skarnovskih sistema (Einaudi et al., 1982; Meinert, 2005). Ovi skarnovi čine važan deo kompleksnog metamorfno-mineralnog sistema ležišta Rudnik i formiraju se u specifičnim uslovima nižih temperatura i varijabilnog hemijskog okruženja, u poređenju sa progradnim skarnovima.

U sastavu ovih stena, epidot je dominantan mineral. On nastaje reakcijom kalcita, minerala gline i gvožđa iz primarne stene, uz dodatak silicijuma, pri minimalnim temperaturama formiranja od oko 240 °C (Meinert, 2005; Tabela 10). Drugi po zastupljenosti mineral je coisit (klinocosit), koji se formira na sličan način kao epidot, ali sa manjim sadržajem gvožđa, što ga čini stabilnijim na višim temperaturama i retko prisutnim u visokotemperaturnim skarnovima iz ležišta Rudnik.

Aktinolit se sporadično nalazi u uzorcima niskotemperaturnih i visokotemperaturnih skarnova. Ovaj monoklinični amfibol nastaje najčešće metamorfozom dolomitičnih, magnezijumskih laporaca (Einaudi et al., 1982). Sa povećanjem temperature, aktinolit može se obogatiti aluminijumom i preći u hornblendu. Međutim, budući da ova transformacija nije zabeležena u ispitivanim uzorcima, može se zaključiti da su temperature kontaktnog metamorfizma tokom formiranja retrogradnih skarnova bile u kontinuiranom opadanju.

Niskotemperaturni skarnovi formiraju značajan metamorfni oreol koji je vidljiv na površini terena i asociran je sa rudnom mineralizacijom. Zbog litološke heterogenosti gornjokrednog flišnog protolita, distribucija ovih kontaktno-metamorfni stena prati samo opšti obrazac. Specifične sistematske promene u mineralnim asocijacijama su slabije izražene ili potpuno izostaju, što ukazuje na kompleksnost i varijabilnost faktora koji su uticali na formiranje ovog metamorfno-mineralnog sistema u ležištu Rudnik.

Sinrudni period - Kvarcno-sulfidni stadijum

Ovaj stadijum obuhvata formiranje sulfidnog rudonosnog agregata, u kojem su glavni minerali arsenopirit, pirit, pirotin, sfalerit, galenit i halkopirit. Zastupljenost ovih minerala varira u polimineralnom rudnom agregatu u ispitivanim uzorcima iz različitih grupa rudnih tela. Na osnovu međusobnih teksturnih odnosa, identifikovane su različite generacije sulfida koje su nastale u četiri različite vremenske sukcesije, ali u okviru istog stadijuma formiranja sulfida (Sl. 65).

Formiranje sulfidnog agregata ležišta Rudnik započelo je visokotemperaturnom sulfidnom paragenetskom sekvencom u kojoj su glavni minerali arsenopirit i pirit (Sl. 65). U ovoj paragenetskoj sekvenci arsenopirit dominira, što ukazuje na nisko sulfidaciono stanje sistema i depoziciju arsena i gvožđa iz iz niskoalkalnih fluida (Einaudi et al., 2003). Promenom pH vrednosti i temperature, sistem je prešao u alkalnije stanje, a rezultat je precipitacija većinski zastupljenog polimineralnog sulfidnog agregata koji sadrži gvožđe, olovo, cink i bakar, u okviru niskotemperaturne paragenetske sekvence, što je slično drugim skarnovskim sistemima (Einaudi et al., 2003).

Kada je arsenopirit intenzivno prisutan u rudi, formira masivni monomineralni agregat ili brojne rudne žice koje često presecaju prethodno formiran šelit ili petrogene minerale (Sl. 65a). U grupama rudnih tela sa manjim intenzitetom pojavljivanja, arsenopirit formira male euhedralne kristale, a ponekad i ređe radijalne kristale koji su cementovani mlađim galenitom, sfaleritom, halkopiritom i pirotinom ili njihovim polimineralnim agregatom (Sl. 65a-c). U grupi rudnih tela Beždan, arsenopirit pokazuje tekture češljastog srastanja sa

piritom, što ukazuje na kogenetsko formiranje ova dva minerala tokom ranog kvarcno-sulfidnog stadijuma (Sl. 65e).

Pirit je prisutan u grupi rudnih tela Bezdan, posebno u piritско-arsenopiritским žicama i u dubljim zonama ležišta (npr, bušotina P330A, uzorak PA), gde formira piritско-pirotинско-arsenopiritске žice. Postoje dve generacije piritа. Starija generacija piritа (Py1) formira masivni agregat koji je često intenzivno kataklaziran i cementovan polimineralnim agregatom pirotina, galenita, sfalerita i halkopirita (Sl. 65d). Ponekad je u euhedralnim zrnima koja takođe cementuju mlađi polimineralni agregat. Druga generacija piritа (Py2) se pojavljuje zajedno sa arsenopiritom i pokazuje već pomenute češljaste strukture prorastanja (Sl. 65e).

Pirotin je najrasprostranjeniji i najzastupljeniji sulfidni mineral u ležištu Rudnik, prisutan u svim ispitivanim grupama rudnih tela. Formira četiri različite generacije koje se mogu definisati na osnovu mikroteksturnih odnosa sa drugim sulfidima. Najstarija generacija pirotina (Po1) nalazi se u tabličastim ili zaobljenim zrnima koja su cementovana galenitom, sfaleritom ili njihovim polimineralnim agregatom (Sl. 65f). Ova generacija je retko prisutna u rudi i uglavnom se nalazi u grupama rudnih tela Prlovi, Azna i Nova Jama. Najzastupljenija generacija pirotina (Po2) intenzivno prorasta sa sulfidnim agregatom galenita, sfalerita i halkopirita (Sl. 65g). Ova generacija pirotina izgrađuje najveći broj rudnih tela u ležištu. Mlađa generacija pirotina (Po3) formirana je u sledećoj sukcesiji i prepoznatljiva je po zamenjivanju galenita i sfalerita na obodima njihovih zrna (Sl. 65h, i). Prisutna je u grupi rudnih tela Mali Šturac, Srednji Šturac i Gušavi Potok. Najmlađa generacija pirotina (Po4) relativno je česta u rudnim telima i formirana je kroz tekstone transformacija u halkopiritu i sfaleritu (Sl. 65j, k).

Sfalerit je prisutan u svim rudnim telima, ali intenzitet njegove pojave značajno varira, slično kao i kod galenita (od 5 vol% do 65 vol%); podređen je u odnosu na pirotin. Posebno je zastupljen u grupi rudnih tela Srednji Šturac (više od 60 vol%). Sfalerit formira dve generacije koje su u skoro svim ispitivanim grupama rudnih tela. Starija generacija (Sp1) prorasta sa pirotinom, galenitom i halkopiritom u polimineralnom sulfidnom agregatu (Sl. 65f, g, k). Ova generacija formira i svoj monomineralni agregat kada je prisustvo sfalerita značajnije u odnosu na druge mineralne faze u rudi. Mlađa generacija sfalerita (Sp2) formira se u halkopiritu putem sekundarnih teksturnih transformacija, stvarajući brojne orijentisane "skeletne" kristale i "zvezde" u halkopiritu (Sl. 65l).

Galenit je prisutan u svim grupama rudnih tela, ali sa značajno varirajućim intenzitetom zastupljenosti u rudi (od 5 vol% do 70 vol%). Formira dve generacije, pri čemu je intenzitet pojave starije generacije veći u odnosu na mlađu. Starija generacija galenita (Gn1) formirana je istovremeno sa pirotinom, sfaleritom i halkopiritom, stvarajući polimineralni rudonosni agregat (Sl. 65f, k). U rudnim telima sa značajnim prisustvom galenita, on formira i sopstveni monomineralni agregat (Sl. 65h). Starija generacija galenita prisutna je u svim grupama rudnih tela. Mlađa generacija galenita (Gn2) formira nepravilne i izdužene agregate koji cementuju prsline u pirotinu (Po1), dok istovremeno prorasta sa halkopiritom (Ccp2) (Sl. 65m, n). Ova manje zastupljena generacija galenita uvek je povezana sa pojavama bizmuta i Bi₂Te fazom, koji formiraju zrna i izdvajanja orijentisana duž kristalografskih pravaca u galenitu (Sl. 65 m,n). Najčešće je prisutna u grupama rudnih tela Jezero-Mali Do, Mali Šturac, Nova Jama i Gušavi Potok.

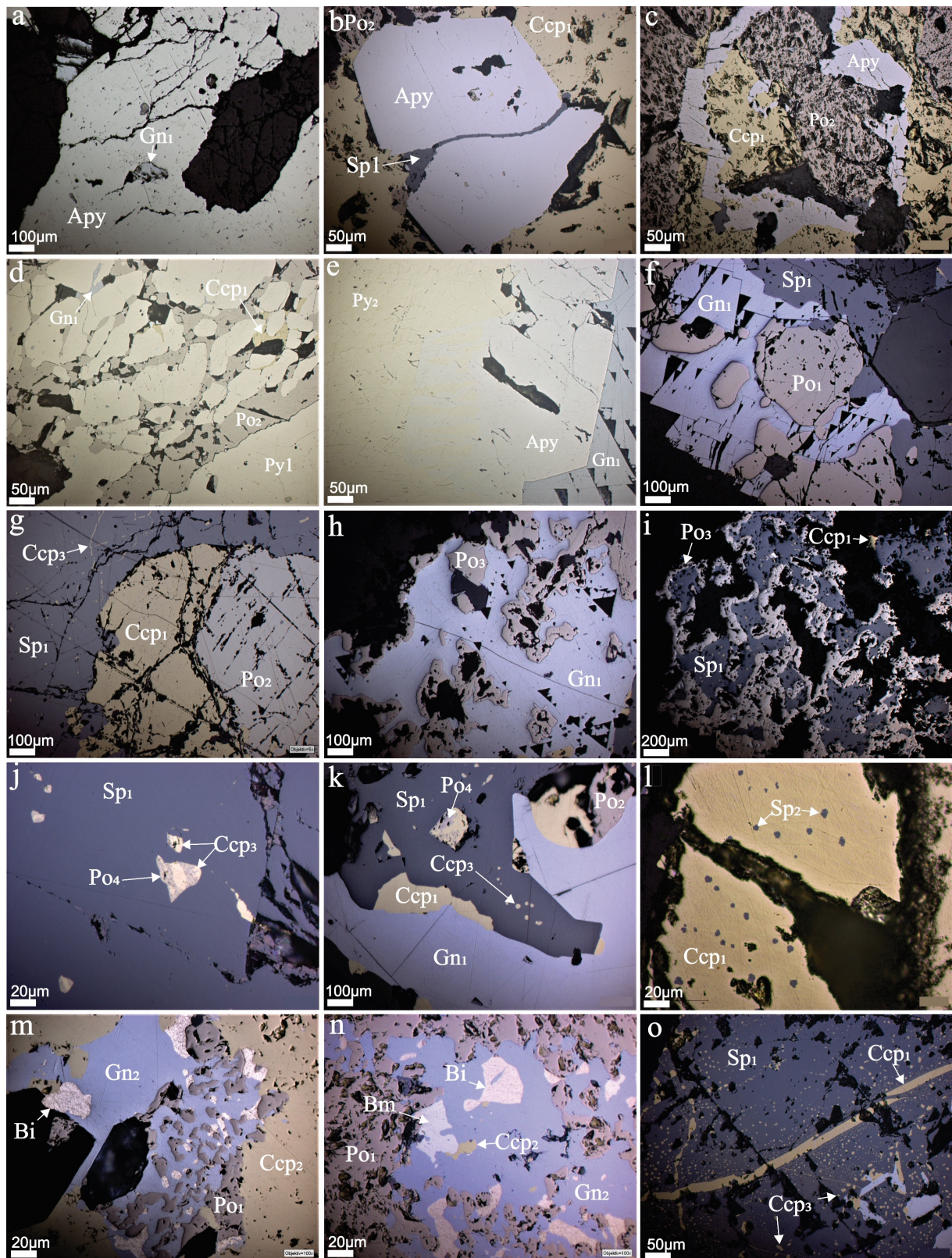
Halkopirit je manje zastupljen od galenita i sfalerita u rudi ležišta Rudnik. U grupama rudnih tela Azna, Mali Šturac i pojedinim rudnim telima grupe Gušavi potok, halkopirit čini gotovo u potpunosti bakronosna rudna tela. U drugim rudnim telima prisustvo halkopirita značajno varira. Prisutan je u tri generacije. Najstarija generacija (Ccp1) je prisutna u svim grupama rudnih tela, zajedno sa pirotinom, galenom i sfaleritom u polimineralnom agregatu (Sl. 65c, g, j-m). Mlađa generacija halkopirita (Ccp2) je ređa i prorasta sa galenitom (Gn2)

(Sl. 65k-m, n). Uočena je u rudnim telima iz grupa Mali Šturac, Srednji Šturac, Gušavi Potok i Bezdán. Najmlađa generacija halkopirita (Ccp3) prisutna je u paralelnim, često polisintetičkim lamelama i tačkastim izdvajanjima duž kristalografskih pravaca u sfaleritu (Sl. 65g, j, o). Prisutna je u velikom broju rudnih tela. Ovakav način pojave halkopirita u sfaleritu pripisuje se rezultatima eksolucijskog procesa (Barton, 1978), zamene (Kojima and Sugaki, 1987. i dr.) i ko-precipitacije u ova dva sulfida (Kojima et al., 1995). Ova teksturna karakteristika je relativno česta pojava u sulfidnim rudama nastalim u skarnovskim ležištima. U slučaju zamene, razvija se kao rezultat hemijske reakcije između bakra iz rudonosnog fluida i gvožđa iz sfalerita. S'obzirom na intenzitet ove pojave u određenim uzorcima iz ležišta Rudnik, ova generaciju halkopirita, kao i u slučaju izdvajanja sfalerita u halkopiritu, izdvojena je kao posebna, mlađa generacija. Dodatna mineraloška ispitivanja bila bi od pomoći u definisanju tačne pozicije u paragenezi sulfida ležišta Rudnik.

Pored glavnih sulfidnih minerala u rudi iz ležišta Rudnik, primećeno je prisustvo brojnih drugih sulfidnih minerala, koji su količinski manje zastupljeni (Stojanović et al., 2016). U ovoj studiji, identifikovano je prisustvo minerala nikla, srebra i kalaja, koji asociraju sa uobičajenom mineralizacijom ležišta Rudnik u pojedinim grupama rudnih tela. Grupa minerala koju čine brajthauptit, ferokesterit i različite legure sa srebrom nastali su u kvarcno-sulfidnom stadijumu, dok su naknadnom transformacijom Ag-Fe-Ni-S sistema u halkopiritu kogenetski stvoreni argentopetlandit i makinavit (Kerestedjian and Bonev, 2001; Mucke, 2017). Na isti način, u Fe-Ni-S sistemu, došlo je do izdvajanja pentlandita u niklom obogaćenom piritu. Sastav opisane mineralne asocijacije ukazuje na obogaćenje Ni, Ag, Sn i In u kasnijem stadijumu hidrotermalnog procesa, lokalno u pojedinim delovima ležišta.

Postrudni period - Kvarcno-kalcitni stadijum

Ovaj stadijum karakteriše formiranje velike količine kalcita i, u manjoj meri, kvarca. Ova dva minerala rastu zajedno, formirajući sekundarne teksture rasta. Minerali ovog stadijuma se nalaze u celom ležištu, a posebno su zastupljeni u rudnim žicama gde cementuju prostore između sulfida, često asocirani sa mineralima bakra i gvožđa.



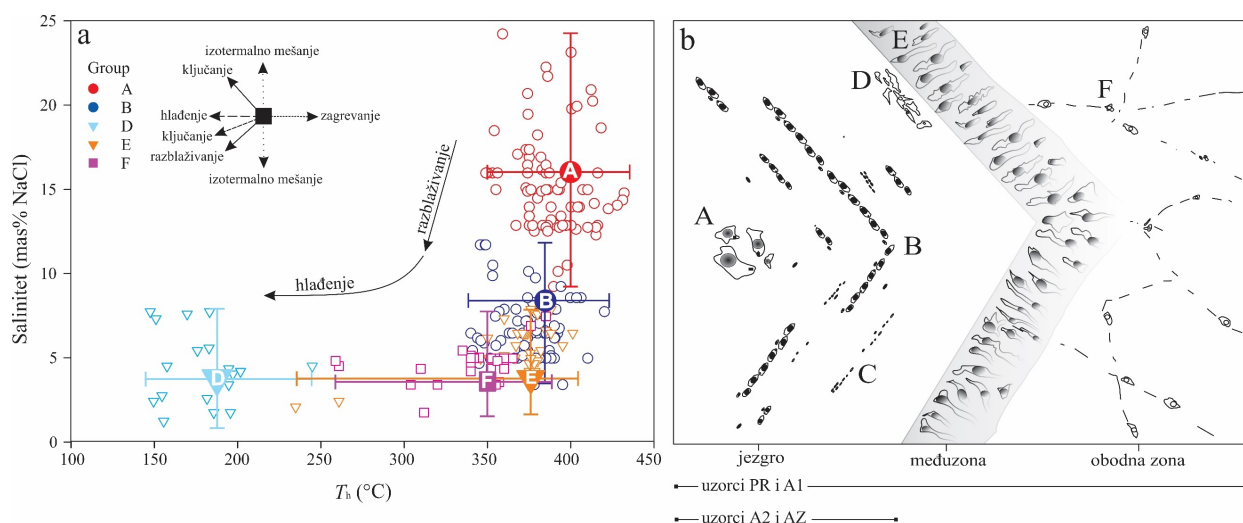
Slika 65. Različite generacije sulfidnih minerala iz ležišta Rudnik. a) Arsenopirit (Apy) čije pukotine cementuje starija generacija galenita (Gn₁). b) Zrno arsenopirita cementovano mlađim mineralnim agregatom istovremeno nastalog halkopirita (Ccp₁), sfalerita (Sp₁) i pirotina (Po₂). c) Ostaci euhedralnog zrna arsenopirita cementovani halkopiritom (Ccp₁) i pirotinom (Po₂) koji prorastaju. d) Pirit (Py₁) cementovan pirotinom (Po₂), galenitom (Gn₁) i halkopiritom (Ccp₁). e) Češljasto prorastanje arsenopirita (Apy) i pirita (Py₂). Starija generacija pirotina u obliku tabličastih zrna (Po₁) cementovana agregatom galenita (Gn₁) i sfalerita (Sp₁). g) Polimineralni agregat halkopirita (Ccp₁), pirotina (Po₂) i sfalerita (Sp₁) u kojem se nalaze izdvajanja najmlađe generacije halkopirita (Ccp₃). h) Zrno galenita (Gn₁) po obodu cementovano pirotinom (Po₃). i) Zrno sfalerita (Sp₁) cementovano pirotinom (Po₃). Izdvajanja halkopirita (Ccp₁) u sfaleritu (Sp₁) i transformacija halkopirita u pirotin (Po₄). k) m) Gn₂, Bi, Ccp₂, Po₁. n) Bi, Bm, Ccp₂, Po₁, Gn₂. o) Sp₁, Ccp₁, Ccp₃.

Istovremeno nastali agregat galenita (Gn_1), halkopirita (Ccp_1), pirofena (Po_4) i sfalerita (Sp_1) sa izdvajanjima mlađe generacije halkopirita (Ccp_3) i njene transformacije u pirofena (Po_4). l) Pojava mlađe generacije sfalerita (Sp_2) u halkopiritu (Ccp_1). m) Prorastanje mlađe generacije halkopirita (Ccp_2) i galenita (Gn_2) karakteristično asocirane sa samorodnim bizmutom (Bi) koja cementuje najstariju generaciju pirofena (Po_1). n) Mlađa generacija galenita (Gn_2) asocirana sa samorodnim bizmutom (Bi) i bizmutinitom (Bm) cementuje stariju generaciju pirofena (Po_1). o) Starija generacija sfalerita (Sp_1) u kojoj su izdvajanja halkopirita (Ccp_3).

6.2. Evolucija fluida i uslovi formiranja hidrotermalno-rudonosnog sistema

Evolucija fluida

Dijagram odnosa temperature homogenizacije (T_h) i saliniteta predstavlja definisane grupe fluidnih inkluzija i ilustruje promene ovih parametara tokom evolucije hidrotermalnog sistema, odnosno formiranja inkluzija od jezgra do oboda kristala kvarca (Sl. 66).



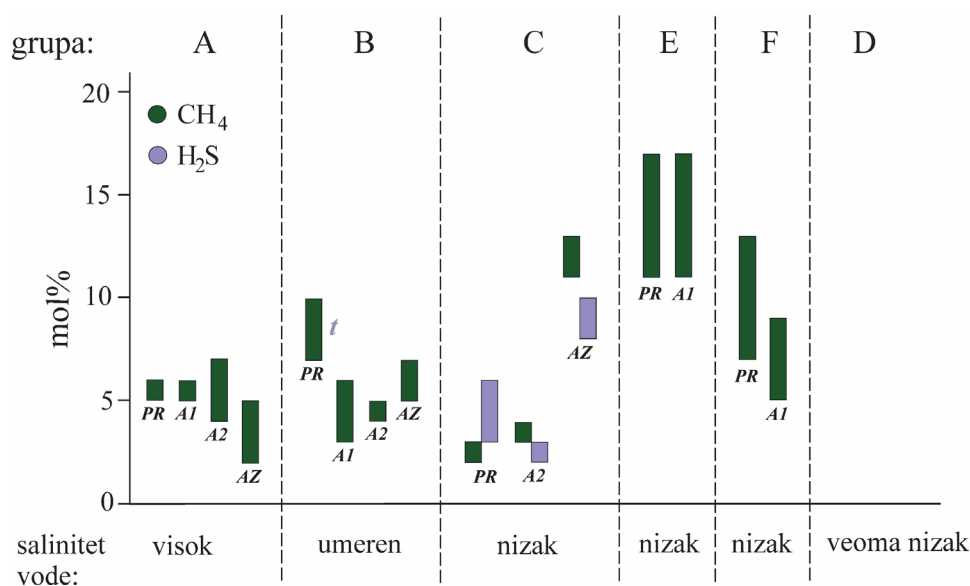
Slika 66. a) Dijagram T_h i saliniteta za fluidne inkluzije ležišta Rudnik (trendovi evolucije fluida prema Wilkinson, 2001). b) Način pojavljivanja i teksturni odnosi između definisanih grupa fluidnih inkluzija u ispitivanim uzorcima.

Proces razblaživanja fluida na skoro konstantnim visokim temperaturama prepoznat je između relativno velikih inkluzija u klasterima (grupa A) i inkluzija u tragovima unutar jezgra kristala (grupa B). Pojavljivanje blisko postavljenih zona rasta kristala u kojima je zarobljena grupa B ukazuje na veoma brzu kristalizaciju kvarca u početnom stadijumu evolucije sistema. Proces hlađenja fluida pri sličnom ili istom salinitetu ilustrovan je prelazom inkluzija zarobljenih u međuzoni rasta (grupa E) u one u perifernim zonama rasta kvarca (grupa F). Inkluzije grupe D, koje se najčešće nalaze u zoni oboda i jezgra, nastale su kasnije i verovatno predstavljaju infiltraciju meteorskih rastvora (skoro čiste H_2O) duž pukotine u kvarcu.

Postojanje inkluzija bogatih tečnim fazama (grupe A i B) i gasovitim fazama (grupa C) u jezgru kristala sugerise moguće prisustvo skupa fluidnih inkluzija nastalih ključanjem hidrotermalnog fluida. Očuvanje inkluzija bogatih tečnom fazom i retka pojava inkluzija bogatih parom takođe je u skladu sa hipotezom o ključanju tečnosti i može poslužiti kao indirektan dokaz postojanja ovog procesa u hidrotermalnom sistemu (Roedder, 1984. i dr.).

U okviru jednostavnog binarnog sistema H_2O i $NaCl$, kao što je slučaj u sistemu ležišta Rudnik, ključanje hidrotermalnog fluida proizvodi tečnosti male gustine slične pari i tečnosti visoke gustine koje su relativno obogaćene sa H_2O i $NaCl$ (Bakker, 2019). Ovaj efekat raspodele fluidnih faza odgovara izmerenom salinitetu u grupama B i C, kao i zapreminskim udelima mehurića pare u oba tipa inkluzija na sobnoj temperaturi. Dokazi o postojanju procesa

ključanja mogu se pouzdano obezbediti proučavanjem distribucije gasova kao što su CO₂, CH₄ i H₂S između inkluzija bogatih tečnom fazom (grupa B) i inkluzija bogatih gasovitom fazom (grupa C). Distribucija gasova se može modelovati jednačinom koja uključuje vodu, gas i soli (Bakker, 1997). Relativno homogeni fluid bogat H₂O fazom, koji ima slične karakteristike kao fluidi iz ležišta Rudnik (90 mol% H₂O, 4,5 mol% CO₂, 0,5 mol% CH₄, 5 mol% NaCl), može biti nemešljiv sa fluidima drugih karakteristika pri temperaturi od 350 °C i pritisku od 62 MPa, pri čemu će proizvoditi mehuriće gasova koji su relativno obogaćeni smešama gasa (CH₄ i CO₂) i redukovanim sadržajem NaCl. Hlađenjem fluida, tečna faza će postati obogaćena sa NaCl i osiromašena gasovitim komponentama, dok se u gasovitoj fazi dešava suprotan proces. Relativne proporcije CO₂ i CH₄ u gasnoj smeši se razvijaju na različite načine, pošto je parna faza relativno obogaćena CH₄, a tečna faza relativno obogaćena CO₂. Pretpostavlja se da se H₂S ponaša slično kao CH₄ tokom ključanja. Ova razmatranja nisu u skladu sa zapažanjem da inkluzije grupe C imaju niže koncentracije CH₄ nego inkluzije grupe B (Sl. 67).

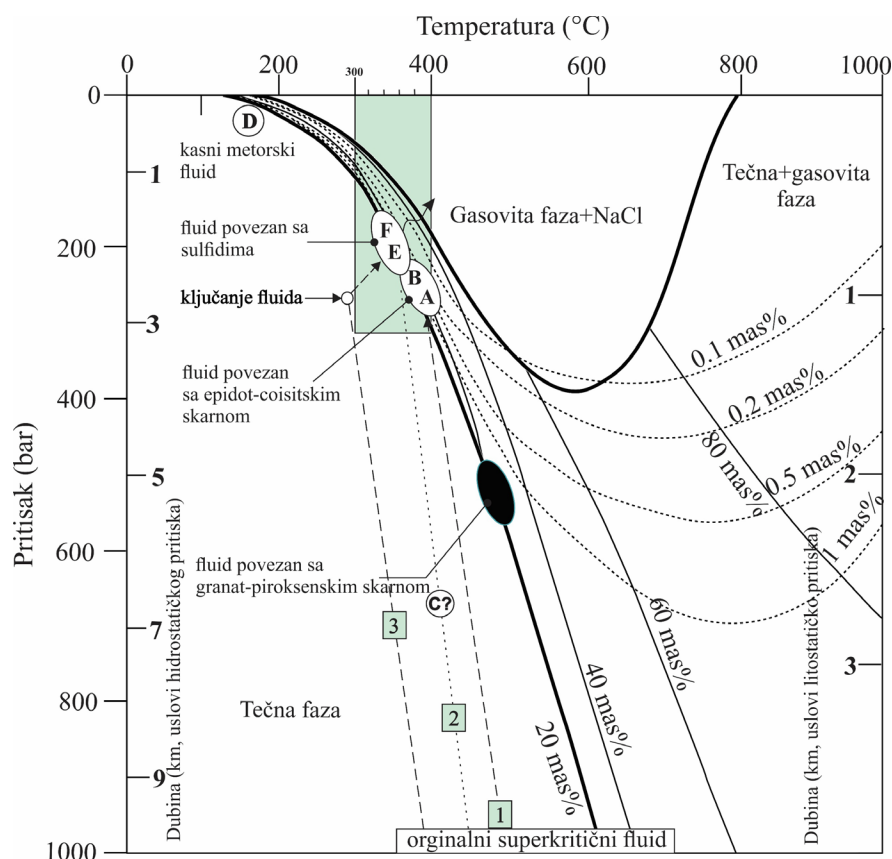


Slika 67. Sadržaj CH₄ i H₂S (u mol%) u mehurićima pare koji se uglavnom sastoje od CO₂, na osnovu Raman spektroskopskih merenja; simbol t označava prisustvo tragova H₂S.

Model fazne evolucije fluida iz ležišta Rudnik je prikazan na slici 69. Početni fluid je u inkluzijama grupe A, koje uglavnom sadrže H₂O-NaCl sa manjim količinama CO₂ i tragovima CH₄. Inkluzije grupe B beleže razblaženje početnog fluida na skoro konstantnim temperaturama, uz blago povećanje sadržaja CH₄. Nakon toga, u sistem se infiltrira tečna faza bogata gasovima, većinski CO₂ sa značajnim količinama CH₄ i H₂S (sastav grupe C). Ovaj fluid obogaćen gasovima potiče sa sličnih dubina kao i prvobitni fluid i/ili može predstavljati deo fazne separacije drugog tipa superkritičnog fluida. Osobine ovih tečnosti verovatno su kontrolisane hemijskim osobinama stena kroz koje su se kretali fluidi (Ferry et al., 2001). Fluidi obogaćeni gasovi su u velikoj meri očuvani u uzorku AZ uzetog iz vulkanske dijatreme.

Sledeća faza formiranja inkluzija fluida pronađena je u zoni oboda rasta kvarca i predstavljena je fluidom bogatim H₂O, sa značajnim količinama CO₂ i CH₄, uz odsustvo H₂S (grupa E). Promene kompozicionih karakteristika fluida prate nagle promene u rastu kristala kvarca, što je vidljivo pojavom tekstura rasta, dok temperatura homogenizacije ostaje slična grupi B. Grupe E i F reprezentuju efekat ključanja hidrotermalnog fluida usled pada temperature, pri čemu grupa F u obodnoj zoni rasta kvarca predstavlja zaostalu tečnost u sistemu sa relativno niskim salinitetom. Proizvedena parna faza gubi se u sistemu otvorenih pora primećenih u zoni oboda kvarca, pa je gasovita smeša u preostaloj tečnoj fazi relativno obogaćena CO₂, kao što se vidi na slici 67: niži CH₄ u grupi F u odnosu na grupu E; što je pozitivan argument za ključanje hidrotermalnog fluida na osnovu analize sastava gasovite faze

inkluzija bogatih tečnom fazom. Konačno, karakteristike fluida iz grupe D odgovaraju fluidu zarobljenom na relativno niskim temperaturama i salinitetu sa samo tečnom fazom.



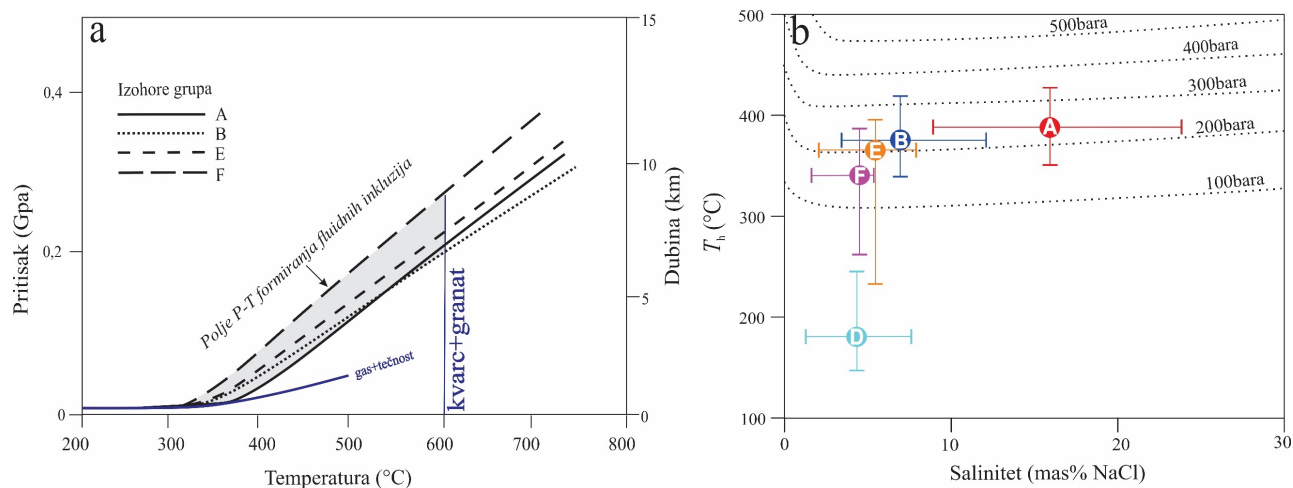
Slika 68. Fazna evolucija fluida u ležištu Rudnik na osnovu analize fluidnih inkluzija (dijagram prema Fournier, 1999). Dokazana su tri hidrotermalna impulsa iz originalnog superkritičnog fluida. Trajektorija fluida 1 pokazuje postepeni fazni prelaz od tečnog ka tečno-gasovitom stanju pri temperaturi od oko 400 °C i pritisku od 200 do 250 bara, što odgovara hidrostatskoj dubini od 2 do 2,5 km (grupe fluidnih inkluzija A i B). Trajektorija fluida 2 je nepoznata, ali završetak faznog prelaza je blizu polja stabilnosti gasovite faze. Trajektorija fluida 3 pokazuje nagli fazni prelaz od tečnog ka tečno-gasovitom stanju usled ključanja na temperaturi od oko 380 °C, što odgovara pritisku od oko 200 bara i dubini od oko 2 km (grupe fluidnih inkluzija E i F). Trajektorija fluida koji je bio aktivan tokom visokotemperaturnog skarnovskog stadijuma nije poznata zbog nedostatka fluidnih inkluzija u tom stadijumu, ali se na osnovu parageneze očekuje u prostoru obeleženom crnom bojom.

Uslovi nastanka hidrotermalnog sistema

Pritisak i temperatura pri kojima je nastao hidrotermalni rudonosni sistem polimetaličnog ležišta Rudnik određeni su iz proračuna vrednosti gustine izohora definisanih grupa fluidnih inkluzija i konstantovane mineralne parageneze u skarnu. Izohore gustine fluidnih inkluzija izračunate su iz vrednosti mikrotermometrijskih podataka grupa A, B, E i F u softveru AkSo_NaCl prema uputstvima Bakker, 2018. Proračun nije obuhvatio grupu D, čije vrednosti mikrotermometrijskih podataka i sastav ukazuju na karakteristike fluida nastalih nakon procesa formiranja skarna i rude (mešanje sa meteorskim fluidima, kvarcno-kalcitski stadijum) i grupu C (ograničenja proračuna mikrotermometrijskih podataka zbog niske gustine gasovite faze).

Slika 69 pokazuje da su sve fluidne inkluzije formirane unutar relativno sličnog opsega vrednosti pritiska i temperature (PT). Izračunate izohore za grupe A, B, E i F odgovaraju plitkim uslovima kontaktnog metamorfizma (tj. uslovima albit-epidot i hornblenda-hornfels facija). Procenjena donja granica temperature formiranja skarna je od ~330 °C, što bi odgovaralo minimalnoj temperaturi na kojoj se formira epidot u niskotemperaturnom skarnu (Sl. 69). Gornju granicu obeležava prisustvo granata grosular-andraditskog sastava, koji se

može formirati u relativno širokom temperaturnom opsegu između 400 i 700 °C. U prisustvu kvarca, grosular je stabilan do ~600 °C, kada ova dva minerala reaguju i formiraju volastonit i anortit (Storre 1970). Odsustvo volastonita i plagioklasa (anortita) u skarnovima ležišta Rudnik ukazuje na maksimalnu temperaturu formiranja ovih stena od ~600 °C, odnosno ograničava uslove razvoja skarnovskog sistema koji odgovaraju hornblenda-kornitskoj faciji (Winkler, 1976).

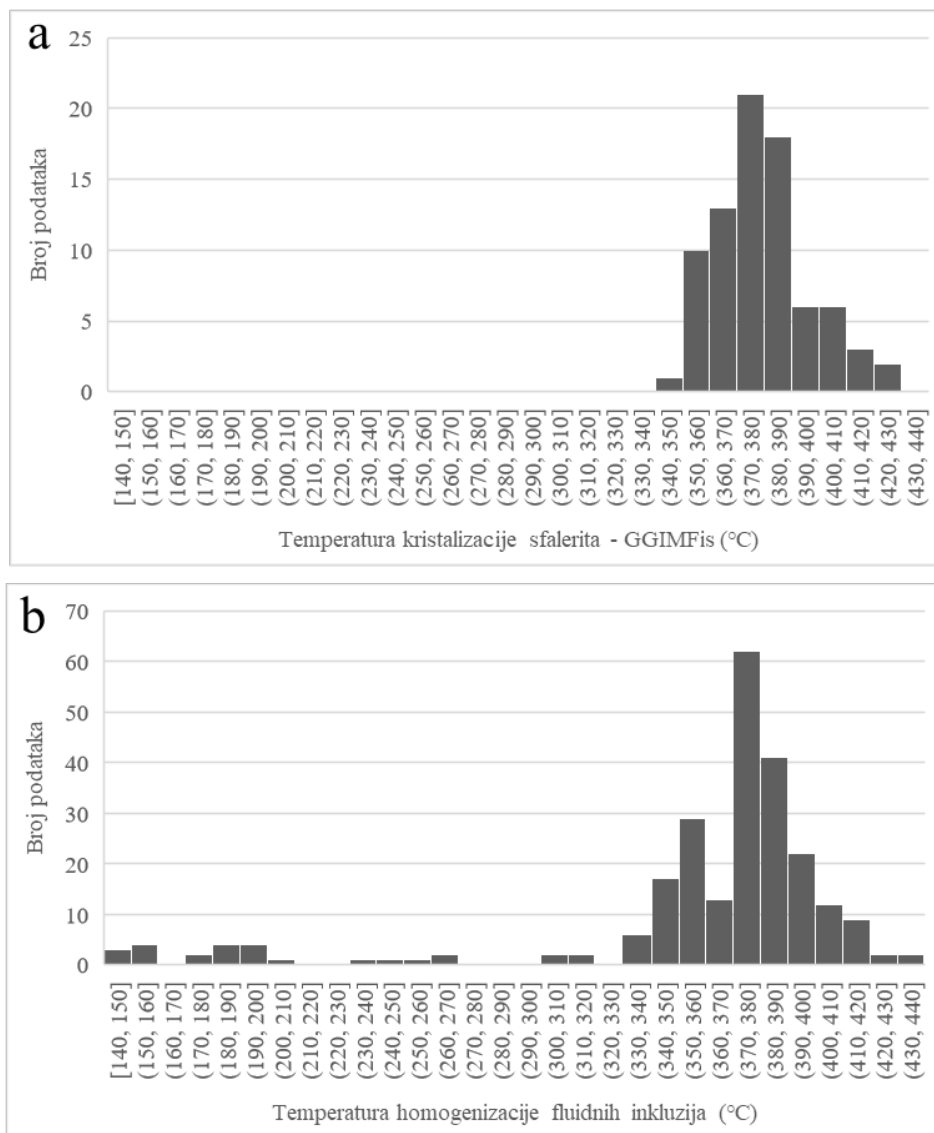


Slika 69. a) Dijagram PT uslova formiranja fluidnih inkluzija na osnovu izohora grupa fluidnih inkluzija i mineralnog sastava u skarnu. PT uslovi formiranja hidrotermalno-rudonosnog sistema ležišta Rudnik su označeni sivom bojom i odgovaraju uslovima za formiranje albit-epidot i hornblenda-kornitske metamorfne facije. b) Vrednosti pritiska prilikom formiranja hidrotermalno-rudonosnog sistema ležišta Rudnik, izračunate na osnovu definisanih grupa fluidnih inkluzija u sistemu NaCl-H₂O prema Driesner and Heinrich (2007).

Pritisak u hidrotermalno-rudonosnom sistemu, kao i pri formiranju skarna, odnosno sulfidne mineralizacije, procenjen je primenom izobarnih jednačina Driesnera and Heinricha (2007), korišćenjem softvera AqSo_NaCl (Bakker, 2018, 2019) i mikrotermometrijskih merenja iz odgovarajućih grupa fluidnih inkluzija. Kao bitna pretpostavka uzeto je da pritisak formiranja fluidnih inkluzija u hidrotermalnom sistemu koji ključa odgovara uslovima hidrostatskog pritiska celokupnog hidrotermalnog sistema (Roedder i Bodnar 1980; Thiersch et al., 1997; Zhong et al., 2014; Zhou et al., 2017; Zhang et al., 2018 i dr). Na osnovu ovakve pretpostavke, izračunati pritisak i temperatura homogenizacije inkluzija sa većim sadržajem tečne faze jednaki su uslovima formiranja fluidnih inkluzija u slučaju kada koegzistirajuće tečnosti bogate parom nisu zarobljene u sistemu. Na osnovu ovoga možemo zaključiti da su grupe A i B nastale u relativno malom opsegu pritisaka kao posledica brze kristalizacije kvarca, dok grupa E, a posebno grupa F, pokazuje veći raspon pritisaka prilikom kojih su stvorene fluidne inkluzije (Sl. 69). Raspon pritiska za ove grupe fluidnih inkluzija je od 180 do 330 bara, pri čemu najveći broj merenja pokazuje vrednosti od ~200 bara, što odgovara ključanju hidrotermalne tečnosti na dubini od ~2 km pod uslovima hidrostatskog pritiska.

Temperaturu formiranja sulfidnog polimineralnog agregata procenjena je na osnovu temperature kristalizacije sfalerita, koristeći geotermometar GGIMFis (Frenzel et al., 2016). Sfalerit je geotermometar čiji sadržaj Fe i mikroelemenata Ga, Ge, Mn i In u kristalnoj rešetki, zavisi od temperature kristalizacije sfalerita, odnosno samog polimineralnog agregata sa kojim je sfalerit u paragenezi. Geotermometar GGIMFis se može koristiti za procenu prosečne temperature formiranja za pojedina ležišta, ali i za odvajanje temperaturnih intervala rudne mineralizacije u pojedinačnim sfaleritima (Frenzel et al., 2016; Bauer et al., 2019. i dr). Temperature formiranja sfalerita iz ležišta Rudnik pokazuju razlike u skladu sa prethodno opisanim hemijskim razlikama sfalerita. Proračun pokazuje da je sfalerit nastao u temperaturnom intervalu od 349 °C do 427 °C sa normalnom distribucijom ukupnog broja izračunatih podataka (Sl. 70). Ovaj temperaturni interval, a posebno modalna vrednost od

370-380 °C, u skladu je sa temperaturama dobijenim mikrotermometrijskim merenjima fluidnih inkluzija i sa sigurnošću predstavlja temperaturu formiranja polimineralnog rudnog agregata ležišta Rudnik (Sl. 70).



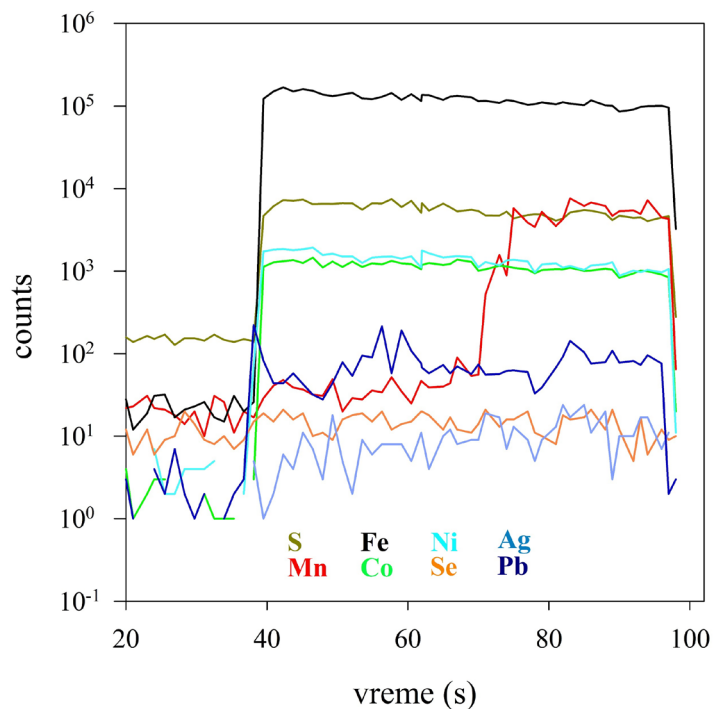
Slika 70. Histogrami distribucije vrednosti T_h iz ukupne populacije fluidnih inkluzija iz definisanih grupa i vrednosti temperature formiranja sfalerita izračunate na osnovu GGIMFs geotermometra.

6.3. Koncentrisanje, distribucija i izvor mikroelemenata u hidrotermalno-rudonosnom sistemu

Mehanizmi koncentrisanja i substitucije mikroelemenata u sulfidima

Pirotin

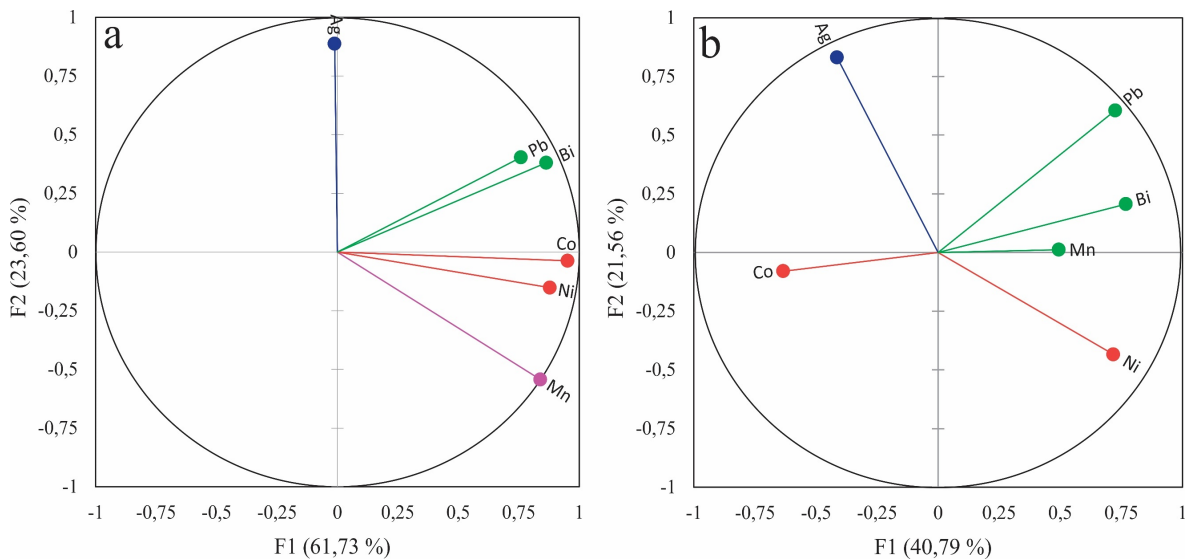
Profilna linija LA-ICP-MS analize Co i Ni, elemenata koji dostižu najveće koncentracije u pirotinu, prati linije izotopa Fe i S, pokazujući da su ovi elementi ugrađeni u strukturnu rešetku pirotina (Sl. 71). Najčešći mehanizam koncentracije Co i Ni u pirotinu je spregnuta ili direktna supstitucija sa Fe ($2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$) (Maslennikov et al., 2009; Reich et al., 2013; Grant et al., 2018; Yang et al., 2022. i dr.).



Slika 71. Profilna linija LA-ICP-MS analize pirotina ležišta Rudnik.

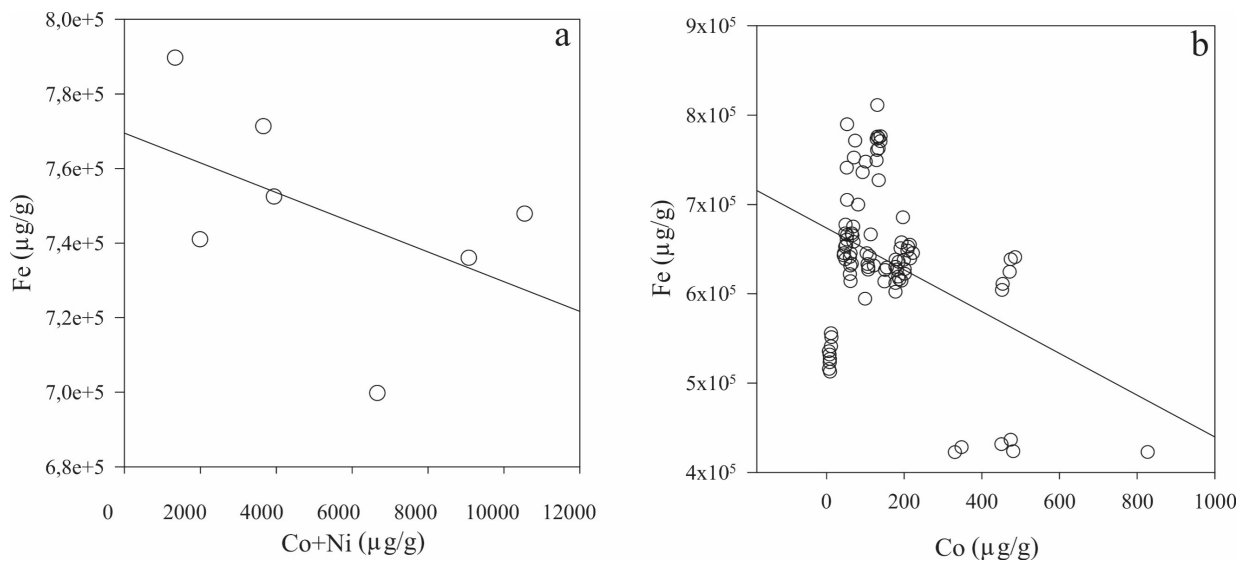
Mehanizam spregnute supstitucije u pirotinu iz ležišta Rudnik otkriven je u uzorcima gde postoji jaka pozitivna korelacija između Co i Ni, uz negativnu korelaciju između Fe i Co+Ni (Sl. 72a, 73b). Ovaj mehanizam je prepoznat u uzorcima PA, P7, G12, SN i S9. U drugim uzorcima, pozitivna korelacija između Co i Ni je odsutna ili negativna (Sl. 72b), što dovodi do odsustva korelacije između Co i Ni u ukupnom broju merenja. Pored toga, dodatni mehanizam koncentracije Co i Ni je direktna supstitucija sa Fe, posebno Co (Co^{2+} , $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$). U prilog postojanju ovog mehanizma je slaba negativna korelacije između Co i Fe u ukupnom broju merenja (Sl. 73b). Visok sadržaj Ni u pirotinu najčešće se povezuje sa prisustvom pentlandita, koji je relativno često prisutan u pirotinu, što smanjuje negativnu korelaciju Fe i Ni u ukupnom broju merenja.

Profilna linija LA-ICP-MS analize u uzorcima sa niskim sadržajem Mn je ravna i prati izotope Fe, S, Ni i Co (Sl. 71). Ulazak Mn u pirotin u ograničenom sadržaju moguć je kao posledica kompatibilnosti elemenata u kristalnoj rešetki ovog minerala, gde se pojavljuje kao tzv. element nečistoće (Lipko et al., 2022). U uzorcima sa višim sadržajem Mn, ravne linije profila analize LA-ICP-MS prelaze u neravne sa nekoliko izrazitih pikova, što ukazuje na prisustvo čvrstih inkluzija, najverovatnije petrogenih minerala (Sl. 71).



Slika 72. Dijagram PCA analize podataka LA-ICP-MS iz pirotina.

Nepravilne profilne linije LA-ICP-MS analize Pb, Ag i Bi pokazuju da se ovi elementi ne nalaze u kristalnoj rešetki pirotina, već predstavljaju čvrste inkluzije, najverovatnije galenita sa povišenim sadržajem Ag i Bi (Sl. 71) (George et al., 2015). Na to ukazuje i postojanje jake korelacija ova dva elementa (Sl. 72a).

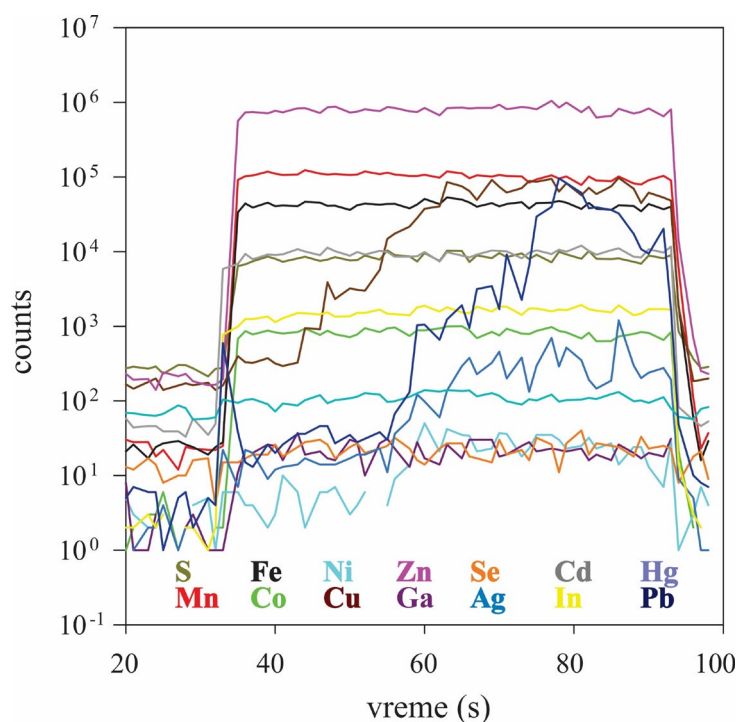


Slika 73. Negativna korelacija Fe sa Co+Ni u uzorku PA. Negativna korelacija Fe i Co u ukupnom broju analiziranih tačaka u pirotinu.

Sfalerit

Sfalerit značajno koncentriše divalentne katjone kao što su Fe, Mn, Cd i Cu, koji zbog sličnog atomskog radijusa efikasno ulaze u kristalnu rešetku sfalerita, obično direktnom supstitucijom sa Zn (Johan, 1988; Cook et al., 2009).

Prava linija profila LA-ICP-MS analize Fe i Mn, elemenata koji dostižu najveće koncentracije, potvrđuje da se ovi elementi nalaze u kristalnoj rešetki sfalerita iz ležišta Rudnik (Sl. 74). Negativna korelacija između Fe i Zn ukazuje na mehanizam direktne supstitucije ova dva elementa u sfaleritu ($Zn^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$), što doprinosi značajnom obogaćivanju sfalerita sa Fe (Seifert and Sandmann, 2006; Murakami and Ishihara, 2013) (Sl. 75).



Slika 74. Profilna linija LA-ICP-MS analize sfalerita ležišta Rudnik.

Nasuprot tome, slaba pozitivna korelacija između Mn i Zn pokazuje odsustvo mehanizama supstitucije ova dva elementa (Sl. 74). Ulazak Mn u kristalnu rešetku sfalerita je rezultat direktne supstitucije sa Fe ($Mn^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$), na šta ukazuje postojanje negativne korelacije između Mn i Fe (Sl. 75).

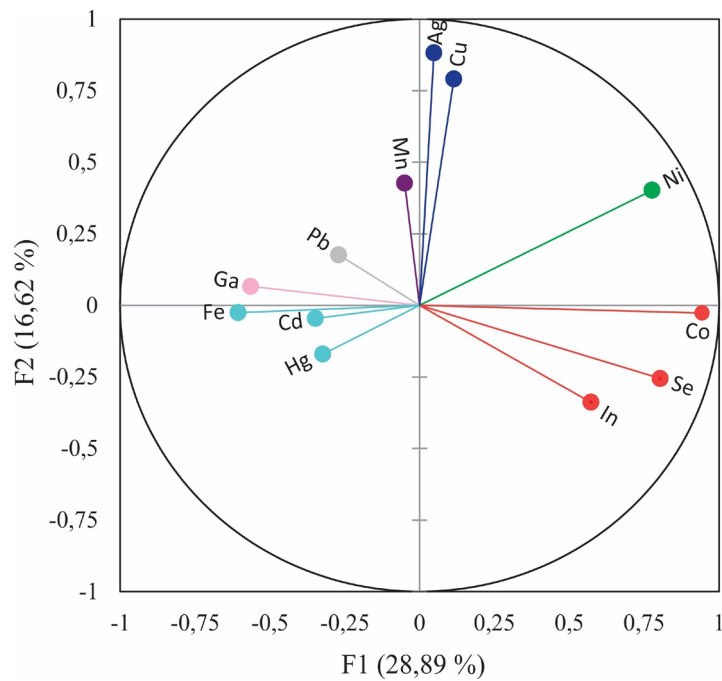
Profilne linije LA-ICP-MS analize Cd i Co prate profilne linije izotopa Zn i S u LA-ICP-MS profilima, otkrivajući da se ovi elementi nalaze u kristalnoj rešetki sfalerita (Sl. 74).

Positivna korelacija između Cd i Fe ukazuje na mehanizam zajedničke spregnute supstitucije ova dva elementa sa Zn u sfaleritu ($2Zn^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+} + Cd^{2+}$) (Yang et al., 2022) (Sl. 75). Navedni mehanizam ulaska Cd u sfalerit, potvrđuje i negativna korelacija između Fe, Cd i Zn (Sl. 76).

Mehanizam ulaska Co u sfalerit može se objasniti spregnutom supstitucijom Co i Ni sa Fe ($2Fe^{2+} \leftrightarrow Co^{2+} + Ni^{2+}$), na šta ukazuje jaka pozitivna korelacija Co i Ni, odnosno jaka negativna korelacija između Fe i Co+Ni (Sl. 75, 76).

Prisustvo In u kristalnoj rešetki sfalerita vidljivo je u LA-ICP-MS profilima u kojima prave linije profila In prate linije izotopa Zn, Fe i S (Sl. 74). Mehanizam ulaska In u sfalerit može se objasniti na dva načina. Kada je sadržaj In veći, efikasan mehanizam ulaska u sfalerit je spregnuta supstitucija sa Cu ($2Zn^{2+} = Cu^{2+} + In^{3+}$) (Johan, 1988). Drugi način ulaska In u sfalerit je kroz mehanizam spregnute supstitucije sa Fe, Cu i Zn ($Cu + In^{3+} \leftrightarrow (Zn^{2+}, Fe^{2+})$) (Cook et al., 2009). Postojanje ovog mehanizma supstitucije potvrđuje pozitivna korelacija In sa Zn i negativna korelacija sa Fe (Sl. 76). To znači da In i Cu prvenstveno zamenjuju Fe i podređeno Zn u kristalnoj rešetki sfalerita.

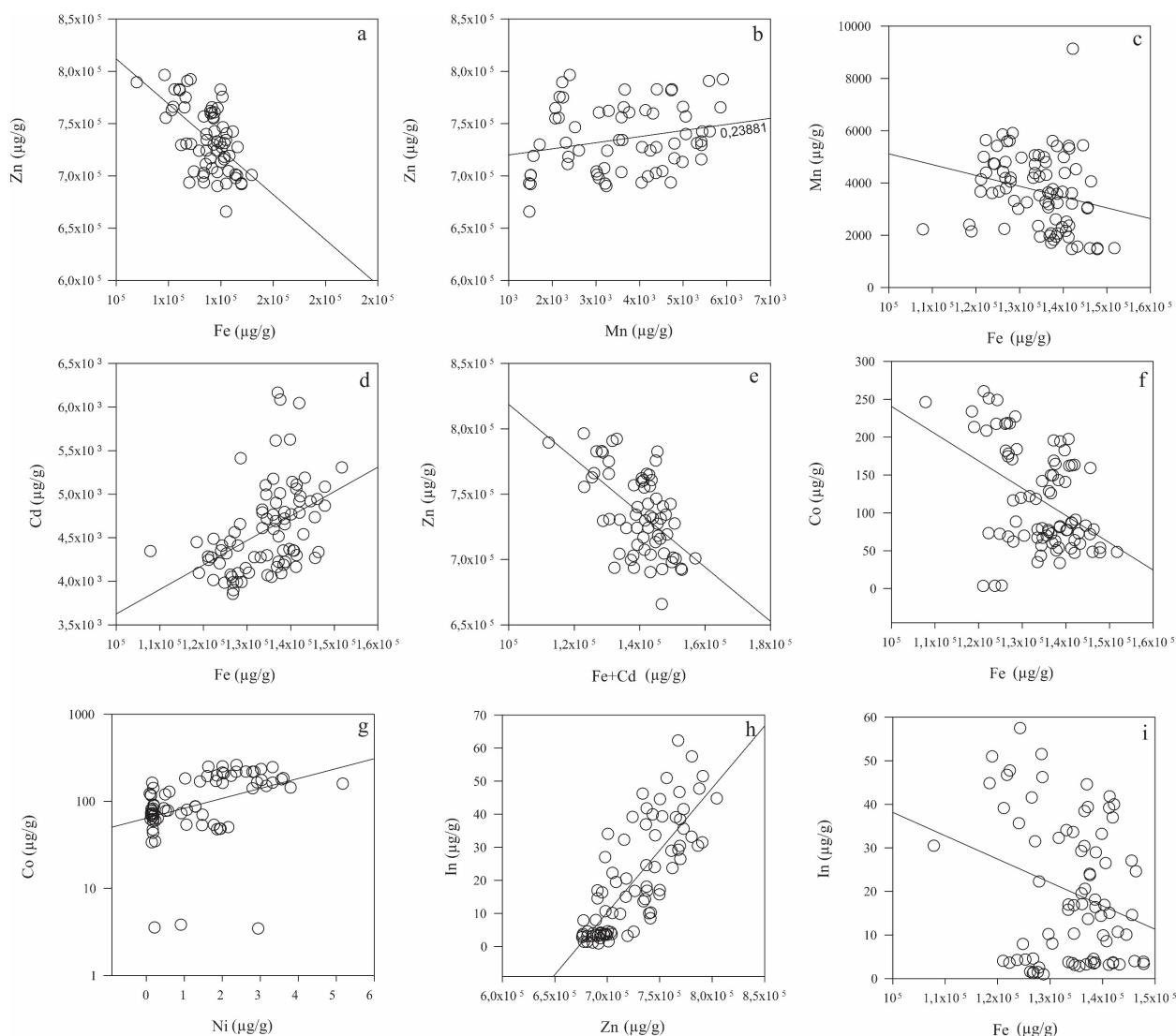
Ravni profil LA-ICP-MS analize otkriva da se Hg nalazi u kristalnoj rešetki sfalerita (Sl. 74). Veoma slaba korelacija između Hg i Fe ukazuje na to da Hg nije ugrađena u kristalnu rešetku sfalerita uobičajenom supstitucijom sa Fe (Cook et al., 2009). Nizak sadržaj Hg može biti posledica povećanja katjonskih slobodnih mesta, što rezultira mehanizmom fizičke adsorpcije Hg na Zn mesta u sfaleritu (Liu et al., 2018; Xia et al. 2019).



Slika 75. Dijagram PCA analize mikroelemenata sfalerita.

Za razliku od gore opisanih elemenata, gde je izvršena katjonska supstitucija, detektovano prisustvo Se u kristalnoj rešetki sfalerita (Sl. 74), može biti posledica supstitucije sa S, što je najčešći mehanizam koncentracije ovog elementa u malim sadržajima u sfaleritu (Cook et al. 2009).

Povišen sadržaj Pb, Ag i Ni obično se povezuje sa nepravilnim profilnim linijama LA-ICP-MS analize, koje pokazuju prisustvo mikro-inkluzija i/ili nanočestica minerala ovih elemenata u sfaleritu (Sl. 74).

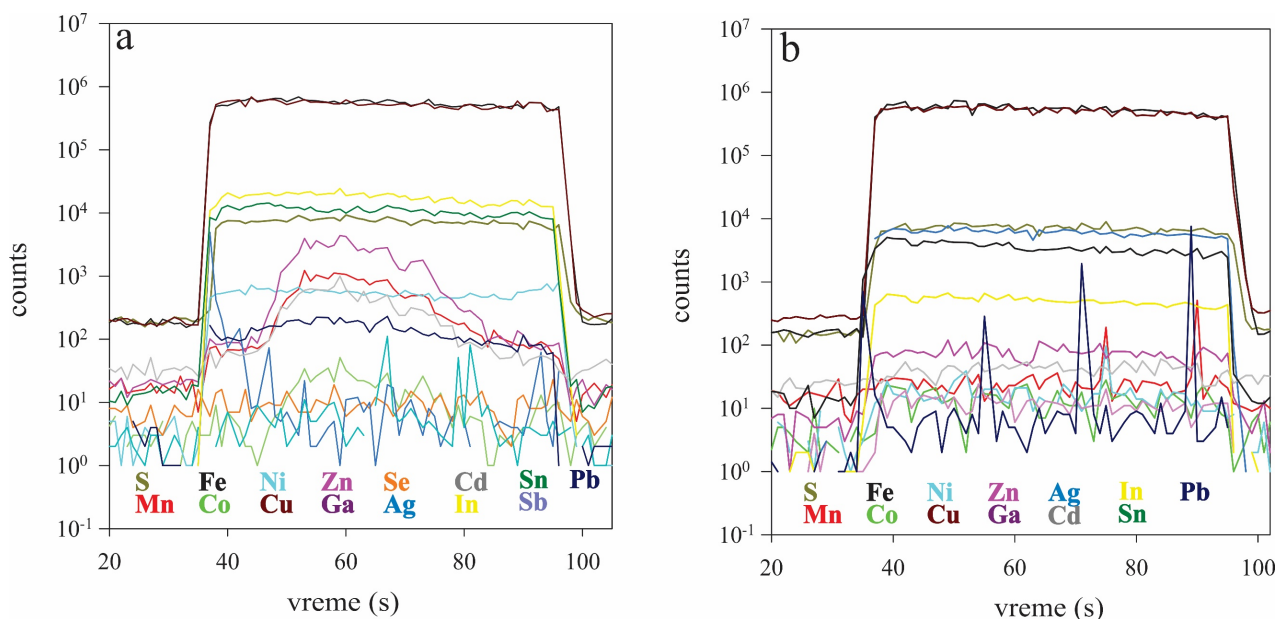


Slika 76. Odnosi mikroelemenata u sfaleritu (za objašnjenje videti tekst iznad).

Halkopirit

LA-ICP-MS analiza je otkrila da je Zn najzastupljeniji element u tragovima prisutan u halkopiritu. Sadržaj Zn do 1000 $\mu\text{g/g}$ posledica je prisustva ovog elementa u kristalnoj rešetki halkopirita, kao rezultat direktne supstitucije Zn sa Fe. Sadržaj Zn od $>1000 \mu\text{g/g}$ smatra se da predstavlja prisustvo čvrstih mikro-inkluzija sfalerita u halkopiritu (Huston et al., 1995; Moggi-Cecchi et al., 2002; Zhao et al., 2021).

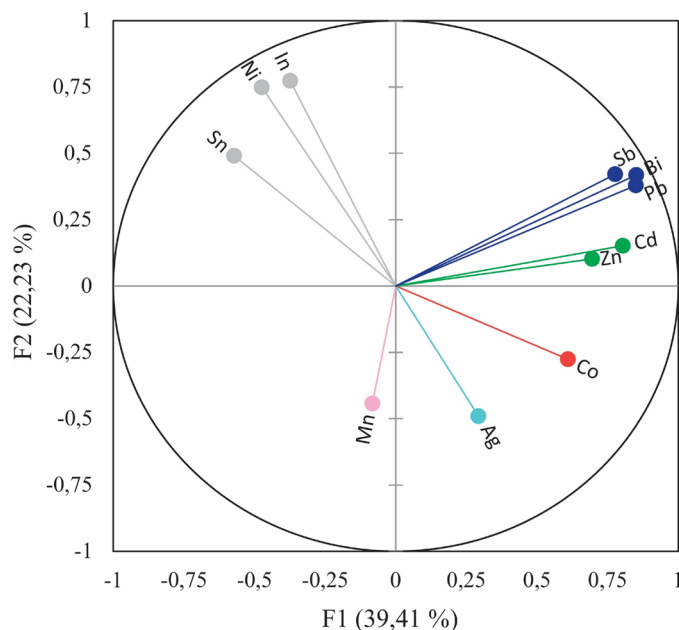
Ova razmatranja potvrđuju profilne linije LA-ICP-MS analize halkopirita iz ležišta Rudnik (Sl. 77). U slučaju povišenog sadržaja Zn, linija profila analize LA-ICP-MS je neujednačena i ukazuje da se Zn u halkopiritu prisutan kao inkluzije sfalerita (Sl. 77a). Kada je sadržaj Zn niži, linija profila LA-ICP-MS analize je ravna i prati linije profila Cu, Fe i S što sugeriše prisustvo Zn kao čvrstog rastvora ili u kristalnoj rešetki u halkopiritu (Sl. 77b).



Slika 77. Profilna linija LA-ICP-MS analize halkopirita ležišta Rudnik.

Osim Zn, halkopirit značajno obogaćuje Ag. Profil analize LA-ICP-MS Ag otkriva da je ovaj element u kristalnoj rešetki halkopirita i/ili povezan sa čvrstim inkluzijama drugih minerala koji sadrže Ag (Sl. 77a,b). Najčešće profilne linije Ag su uglavnom ravne i prate liniju profila Cu. LA-ICP-MS podaci pokazuju slabu pozitivnu korelaciju između Ag i Cu dok PCA analiza ne pokazuje afinitet Ag da se sa drugim mikroelementima koncentriše u halkopiritu (Sl. 78).

Odsustvo korelacije Ag sa Pb i In, elementima koji se mogu efikasno ugraditi u halkopirit mehanizmom spregnute supstitucije, sugerise da je glavni način pojavljivanja Ag u obliku čvrstog rastvora u halkopiritu (Xie et al., 2020, Sl. 78).



Slika 78. Dijagram PCA analize mikroelemenata halkopirita.

Profilna linija LA-ICP-MS analize Sn je ravna i prati linije izotopa Cu i Ag bez obzira na varijaciju sadržaja ovog elementa, što otkriva da se Sn nalazi u strukturnoj rešetki halkopirita (Sl. 77). Kalaj najčešće zamenjuje Fe (Sn^{2+} , Fe^{2+}) mehanizmom direktne supstitucije, a ovaj

mehanizam je posebno prisutan kod visokotemperaturnog halkopirita. Postojanje ovog mehanizma supstitucije potvrđuje jaka negativna korelacija Sn i Fe (Sl. 79) (Xie et al., 2020).

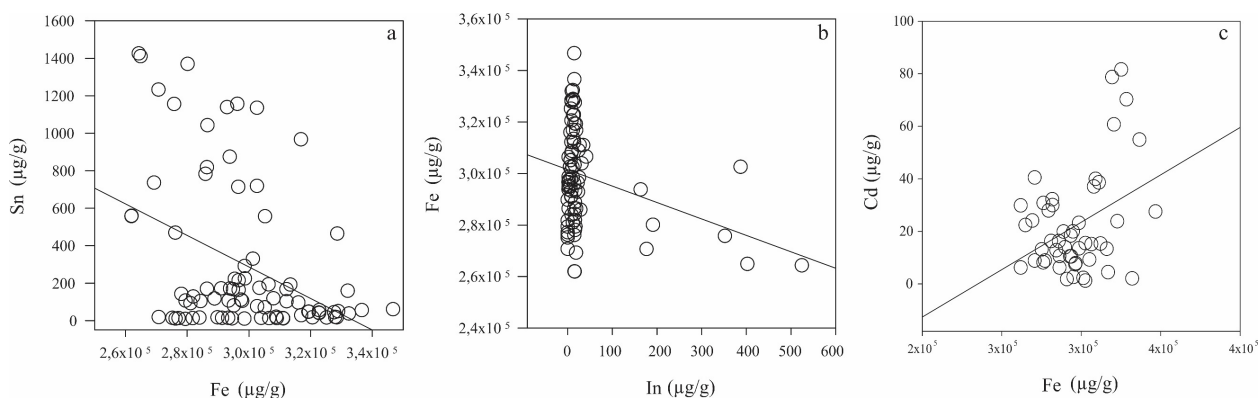
Profilna linija LA-ICP-MS analize Mn otkriva da je nizak sadržaj ovog elementa vezan za pravilnu liniju profila, odnosno da je Mn prisutan u strukturnoj rešetki halkopirita (Sl. 77b). Kada je sadržaj Mn veći, ravne linije profila postaju nepravilne sa nekoliko izraženih pikova, što ukazuje na prisustvo inkluzija drugih minerala koji značajno koncentrišu Mn (Sl. 77a).

Profilna linija LA-ICP-MS analize In je ravna i prati linije izotopa Fe, Cu, Ag i Sn (Sl. 77). Ovo sugeriše da se In nalazi u halkopiritu kao čvrsti rastvor ili u strukturnoj rešetki bez obzira na njegov sadržaj. Podaci LA-ICP-MS analize otkrivaju pozitivnu korelaciju između In i Sn (Sl. 78), što može ukazivati na to da Sn može "pomoći" ulasku In u halkopirit ili da formira zajedničke minerale sa In kao što je dokazano prisustvo ferokesterita u studiji. Negativna korelacija In i Fe je posebno izražena kada su sadržaji In visoki i dokaz je da se In nalazi, najverovatnije, na Fe lokacijama u halkopiritu (Sl. 79) (Schwarz-Schampera, 2014).

Profilna linija LA-ICP-MS analize In je ravna i prati linije izotopa Fe, Cu, Ag i Sn (Sl. 77). Ovo sugeriše da se In nalazi u halkopiritu kao čvrsti rastvor ili u strukturnoj rešetki, bez obzira na njegov sadržaj. Podaci LA-ICP-MS analize otkrivaju pozitivnu korelaciju između In i Sn (Sl. 78), što može ukazivati na to da Sn može „pomoći“ ulasku In u halkopirit ili da formira zajedničke minerale sa In, kao što je dokazano prisustvom ferokesterita u pojedinim uzorcima. Negativna korelacija između In i Fe je posebno izražena pri visokom sadržaju In, što sugeriše da se In, najverovatnije, nalazi na Fe mestima u halkopiritu (Sl. 79) (Schwarz-Schampera, 2014).

Pri niskom sadržaju Cd, linija profila LA-ICP-MS analize je ravna, što ukazuje da je ovaj element prisutan u halkopiritu kao čvrsti rastvor ili u strukturnoj rešetki na nivou sadržaja od par $\mu\text{g/g}$ (Sl. 77). Slaba korelacija Cd sa Fe sugeriše jednostavnu, ali ograničenu zamenu ova dva elementa (Sl. 78). Kada je sadržaj Cd veći, linija profila LA-ICP-MS analize je neujednačena i prati liniju profila Zn (Sl. 77). Snažna pozitivna korelacija između Cd i Zn ukazuje da je viši sadržaj Cd u halkopiritu povezan sa prisustvom inkluzija sfalerita, koji značajno koncentrišu ovaj element (Sl. 78).

Ostali elementi sa niskim sadržajem u halkopiritu, kao što su Co, Bi, Pb i Sb, imaju neravne profilne linije LA-ICP-MS analize (Sl. 77). Međusobno pokazuju pozitivnu korelaciju, što verovatno otkriva mikro inkluzije galenita u halkopiritu (Sl. 78).



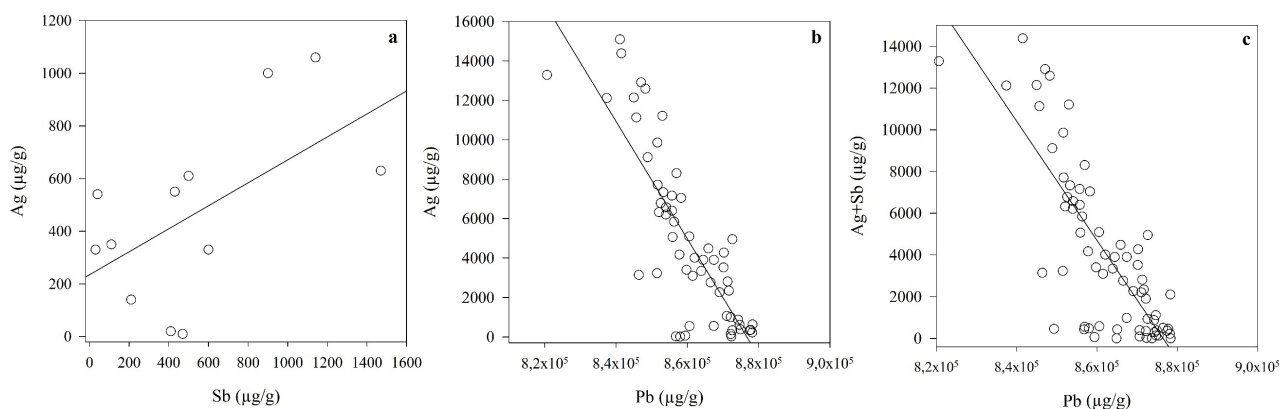
Slika 79. Odnosi mikroelemenata u halkopiritu (za objašnjenje videti tekst iznad).

Galenit

Pojava Ag u galenitu je karakterističan primer čvrstog rastvora u ovom sulfidnom mineralu (George et al., 2015). Značajan ulazak Ag u kristalnu rešetku galenita ograničen je u

slučaju mehanizma jednostavne supstitucije sa Pb ($2\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$), zbog kristalno-hemijskih odnosa Ag i Pb u galenitu (Van Hook, 1960). Postojanje jake negativne korelacije između Pb i Ag ukazuje da ovaj mehanizam supstitucije postoji u studiji (Sl. 80). Međutim, izuzetno visok sadržaj Ag u galenitu (1000 ug/g) ukazuje da je ovo možda samo jedan od načina ulaska Ag u galenit.

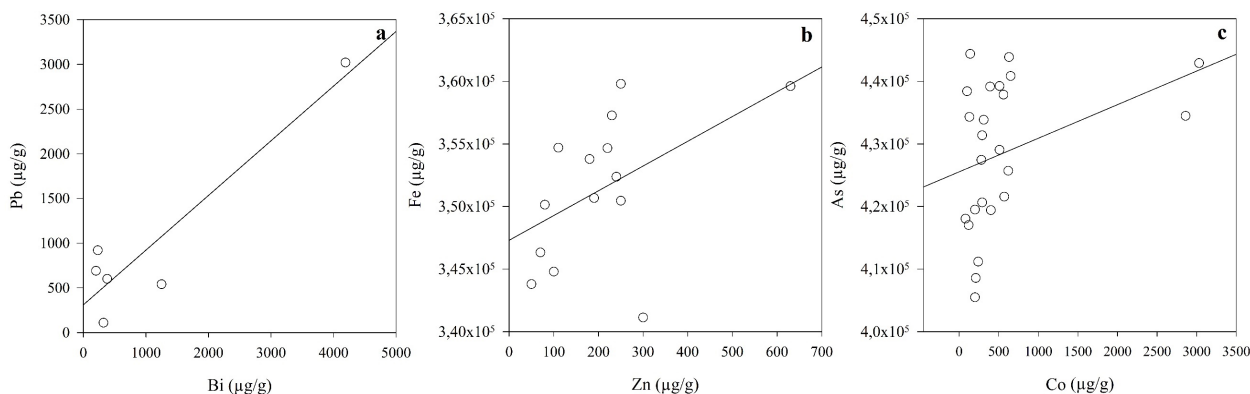
Prisustvo drugih mikroelemenata, kao što su Sb, Bi i Te u galenitu, može doprineti i drugim, efikasnijim mehanizmima supstitucije Ag u galenitu. Pojava Bi^{3+} i/ili Sb^{3+} , ređe drugih trovalentnih katjona, pokazuje da se značajne količine Ag mogu dodati u strukturu galenita mehanizmom spregnute supstitucije Ag sa Bi i Sb ($\text{Ag}^{++}(\text{Bi}, \text{Sb})^{3+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$) (Chutas et al., 2008; Renock and Becker, 2011. i dr.). U većini uzoraka Bi je ispod granica detekcije u galenitu, dok je Sb u značajnim količinama. Dakle, kada je Bi ispod granica detekcije, Sb je dominantni element koji ulazi u galenit kroz čvrsti rastvor sa Ag ($\text{Ag}^{++}(\text{Sb})^{3+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$) (Cave et al., 2020). Ovu pretpostavku potvrđuje jaka pozitivna korelacija Ag i Sb, i negativna korelacija Ag i Sb sa Pb (Sl. 80). Izuzetak je uzorak BZ sa veoma visokim sadržajem Bi, Ag, Sb i u ovom slučaju je moguć spregnuti mehanizam supstitucije Ag sa Sb i Bi ($\text{Ag}^+ + (\text{Sb}, \text{Bi})^{3+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$) (Chutas et al., 2008; Renock and Becker, 2011; George et al., 2015. i dr.) (Sl. 80). Dosadašnja istraživanja visoke koncentracije Ag u galenitu objašnjena su i prisustvom submikrometarskih inkluzija različitih mineralnih faza, najčešće Ag sa Sb i Bi (Giuli et al., 2005; Krismer et al., 2011. i dr.). SEM-EDS analiza galenita iz ležišta Rudnik, kao i neka ranija istraživanja (Stojanović et al., 2006), otkrivaju fine inkluzije mikrometarske veličine, uglavnom sastava Ag-Sb i Ag-Bi, dajući još jedan odgovor na pitanje visokog sadržaj Ag u galenitu.



Slika 80. Odnosi mikroelemenata u galenitu (za objašnjenje videti tekst iznad).

Arsenopirit

U arsenopiritu, Pb i Bi pokazuju jaku korelaciju (Sl. 81). Ova pozitivna korelacija potvrđuje prisustvo mikroinkluzija galenita u arsenopiritu, koje su uočene i rudnom mikroskopijom. Isti slučaj je sa Fe i Zn, koji imaju jasnu pozitivnu korelaciju i otkrivaju prisustvo inkluzija sfalerita u arsenopiritu (Sl. 81). Kobalt ima negativnu korelaciju sa Fe i pozitivnu sa As (Sl. 81). Mogući mehanizam ulaska Co u strukturu arsenopirita je i spregnuta supstitucija sa Ni kada zamenjuje Fe, što nije primećeno zbog niskog sadržaja Ni u arsenopiritu (Maslennikov et al., 2009). Slaba korelacija Co sa As ukazuje na ograničenu direktnu supstituciju ova dva elementa u arsenopiritu (Sl. 81).



Slika 81. Odnosi mikroelemenata u arsenopiritu (za objašnjenje videti tekst iznad).

Distribucija i izvori mikroelemenata

Od ukupno 24 analizirana mikroelemenata, sadržaj 16 mikroelemenata utvrđen je u pirotinu, sfaleritu, halkopiritu, galenitu i arsenopiritu iz ležišta Rudnik (Sl. 82).

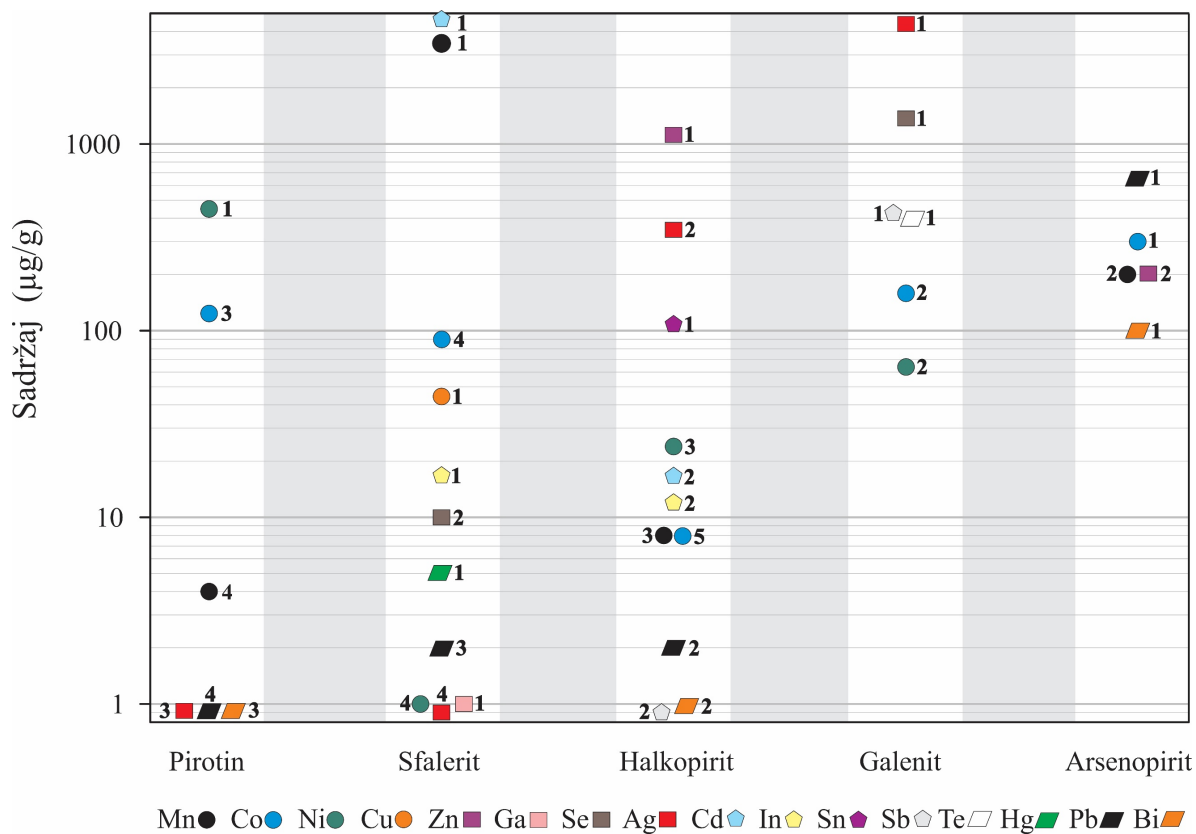
Sfalerit je primarni nosilac mikroelemenata Cd, Mn, In, Cu i Hg, dok halkopirit sadrži Zn i Sn, uz značajnu obogaćenost Ag. Pirotin se prvenstveno odlikuje koncentracijom Ni i značajnim prisustvom Co, dok se mikroelementi Mn, Pb i Bi nalaze u veoma malim količinama. Mikroelementi Ni, Cd i In su prisutni u malim količinama u halkopiritu. Galenit se odlikuje visokim sadržajem Ag i predstavlja primarni nosilac Se, Sb i Te, dok je sekundarni nosilac Co, Sn i Ni. Arsenopirit je primarno sadrži Co, Pb i Bi, dok su Mn i Zn prisutni u niskim koncentracijama.

Najviše koncentracije od $>1000 \mu\text{g/g}$ dostižu Cd i Mn u sfaleritu, Ag i Se u galenitu i Zn u halkopiritu (Sl. 82). U rasponu od $100\text{-}1000 \mu\text{g/g}$, pirotin sadrži Ni i Co, halkopirit Ag i Sn, galenit Sb, Te i Co, dok arsenopirit sadrži Co, Pb, Mn, Zn i Bi (Sl. 82). Mikroelementi sa sadržajem manjim od $100 \mu\text{g/g}$, uključujući Co, Cu, In, Se, Hg, Pb, Ag i Ni, najzastupljeniji su u sfaleritu (Sl. 82). Halkopirit u ovom rasponu sadrži Ni, Cd, In, Mn, Co, Pb, Bi i Sb, dok pirotin sadrži Mn, Ag, Pb i Bi (Sl. 82).

Kobalt je koncentrisan u svih pet analiziranih sulfidnih minerala, pri čemu je arsenopirit primarni koncentrador ovog mikroelemenata. Mangan je najviše koncentrisan u sfaleritu kao primarnom koncentradoru, zatim galenitu i halkopiritu, dok je najniži sadržaj u pirotinu. Takođe, Ag je koncentrisano u četiri različita sulfida, galenitu kao primarnom koncentradoru, zatim halkopiritu, dok pirotin i sfalerit imaju nizak sadržaj Ag. U arsenopiritu nije konstatovan sadržaj Ag. Nikal je prvenstveno koncentrisan u pirotinu, koji je primarni nosilac, a sadrže ga i galenit, halkopirit i sfalerit. U grupu mikroelemenata koji su koncentrisani u četiri različita minerala koncentrata ulazi i Pb koje je kao mikroelement primarno koncentrisano u arsenopiritu, dok se manji sadržaj Pb nalazi i u halkopiritu, sfaleritu i pirotinu. Primarni nosilac Bi kao mikroelemenata je arsenopirit, a u niskim sadržajima nalazi se u halkopiritu i pirotinu.

Elementi Zn, Se, Cd, In i Sn su koncentrisani u dva minerala sa jasnim razlikama u sadržaju u primarnim i sekundarnim nosiocima ovih mikroelemenata. Cink dostiže najveće sadržaje u halkopiritu i arsenopiritu. Selen se primarno koncentriše u galenitu odnosno podređeno u sfaleritu. Sfalerit je primarni koncentrador Cd i In, a ove mikroelemente sadrži i halkopirit.

Ostali mikroelementi, kao što su Sn, Cu, Hg, Pb i Bi su koncentrisani samo u jednom određenom sulfidu. U sfaleritu su prisutni, Cu, Ga i Hg, u halkopiritu Sn, a u galenitu Te.



Slika 82. Raspodela mikroelemenata u glavnim sulfidnim mineralima iz ležišta Rudnik. Oznaka predstavlja medijalni sadržaj a broj stepen koncentrisanja mikroelementa u sulfidu.

Kadmijum (Cd)

U skarnovsko-hidrotermalnom sistemu, Cd se značajno obogaćuje, pri čemu su visoke koncentracije zabeležene u sfaleritu. Ovo obogaćenje rezultat je migracije Cd iz stena nastalih kao proizvod kiselo-intermedijarnog magmatizma. Sadržaj Cd u sfaleritu varira u zavisnosti od temperature kristalizacije sulfida. Istraživanja su pokazala da sfalerit koji se formira pri visokim temperaturama ima veću sposobnost koncentrisanja Cd, što je slučaj i u ležištu Rudnik (Cook et al., 2009; Wen et al., 2016).

Srebro (Ag)

Za značajno obogaćenje rudonosnih fluida, a kasnije i rude sa Ag, mogući izvori su magmatizam koji podrazumeva stapanje delova gornjeg omotača i kontinentalne kore, u kojima je primetan povećan sadržaj ovog elementa (Pavlova et al., 2015). Takođe, značajan izvor srebra može biti prisutan u ultrabazičnim stenama, gde se srebro može efikasno mobilisati i transportovati hidrotermalnim fluidima pod odgovarajućim uslovima. Srebro je generalno obogaćeno u Pb-Zn/polimetalničnim ležištima kako u svetu tako i kod nas, različitim tipovima ležišta (npr. Trepča, Brskovo, Srebrenica, itd.).

Značajno obogaćivanje Ag u skarnovskim ležištima često potiče iz više izvora. Geološka građa ležišta Rudnik ukazuje da su magmatizam i cirkulacija hidrotermalnih fluida kroz ultrabazične stene osnovni faktori obogaćivanja Ag u rudi. Značajno obogaćivanje sulfida Ag može biti i posledica efikasne precipitacije ovog elementa iz rudnog fluida usled snažne hidrotermalne karbonatne alteracije okolnih stena, što ima uticaj na promenu pH vrednosti rudnog fluida i dovodi do precipitacije Ag u sulfidima (Shang et al., 2003, 2004; Qi et al., 2022).

Primarni domaćin Ag je galenit, pri čemu sadržaj značajno varira u ispitivanim rudnim telima koja se nalaze u različitim rudnim zonama ležišta. Intenzitet sadržaja Ag u rudnim telima, pre svega, zavisi od prisustva glavnog minerala domaćina galenita, koegzistirajućih sulfida u rudi, prisustva minerala Ag i mineralnih legura u kojima Ag može dostići značajne koncentracije (najčešće argentopentlandit, legure Ag, Ag-Sb, Bi-Sb-Ag). Kada srebro formira svoje minerale sadržaj u galenitu je redukovano (Sl. 84). U slučaju kada je prisustvo galenita u rudi podređeno ili potpuno odsutno, halkopirit postaje značajan koncentrador srebra, što je potvrđeno u ležištu Rudnik (Moggi-Cecchi et al., 2002; Shalaby et al., 2004; Reich et al., 2013; George et al., 2018). U ležištu Rudnik, kada se Ag formira kao svoje minerale (najčešće argentopentlandit i legure sa Sb i Bi), sadržaj Ag u galenitu, a posebno u halkopiritu, značajno se smanjuje.

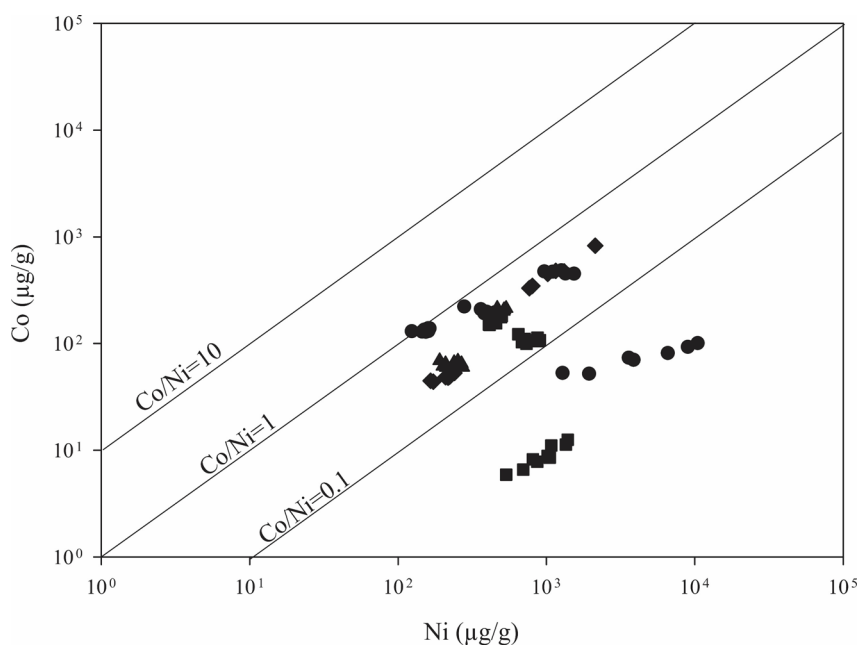
Mangan (Mn)

Visok sadržaj Mn u sulfidnim mineralima ležišta Rudnik ukazuje na značajnu prostornu evoluciju hidrotermalnih fluida od komore magme do mesta njihove precipitacije, što je slično rezultatima istraživanjima drugih rudnih ležišta (Ye et al., 2011; Frenzel et al., 2016; Kuleshov, 2017; Lee et al., 2019). Visoki sadržaji Mn se smatraju posledicom intenzivnog infiltracionog metasomatizma karbonatnih stena koje su bogate ovim elementom. Visoke koncentracije Mn u sulfidnim mineralima su posebno karakteristične za distalna skarnovska ležišta Zn i Pb (Einaudi and Burt, 1982; Qi et al., 2022). Visok sadržaj Mn takođe ukazuje na razvoj rudonosnog sistema u redukcionim uslovima koji odgovaraju značajnoj koncentraciji Mn, pre svega u kristalnoj rešetki sfalerita, drugih koegzistirajućih sulfida u rudi i petrogenih minerala (Bernardini et al., 2004; Kelley et al., 2004).

Nikal (Ni) i kobalt (Co)

Nikal (Ni) i kobalt (Co) su česti u rudonosnim hidrotermalnim sistemima koji su formirani u blizini ultrabazičnih stena ili su cirkulisali kroz njih (Large et al., 2009; Zhao et al., 2011; Lee et al., 2019). Visok sadržaj, kao i široka distribucija Ni i Co u različitim mineralima iz grupe sulfida, može biti posledica cirkulacije rudnih hidrotermalnih fluida kroz zone harchburgita u podlozi ležišta Rudnik, odakle su mogli da se mobilišu (Maslenikov et al., 2017; Jansson and Liu, 2020; Xing et al., 2022. i dr.).

Izuzetno visok sadržaj nikla kod svih sulfida, posebno pirotina iz uzorka PA, koji je uzet iz mineralizovane zone u harchburgitima duboke zone ležišta, ilustruje ovu pojavu. Raspodela kobalta u različitim sulfidima kontrolisana je prisustvom arsenopirita u rudi. Tako na primer, u rudnim telima u kojima se arsenopirit nalazi u visokim sadržajima (npr. P7 i PA), sadržaj Co se u ostalim sulfidima smanjuje, a korelacija sa Ni u pirotinu je slabija ili izostaje. Kada je arsenopirit dominantan u sulfidnoj mineralizaciji, korelacija između Ni i Co u pirotinu je jaka. Primećeno je da je Co takođe koncentrisan u drugim sulfidima, posebno u sfaleritu, gde je odnos $Co > Ni$ u poređenju sa pirotinom gde je odnos $Co < Ni$. Odnosi ova dva elementa u pirotinu značajno variraju u rudnim telima. Većina podataka za odnos Co/Ni leži na strani bogatoj Ni na liniji 1:1 mol između Co i Ni, što implicira snažan uticaj ultramafičnih stena na obogaćivanje sulfida niklom Ni (Sl. 83).



Slika 83. Odnos Co/Ni u pirotinu iz analiziranih uzoraka iz rudnih tela ležišta Rudnik

Telur (Te) i antimon (Sb)

Visok sadržaj Te u galenitu ležišta Rudnik ukazuje na visoke temperature i pritiske tokom formiranja ovog minerala (Kilias et al., 2001). Sa druge strane, antimon Sb je hemijski veoma aktivan na nižim temperaturama, na osnovu čega se zaključuje da njegovo prisustvo u galenitu može da ukaže na niže temperature kristalizacije. Upoređivanjem sadržaja ova dva elementa u galenitu iz različitih rudnih tela, može se primetiti da kada je galenit značajno obogaćen Te, prisustvo Sb je podređeno. Ovaj zaključak ukazuje da su uzorci Z, S6, P7 iz vulkanske dijatreme značajno obogaćeni Te i podrazumevaju više temperature kristalizacije galenita, možda i visokotemperaturnu zonu ležišta, dok Sb značajno obogaćuje galenit iz uzoraka S9A i GP, što ukazuje na niže temperature kristalizacije galenita, odnosno niže temperaturne zone ležišta.

Indijum (In) i kalaj (Sn)

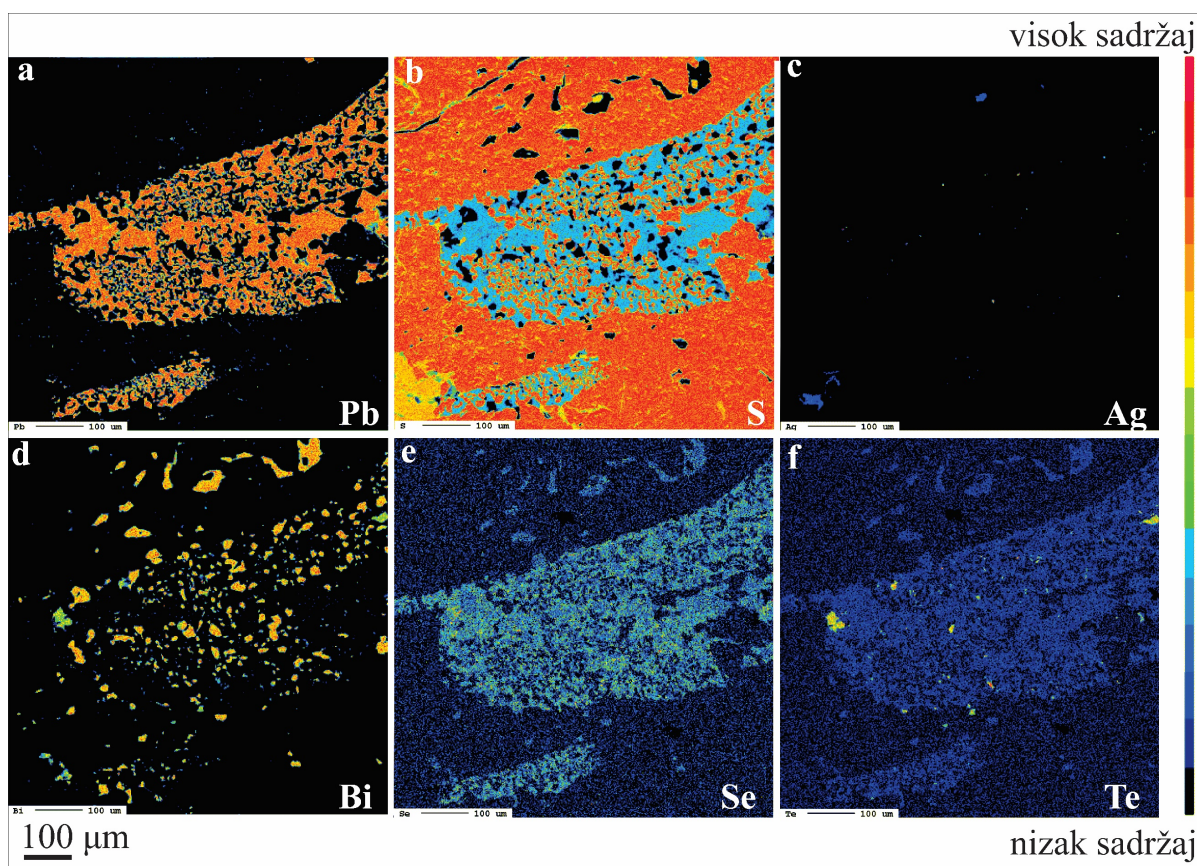
Nizak sadržaj indijuma In, prvenstveno u sfaleritu kao primarnom domaćinu ovog elementa, još je jedan dokaz razvoja ležišta Rudnik kao distalnog skarnovskog sistema (Huston et al., 1995; Ye et al., 2011). Raspodela In u svim uzorcima iz različitih rudnih tela je relativno ujednačena, pri čemu je sfalerit njegov primarni koncentrador. Izuzetak je uzorak PA, koji ima izrazito visok sadržaj In u halkopiritu u poređenju sa uzorcima iz rudnih tela. Iako se pokazalo da halkopirit sadrži do polovine sadržaja In koegzistirajućeg sfalerita (George et al., 2018), halkopirit može biti glavni domaćin indijuma u rudi bakra ili kada je prisustvo sfalerita kao primarnog koncentratora ovih elemenata podređeno (Cook et al., 2009; Andersen et al., 2016; Carvalho et al., 2018; Xu et al., 2021).

Sadržaj In u uzorcima iz rudnih tela može da ukaže na razlike u temperaturama formiranja sulfidnih minerala i udaljenosti između rudnih tela i magmatskog intruziva koji je dominantan izvor ovog elementa (Huston et al., 1995; Bauer et al., 2019. i dr.). Odnos galijuma i indijuma u sfaleritu može biti od značaja za procenu temperatura formiranja minerala domaćina (Cook et al., 2009; Hu et al., 2021; Zhou et al., 2022). Prema ovom odnosu, zone viših temperatura su oko rudnih tela S9B, G16, B, P7, S9A sa visokim odnosom In/Ge (>0,30), srednje temperaturne zone su oko rudnih tela G12, SS23 i EF (0,01-0,02) i niske temperature GP, BZ i SN (< 0,07).

Indijum je kao relativno redak element u tragovima često povezan sa mineralizacijom u kojoj je visok sadržaj Sn (Pavlova et al., 2015). Na ovu pojavu u ležištu Rudnik ukazuje pozitivna korelacija između Ag i drugih elemenata. Sa druge strane, sadržaj Sn može sugerisati blizinu izvora fluida (Cook et al., 2009; Belissont et al., 2014; Wei et al., 2018 i dr.). Povećane koncentracije Sn u halkopiritu ukazuju na to da je halkopirit preferirani domaćin obog elementa pri višim temperaturama i/ili pritiscima u redukcionim uslovima (George et al., 2018). Rudna tela u brečama dijatreme sadrže visoke sadržaje Sn, značajno različite od onih u drugim delovima ležišta, što sugerise postojanje zona sa visokim temperaturama i pritiscima tokom formiranja ležišta.

Bizmut (Bi)

Bizmut (Bi) često dostiže visoke koncentracije u sulfidima iz skarnovskih ležišta (Voudouris et al., 2008; Fitros et al., 2017). U ležištu Rudnik, Bi je mikroelement primarno koncentrisan u arsenopiritu, dok je u galenitu, njegovom najčešćem koncentratoru, ispod granica analize EPMA. Odsustvo Bi u kristalnoj rešetki galenita je posledica prisustva minerala bizmuta (kao što su bizmut, bizmutinit, Bi_2Te faza), koji su često u asocijaciji sa galenitom (Sl. 84). Na osnovu ovoga možemo pretpostaviti da su rudonosni fluidi bili obogaćeni značajnim količinama Bi, što je doprinelo stvaranju minerala Bi, odnosno nižoj koncentraciji u drugim sulfidnim mineralima. Prisustvo Bi ukazuje na magmatski uticaj i više temperature kristalizacije galenita (Wind et al., 2020).

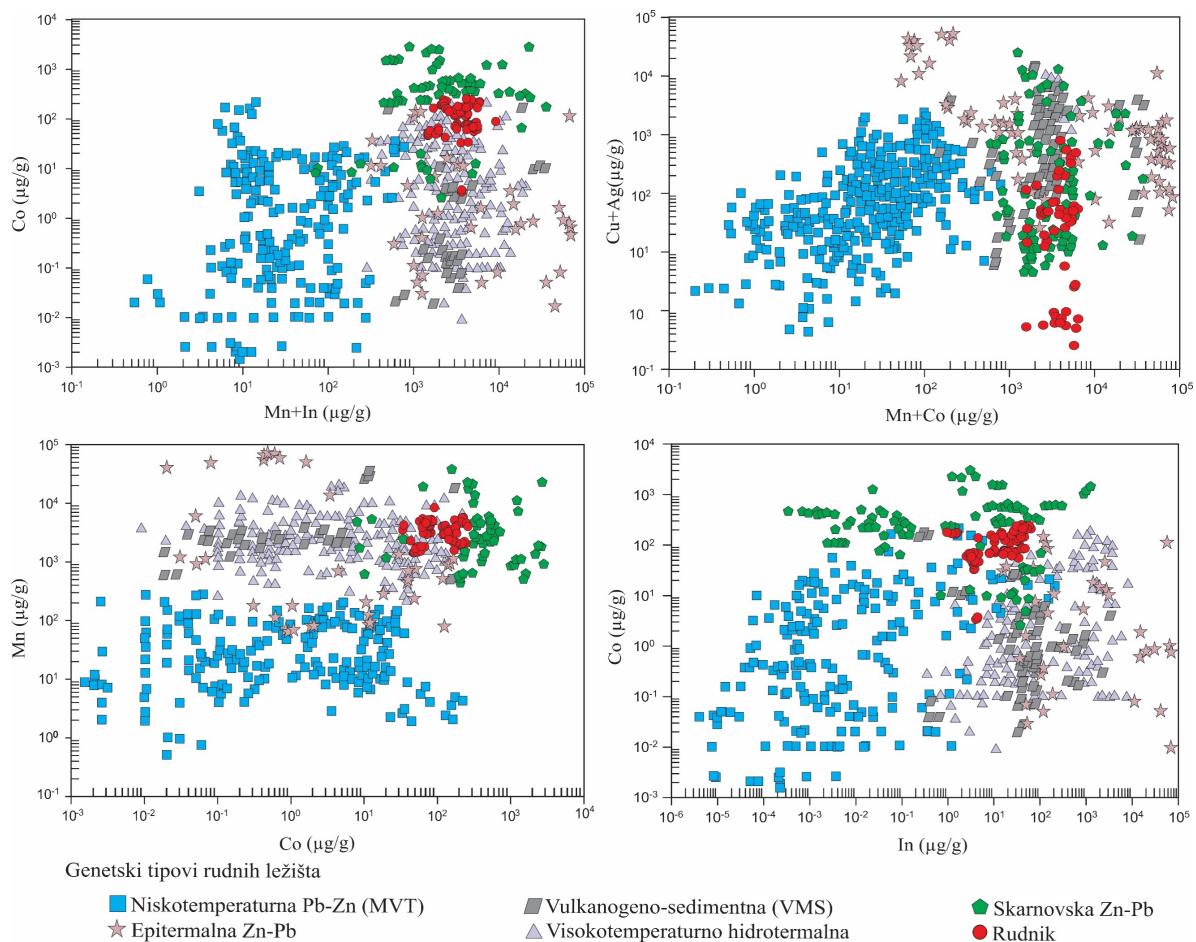


Slika 84. Mapa analize EPMA elemenata u galenitu asociiranog sa samorodnim Bi, bizmutinitom, Bi_2Te fazom i samordnim Ag u uzorku S6.

6.4. Genetska razmatranja, poređenja sadržaja mikroelemenata i karakteristika fluida sa drugim skarnovskim ležištima olova i cinka

Analiza sadržaja mikroelemenata u sulfidnim mineralima od značaja je za razumevanje procesa formiranja ovih minerala i pruža uvide u genetske karakteristike rudnih ležišta (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Frenzel et al., 2016). Nedavno su primenjene analitičke metode kako bi se dokumentovale i korelirale distribucije mikroelemenata u sfaleritu iz različitih ležišta. Rezultati su potvrdili argumente koji su prvi put izneti pre više od 70 godina (Fleischer, 1955), naglašavajući da sadržaj i korelacija mikroelemenata u sfaleritu otkrivaju značajne varijacije u zavisnosti od genetskog porekla ležišta (Cook et al., 2009). Rezultati sadržaja mikroelemenata pretežno su korišćeni za diskriminaciju sfalerita između eshalativnih ležišta (SEDEX), skarnovskih ležišta, epitermalnih ležišta, ili niskotemperaturnih ležišta u karbonatnim stenama (Mississippi-Valley, MVT).

Poređenjem odnosa i sadržaja mikroelemenata u sfaleritima iz ležišta Rudnik sa rezultatima istraživanja distribucije mikroelemenata u istom mineralu iz različitih ležišta, kako je predstavljeno u radovima (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Wei et al., 2018; Bauer et al., 2019; Knorsch et al., 2020; Wei et al., 2021; Zhou et al., 2022; Xing et al., 2022; Meng et al., 2024), možemo doneti sledeće zaključke. Odnos mikroelemenata u sfaleritima iz ležišta Rudnik je konzistentan sa sfaleritima iz drugih magmatsko-hidrotermalnih ležišta, kao što su epitermalna, vulkanogeno-sedimentna i skarnovska ležišta i značajno se razlikuju u odnosu na niskotemperaturna ležišta u karbonatnim stenama (Sl. 85). Odnosi mikroelemenata $Co/(Mn+In)$, $(Cu+Ag)/(Co+Mn)$, Mn/Co i Co/In u sfaleritima iz ležišta Rudnik odgovaraju odnosima ovih mikroelemenata sfaleritima Zn-Pb skarnovskih ležišta (Sl. 85).



Slika 85. Genetski diskriminacioni dijagrami sfalerita prema sadržaju i odnosu mikroelemenata iz skarnovskih i visokotemperaturno hidrotermalnih ležišta: Majdanpek (Srbija), Ocna de Fier, Baita Bihor, Valea Seaca, Baisoara

(Rumunija), Kamioka (Japan), Konnerudkollen (Norveška), Lefevre (Kanada) iz studije Cook et al., 2009; Hetaoping (Kina) iz studije Ye et al., 2011; Luziyuan (Kina) iz studije Ye et al. 2016; iz epitermalnih žica rudne oblasti Frajberg (Nemačka) iz studije Bauer et al., 2019; iz niskotemperaturnih ležišta u karbonatnim stenama (MVT) Zechstein (Nemačka) iz studije Knorsch et al., 2019, Maoping (Kina) iz studije Wei et al., 2021 i Dandogla (Kina) iz studije Hu et al., 2021; iz vulkanogeno-sedimentnih ležišta (VMS) Laochang (Kina) iz studije Wei et al., 2021 i Fengyan (Kina) iz studije Xing et al. 2022;

Ovaj zaključak je podržan upoređivanjem analize sadržaja mikroelemenata u sfaleritima iz Rudnika sa sfaleritima iz skarnovskih ležišta koji su predstavljeni u više studija (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Xing et al., 2022). Prema većini autora, detaljno proučavanje distribucije Fe, Mn, Cd i Co u strukturi sfalerita posebno je značajno za razmatranje formiranja skarnovskih ležišta olova i cinka. Na osnovu analize njihovih sadržaja i međusobnih odnosa, mogu se izvući sledeći zaključci:

Raspon sadržaja mangana u sfaleritima iz ležišta Rudnik je u skladu sa rasponom njegovog sadržaja u sfaleritima iz skarnovskih ležišta sa kojima je izvršeno poređenje (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011, 2016; Xing et al., 2021). U rasponu je od 1000 do 6000 $\mu\text{g/g}$, ali u poređenju sa svetskim ležištima, pokazuje veću medijalnu vrednost (3650 $\mu\text{g/g}$ prema 2665 $\mu\text{g/g}$, Sl. 86).

Gvožđe se u sfaleritima iz skarnovskih ležišta nalazi u rasponu od nekoliko stotina $\mu\text{g/g}$ do nekoliko procenata. Raspon sadržaja gvožđa i, posebno, njegova medijalna vrednost u sfaleritima iz ležištu Rudnik veća je u odnosu na druga ležišta - 136053 $\mu\text{g/g}$ prema 119230 $\mu\text{g/g}$ (Sl. 86).

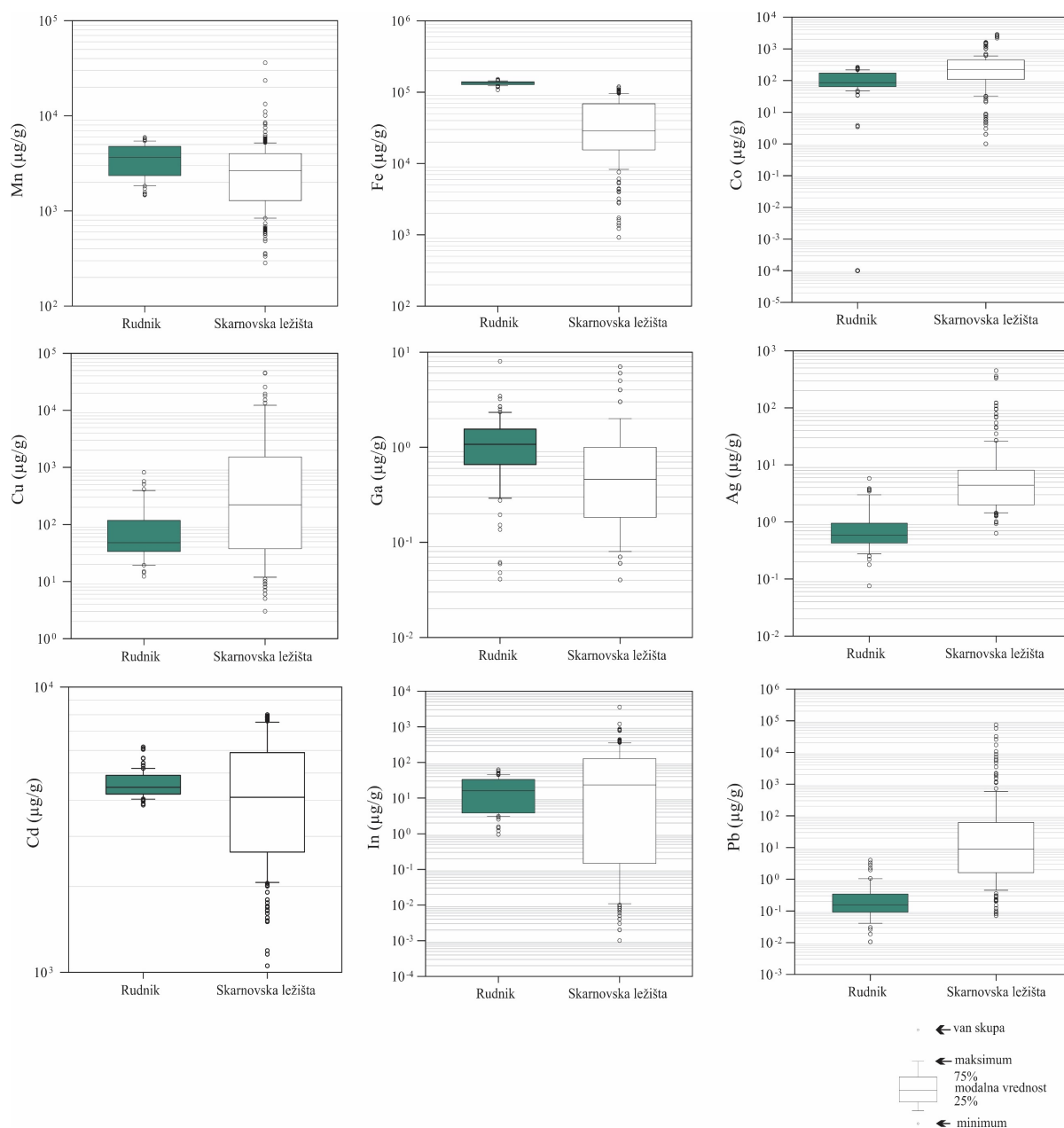
Sadržaj kadmijuma u sfaleritima iz ležišta Rudnik je u rasponu sadržaja u većini drugih skarnovskih ležišta, sa gotovo istim medijalnim vrednostima (4454 $\mu\text{g/g}$ u sfaleritima iz ležišta Rudnik prema 4110 $\mu\text{g/g}$ u sfaleritima iz drugih ležišta, Sl. 86).

Kobalt, kao četvrti najzastupljeniji element u tragovima u sfaleritu ležišta Rudnik, pokazuje raspon sadržaja koji je u skladu sa karakterističnim vrednostima drugih skarnovskih ležišta. Medijalni sadržaj kobalta u sfaleritu iz ležišta Rudnik iznosi 87 $\mu\text{g/g}$, što je niže u poređenju sa prosečnom vrednošću kobalta u sfaleritu iz ostalih ležišta širom sveta, koja iznosi 221 $\mu\text{g/g}$ (Sl. 86).

Sadržaj indijuma u sfaleritu iz skarnovskih ležišta širom sveta može biti i do nekoliko procenata, posebno kada je ovaj genetski tip ležišta važan izvor indijuma (Murakami and Ishihara, 2013; Schvarz-Schampera, 2014; Bauer et al., 2019). Sa druge strane, sfalerit može imati niske sadržaje indijuma u brojnim skarnovskim ležištima, posebno formiranim distalno u odnosu na magmatski intruziv (Ye et al., 2011). Sadržaj indijuma u sfaleritu ležišta Rudnik je umereno obogaćen, sa nižom medijanom vrednošću (16 $\mu\text{g/g}$) u poređenju sa skarnovskim ležištima (24 $\mu\text{g/g}$) (Sl. 86).

Sfalerit iz skarnovskih ležišta često ima mali raspon i nizak medijalni sadržaj galijuma (< 0,82 $\mu\text{g/g}$), što je karakteristično i za sfalerit iz ležišta Rudnik (manje od 4 $\mu\text{g/g}$) (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011, 2016; Xing et al., 2022, Sl. 86). Raspon odnosa galijuma prema indijumu (Ga/In) od 0,01 do 0,36 (sa srednjom vrednošću od 0,06) u skladu je sa rasponima za magmatsko-hidrotermalna ležišta (Ye et al., 2011).

Sadržaj elemenata koji su u manjoj meri koncentrisani u sfaleritu (kao što su Cu, Pb, Bi, Sn, Ag) pokazuju slične odnose kao i podaci iz skarnovskih ležišta širom sveta (Sl. 86).



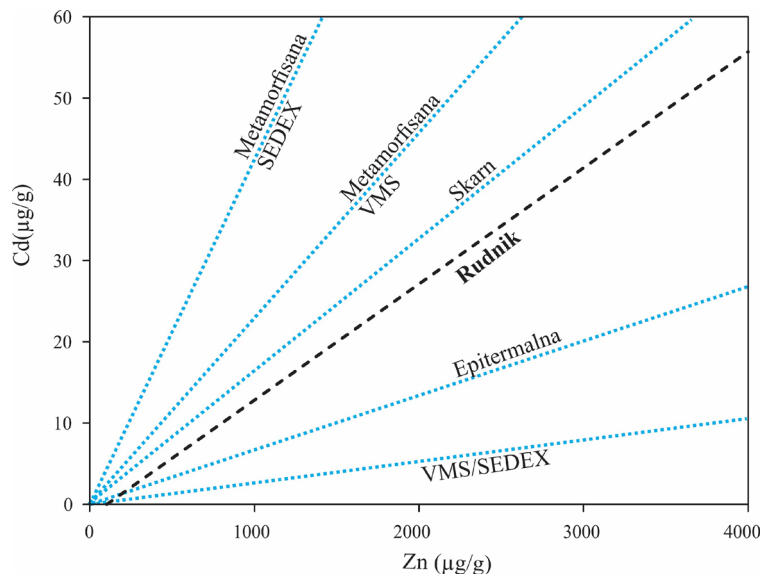
Slika 86. Poređenje sadržaja mikroelemenata u sfaleritima iz ležišta Rudnik sa sadržajima u sfaleritima iz skarnovskih ležišta: Majdanpek (Srbija), Ocna de Fier, Baita Bihor, Valea Seaca, Baisoara (Rumunija), Kamioka (Japan), Konnerudkollen (Norveška), Lefevre (Kanada) iz studije Cook et al., 2009; Hetaoping (Kina) iz studije Ye et al., 2011; Luziyuan (Kina) iz studije Ye et al., 2016.

Distribucija mikroelemenata u halkopiritu u većini do danas analiziranih skarnovskih ležišta olova i cinka nije dovoljno istražena da bi se zaključci tih studija mogli koristiti kao osnova za poređenje sa ležištem Rudnik i za pružanje detaljne diskusije kao što je to slučaj sa podacima o sfaleritu (Frenzel et al., 2022).

Studije poput one sprovedene od strane Duran et al. (2019) pokazale su da sadržaj mikroelemenata u halkopiritu može pružiti uvid u njegovo poreklo. Cink je najčešći i najzastupljeniji mikroelement u halkopiritu, često se zajedno sa srebrom, kalajem i selenom nalazi u sadržajima većim od 100 µg/g (George et al., 2018).

Analizom diskriminacionih dijagrama koji prikazuju odnos cinka i kadmijuma u halkopiritu, zaključuje se da je odnos ova dva elementa viši u halkopiritu formiranom pri nižim temperaturama hidrotermalnih stadijuma u poređenju sa halkopiritom koji je nastao pri višim temperaturama. Odnos se povećava od vulkanogeno-sedimentnih ležišta (VMS) (0,002),

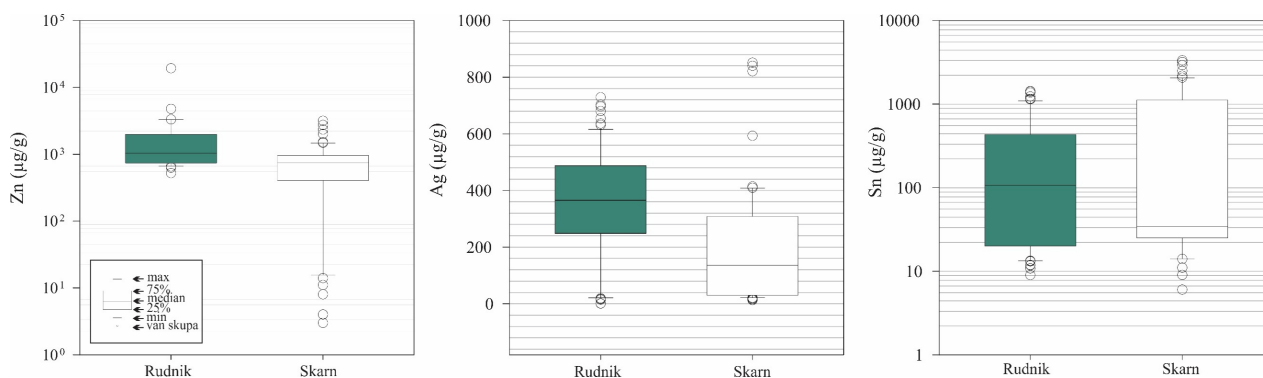
epitermalnih (0,003) i eshalativnih ležišta (SEDEX) (0,007), skarnovskih ležišta (0,017), a najviše vrednosti dostiže kod rekristalizovanih VMS i SEDEX ležišta. Odnos kadmijuma prema cinku (Cd/Zn) u halkopiritu ležišta Rudnik pokazuje sličnost sa skarnovskim ležištima širom sveta (Sl. 87).



Slika 87. Korelacija između Cd i Zn u halkopiritima u ležištu rudnik i različitih genetskih tipova ležišta u svetu: Vorta (Rumunija) - vulkanogeno-sedimentna (VMS), Herja i Toroiaga (Rumunija) - epitermalna, Kochbulak (Uzbekistan) - epitermalna, Kapp Mineral (Norveška) - eshalativna (SEDEX), Baita Bihor (Rumunija) - skarnovska i Sulitjelma i Mofjell (Norveška) - metamorfisana VMS and SEDEX, prema studijama George et al., 2018 i Duran et al., 2019.

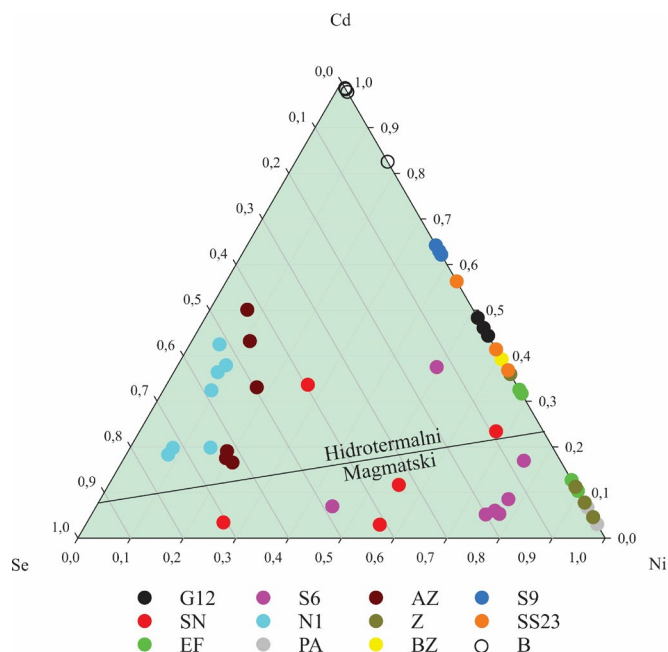
Srebro je element u tragovima koji se može naći u visokim sadržajima u halkopiritima iz različitih genetskih tipova ležišta. U opštem slučaju, koncentracije srebra su niže u skarnovskim ležištima u poređenju sa eshalativnim i epitermalnim ležištima (George et al., 2018). Najviši detektovani sadržaji srebra u halkopiritima su do 3000 µg/g, dok je prosečan sadržaj oko 100 µg/g (George et al., 2018). Raspon sadržaja srebra iz ležišta Rudnik odgovara rasponu iz drugih skarnovskih ležišta (Xie et al., 2020 i Zhao et al., 2021), dok je medijalni sadržaj znatno veći (Sl. 88).

Halkopirit iz skarnovskih ležišta može značajno koncentrisati kalaj. Prema studiji George et al. (2018), raspon sadržaja kalaja varira od 5 do 3000 µg/g. U poređenju sa podacima iz istraživanja Xie et al. (2020) i Zhao et al. (2021), medijalna vrednost kalaja je niža od sadržaja u ležištu Rudnik (Sl. 88).



Slika 88. Poređenje sadržaja mikroelemenata u halkopiritu iz skarnovskih ležišta u svetu (Xie et al., 2020 i Zhao et al., 2021) sa sadržajima mikroelemenata u halkopiritu iz ležišta Rudnik.

Podaci o odnosima nikla, kadmijuma i selena, koje su predložili Duran et al. (2019), sugerišu hidrotermalno i magmatsko poreklo halkopirita (Sl. 89). Većina podataka ukazuje na hidrotermalni domen, dok neki uzorci pokazuju mešovite karakteristike. Uzorci PA i Z pokazuju jake karakteristike halkopirita magmatskog porekla. Ovakva raznolikost podataka karakteristična je za razvoj magmatsko-hidrotermalnih sistema iz kojih su nastala skarnovska ležišta.

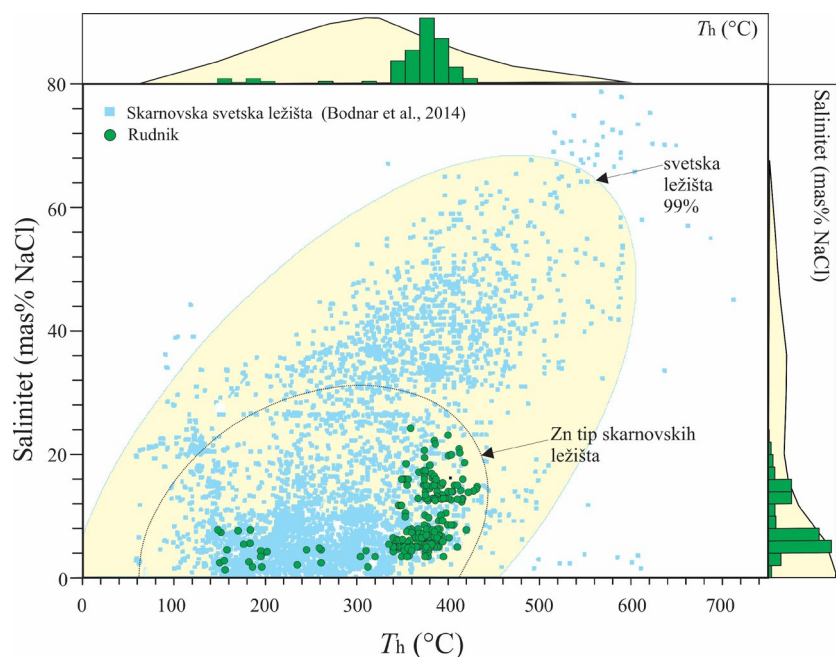


Slika 89. Trokomponentni dijagram sadržaja Ni-Cd-Se u halkopiritu iz ležišta Rudnik (modifikovano prema Duran et al. 2019).

Na slici 90 prikazan je dijagram temperature homogenizacije u odnosu na salinitet fluidnih inkluzija iz različitih skarnovskih ležišta i ležišta Rudnik. Parametri fluidnih inkluzija iz skarnovskih ležišta obuhvataju širok raspon vrednosti, za temperaturu homogenizacije od 100-600 °C i salinitet od 0-80 mas% NaCl (Bodnar et al., 2014).

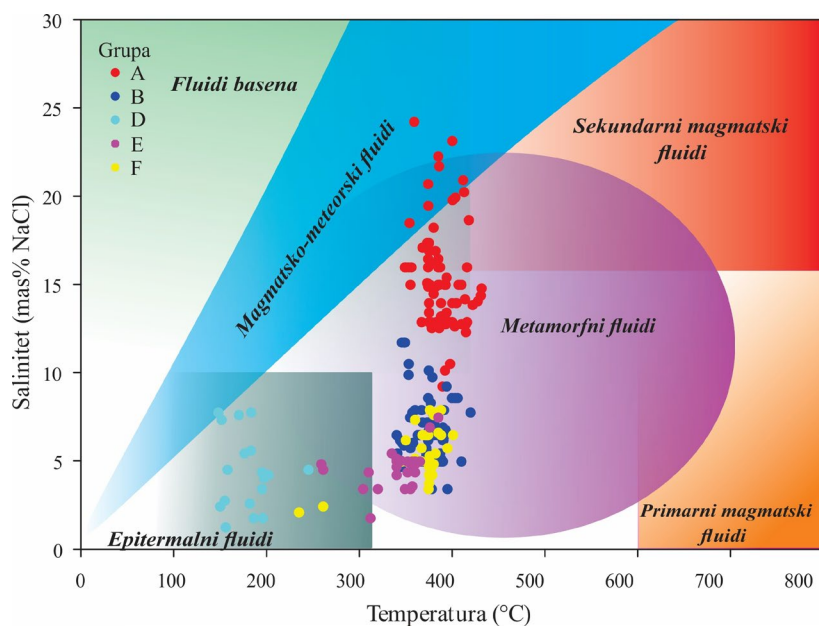
Medijalna vrednost temperature homogenizacije iz ležišta Rudnik, od 360-380 °C, veća je od medijalne vrednosti temperature iz drugih skarnovskih ležišta, koja iznosi 300-350 °C. Međutim, medijalna vrednost saliniteta od 4-5 mas% NaCl u Rudniku je u skladu sa medijalnom vrednošću od 0-10 mas% NaCl iz drugih skarnovskih ležišta.

Prema odnosu temperature homogenizacije i saliniteta fluidnih inkluzija, ležište Rudnik pokazuje karakteristike skarnovskih ležišta Zn-tipa. Na ovaj tip skarnovskih ležišta ukazuju raspon temperature homogenizacije (150-420 °C), nizak salinitet (do 25 mas% NaCl), kao i nedostatak korelacije između temperature homogenizacije i saliniteta (Bodnar et al., 2014; Meinert, 2005).



Slika 90. Dijagram temperature homogenizacije u odnosu na salinitet fluidnih inkluzija iz različitih skarnovskih ležišta i ležišta Rudnik (prema Bodnar et al., 2014). Raspon fluidnih inkluzija iz ležišta Rudnik karakterističan za skarnovska ležišta Zn-tipa.

Diskriminacioni dijagram porekla fluida prema odnosu temperature homogenizacije i saliniteta pokazuje da su sve definisane grupe fluidnih inkluzija koncentrisane u oblasti metamornih fluida (Sl. 91). Grupe A, B, E i F pokazuju karakteristike metamornih fluida srednje temperature i niskog saliniteta (Sl. 80). Ove grupe se karakterišu relativno sličnim vrednostima temperature homogenizacije (235-420 °C), ujednačenim salinitetom (5-25 mas% NaCl) i različitim odnosima tečne i gasovite faze. Grupa D, sa nižom vrednošću temperature homogenizacije i saliniteta, pripada grupi epitermalnih tečnosti i značajno se razlikuje od ostalih grupa. Ova grupa ima specifične karakteristike koje je čine prepoznatljivom, uključujući niže temperature homogenizacije i niži salinitet u poređenju sa ostalim grupama metamornih fluida.



Slika 91. Raspon temperature i saliniteta za različite hidrotermalne fluide (Roedder, 1984; Wilkinson, 2001). Fluidi iz ležišta Rudnik odgovaraju metamornim fluidima.

6.5. Model formiranja i razvoja hidrotermalno-rudonosnog sistema

Na slici 92 prikazan je grafički model geneze polimetalnog, skarnovskog ležišta Rudnik, formiran na osnovu analize evolucije istoimenog hidrotermalno-rudonosnog sistema. Model sumira sve rezultate sprovedenih terenskih, laboratorijskih i kabinetskih izučavanja i dovodi ih u vezu sa metalogenetskom pozicijom i geološkom građom ležišta Rudnik. Analiza paragenetskih asocijacija minerala ukazuje da se razvoj hidrotermalno-rudonosnog sistema Rudnik može podeliti na tri perioda: prerudni, sinrudni i postrudni. Promene koje su se odvijale tokom evolucije sistema determinisane su analizom fluidnih inkluzija, identifikovanih u tri zone rasta kvarca (Petrović et al., 2024).

Nastanak hidrotermalnog rudonosnog sistema je posledica razvoja magmatsko-vulkanskog kompleksa u domenu ležišta Rudnik i u njegovoj neposrednoj okolini. Utiskivanje magme u dublje delove terena, u stenske komplekse koji se nalaze u bazi ležišta kao i formiranje putona usled njenog hlađenja, uzrokovalo je pojavu kontaktnog metamorfizma i formiranje zone visokotemperaturnih skarnova. Ovaj, prvi period stvaranja ležišta, karakteriše prisustvo granatsko-piroksenske mineralne parageneze, koja je primećena samo lokalno, uglavnom u hipsometrijski nižim nivoima ležišta. Karakteristike hidrotermalnih fluida koji su bili aktivni u ovom periodu nisu sačuvane u fluidnim inkluzijama u kvarcu, međutim, prisustvo granata andraditskog sastava i veća zastupljenost granata u odnosu na piroksen, ukazuju na visoko oksidaciono stanje sistema tokom visokotemperaturnog skarnovskog perioda, tokom kog nije došlo do precipitacije sulfidnih minerala u ležištu Rudnik. Kontaktni metamorfizam oslabio je kompaktnost stena u krovini magmatske komore, što je omogućilo kretanje magme i nastanak rojeva kvarclatistickih dajkova u gornjokrednim sedimentnim stenama ležišta Rudnik. Utiskivanje dajkova prouzrokovalo je pad pritiska u apikalnim delovima magmatske komore i transformaciju akumuliranog fluida u superkritičnom stanju u hidrotermalni fluid, koji je započeo kretanje duž kontaktnih zona dajkova sa okolnim stenama ka višim nivoima terena u kojima je i deponovana rudna mineralizacija.

Ostaci ovog fluida, sačuvani su u jezgru kvarca i označeni kao grupa A fluidnih inkluzija. Pomenuti fluid je pokrenuo metasomatske procese u sedimentnim stenama prostorno udaljenim od magmatske komore, i uticao je na nastanak široko rasprostranjenog niskotemperaturnog epidot-coisitskog skarna. Pomenuti procesi su odigrani na temperaturama od 350-400 °C. Tokom istog stadijuma, početni fluid iz grupe A, postepeno je razblaživan što je zabeleženo u fluidnim inkluzijama grupe B; temperatura sistema je ostala gotovo nepromenjena.

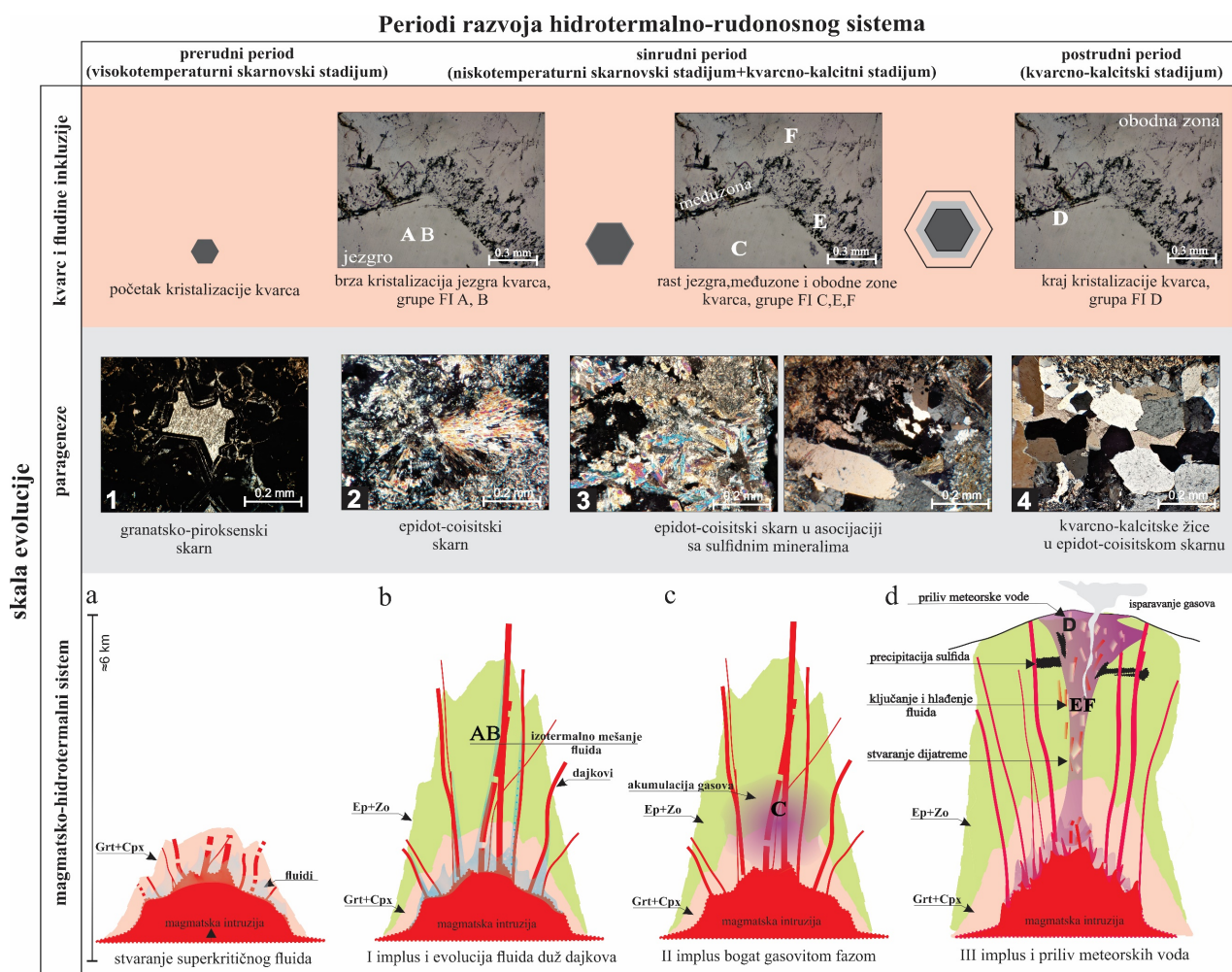
Sadržaj CO₂ i odnos CO₂/CH₄ u grupama A i B ukazuju na visoko oksidaciona stanja primarnih magmatsko-hidrotermalnih fluida. Ovo visoko oksidaciono stanje ograničilo je aktivnost sumpora i sprečilo značajnu precipitaciju sulfida, što je takođe prepoznato u mineralnoj paragenezi niskotemperaturnog skarnovskog stadijuma. Pojava kalcita u fluidnim inkluzijama ove dve grupe ukazuje na intenzivnu retrogradnu skarnizaciju i prekrizaciju karbonata, dok pojava muskovita ukazuje na kretanje fluida duž dajkova, čiji obodni delovi nisu bili potpuno ohlađeni i kristalizovani, pa su pojedinačni kristali muskovita transportovani u hidrotermalnom fluidu u pliću zonu ležišta gde su zarobljeni u fluidnim inkluzijama. Toplotni fluks dajkova omogućio je veoma sporo hlađenje hidrotermalnih fluida, što je podstaklo značajnu prostornu evoluciju bez procesa ključanja u ovom periodu evolucije sistema.

Obeležja narednog stadijuma evolucije hidrotermalno-rudonosnog sistema polimetalnog ležišta Rudnik očuvana su u fluidnim inkluzijama iz grupe C. Ona ukazuju na obogaćivanje sistema sa fluidom bogatim gasovitom fazom sastava CO₂-CH₄-H₂S sa do 10

mol% H₂S gasovite faze. Fluid bogat gasovima (>90%) uzrokovao je snažnu hemijsku alteraciju stena iznad magmatske intruzije, što je dovelo do povećanja permeabilnosti i postepenog priliva meteorske vode u prostorno više nivoe egzistencije hidrotermalnog sistema. Akumulacija gasova u hidrotermalnom sistemu uticala je na porast pritiska i dovela do freatomagmatske implozije u ležištu Rudnik. Ovaj intenzivan događaj u razvoju ležišta i evoluciji hidrotermalnog sistema zabeležen je u formiranju međuzone i obodne zone rasta kvarca i inkluzijama grupa E i F koje se nalaze u ovim zonama.

Freatomagmatska implozija izazvala je pad pritiska, sekundarno ključanje i početak hlađenja hidrotermalnog sistema, na šta ukazuje temperaturni raspon i razlika pritiska homogenizacije fluidnih inkluzija u ove dve grupe. Izuzetno visok sadržaj CH₄ u ovim grupama delom je posledica fazne sepracije fluida ali i ukazuje na početak intenzivne cirkulacije meteorske vode kroz dijatremski kanal i izdvajanje značajne količine CH₄ iz sedimentnih stena u redukcionim uslovima. Ovi događaji su doveli do smanjenja temperature i fugativnosti kiseonika u sistemu, odnosno uspostavili su povoljne uslove za precipitaciju rudnih minerala. Dodatno oslobađanje i isparavanje kiselih gasova usled ključanja fluida (CO₂, H₂S), kao i reakcija između sumpora (H₂S, HS⁻) dovelo je do povećanja pH i uticalo na nestabilnost metalnih kompleksa i taloženje Zn, Pb, Cu, i Ag u kvarcno-sulfidnom stadijumu, što je jedan od najčešće uočenih mehanizama precipitacije sulfidnih minerala u skarnovskim sistemima (Heinrich 2007; Zhang and Audetat 2018; Zhao et al., 2021; Shu et al. 2021).

Značajno hlađenje sistema i postepeni trend smanjenja saliniteta obeležavaju poslednji stadijum evolucije hidrotermalnog sistema ležišta Rudnik, prepoznat u fluidnim inkluzijama grupe D. Ove promene su posledica priliva meteorskih voda u ohlađeni magmatsko-hidrotermalni sistem (<245 °C) nakon završetka procesa formiranja rude. Ovo potvrđuje postojanje sistema NaCl-H₂O, često bez CO₂, odnosno prisustvo fluidnih inkluzija bogatih tečnom fazom (>90%) u grupi D. Odsustvo pozitivne korelacije između vrednosti T_h i saliniteta ukazuje na odsustvo mešanja tečnosti, već cirkulacija jedne tečnosti, najverovatnije meteorskog porekla. Značajna razlika u pritisku homogenizacije između grupe D i ostalih grupa takođe ukazuje na aktivnost fluida različitog porekla u odnosu na ostale definisane grupe fluidnih inkluzija tokom kvacno-kalcitskog perioda koji odgovara kraju evolucije hidrotermalno-rudonosnog sistema.



Slika 92. Genetski model i periodi razvoja hidrotermalnog-rudonosnog sistema ležišta Rudnik, prepoznati na osnovu analize mineralne parageneze, izdvojenih grupa fluidnih inkluzija u različitim zonama kvarca geološke građe i sastava ležišta Rudnik.

7. ZAKLJUČAK

Skarnovsko ležište Rudnik formirano je između vulkanskih i plitkih intruzivnih facija kvarclatita miocenske starosti (~23 Ma). Rudna mineralizacija cinka, olova, bakra i srebra prisutna je u kontaktno-metamornim stenama gornjokrednih sedimentnih protolita. Zbog litološke heterogenosti protolita, distribucija kontaktno-metamornih stena u istraženim prostorima ležišta prati samo opšti obrazac, dok sistematske promene u mineralnim asocijacijama u dubljim delovima ležišta još uvek nisu istražene. Sulfidna mineralizacija uglavnom se nalazi u kalcijским skarnovima, gde su epidot i granat dominantni minerali. Glavni rudni sulfidni minerali – sfalerit, galenit i halkopirit – prisutni su zajedno sa pirotinom, koji je najzastupljeniji sulfid u ležištu. Arsenopirit i pirit su prisutni u manjoj količini, dok kvarc i kalcit često prate sulfidnu mineralizaciju.

Na osnovu analize paragenetskih odnosa minerala iz ležišta Rudnik, identifikovana su tri mineralizaciona perioda u formiranju skarnova i rudne mineralizacije: 1) prerudni period sa mineralnom paragenezom granat-klinopiroksen±kvarc-kalcit; 2) sinrudni period sa mineralnom paragenezom epidot-klinocoisit-aktinolit-sulfidi-kvarc-kalcit; 3) postrudni period sa mineralnom paragenezom kalcit-kvarc±aktinolit.

Prerudni period označava početak formiranja granatsko-klinopiroksenske skarnovske mineralizacije u zonama egzokontakta sa magmatskim intruzivom, naročito u hipsometrijski nižim delovima ležišta Rudnik. Na osnovu dosadašnjeg stepena geoloških istraživanja ležišta, prostorna povezanost između magmatskog intruziva, mogućeg endokontaktne oreola i okolnog egzokontaktne metamorfne oreola stena još uvek nije razjašnjena. Analizirani granati prikazuju oscilatornu zonarnost, koja je karakteristična za skarnovsko-hidrotermalne sisteme formirane u plićim delovima kontaktne oreola sa magmatskim intruzivom. Oscilatorne zone variraju u sastavu od grosulara do andradita i ukazuju na dva perioda rasta granata bez značajnih promena u pritisku odnosno temperaturi, kroz progradni izohemijski kontaktni-metamorfizam i progradni metasomatizam. Klinopiroksen je manje prisutan u odnosu na granat, a njegov sastav varira od diopsida do augita. U višim delovima ležišta, mineralizacija prerudnog perioda je podređena, a često i zamenjena retrogradnim mineralima odnosno sulfidima iz sinrudnog perioda.

Sinrudni period u ležištu Rudnik sastoji se od dva stadijuma. Prvi, niskotemperaturni skarnovski stadijum, obiluje retrogradnom skarnovskom paragenezom minerala sa povišenim udelom sulfidnih minerala, kvarca i pojavom kalcita. Retrogradni skarnovi, izgrađeni od epidota, coisita, kvarca, kalcita i aktinolita pokazuju karakteristike niskotemperaturnih skarnova druge i treće zone mineralizovanih skarnovsko-hidrotermalnih sistema. Ovi skarnovi formiraju veliki metamorfni oreol (~3 km²) koji je vidljiv na površini terena i koji je asociiran sa rudnom mineralizacijom. U poređenju sa drugim skarnovskim ležištima, retrogradni skarn u ležištu Rudnik je većinski zastupljen, obogaćen je epidotom koji je često udružen sa klinocoisitom i intersticijalnim kvarcom. Epidot ima male varijacije u sastavu; uglavnom pripada grupi epidota ili klinocoisita. Kvarc i kalcit se u sinrudnom periodu nalaze u vidu ispunjena pukotina, tj. kao asocijacija kvarc-kalcit-sulfidi unutar retrogradnih minerala, ili češće uz masivnu sulfidnu mineralizaciju asociiranu sa retrogradnim skarnom.

Sulfidna mineralizacija u ležištu Rudnik formirana je u četiri vremenske sukcesije tokom kvarcno-sulfidnog stadijuma. Proces formiranja sulfidnih minerala započeo je visokotemperaturnom sulfidnom paragenetskom sekvencom u kojoj dominira arsenopirit uz prisustvo pirita. Paragenetska sekvencija ova dva sulfida i dominacija arsenopirita ukazuju na nisko sulfidaciono početno stanje sistema i depoziciju arsena i gvožđa iz niskoalkalnih fluida. Promenom pH vrednosti i temperature, sistem je prešao u alkalnije stanje, što je omogućilo precipitaciju glavnog rudnog sulfidnog agregata. Glavni rudni polimineralni sulfidni agregat cinka, olova i bakra, karakterističan za niskotemperaturnu paragenetsku sekvencu, sadrži pirotin, sfalerit, galenit i halkopirit. Preostale dve sekvence su manje izražene i sadrže mlađu generaciju pirotina i galenita, koji su asociirani sa mineralima bizmuta, dok je prisustvo mlađih generacija sfalerita i halkopirita podređeno.

Postrudni period karakteriše nastanak široko rasprostranjenog kalcita, uz manje količine kvarca stvorenog na nižim temperaturama hidrotermalnog stadijuma. Oba minerala se nalaze u žicama koje presecaju ranije formirane skarnove ili u masivnim agregatima koji cementuju prethodno formirane minerale iz grupe sulfida.

Rekonstrukcija evolucije hidrotermalnih fluida tokom definisanih mineralizacionih perioda ležišta Rudnik, sprovedena je kroz analizu fluidnih inkluzija u kvarcu koji je ekstenzivno prisutan u svim periodima. Šest grupa fluidnih inkluzija čije je prisustvo utvrđeno u tri zone rasta kristala kvarca otkrivaju da je geneza ležišta Rudnik posledica višefazne evolucije skarnovsko hidrotermalno-rudonosnog sistema. Svojstva specifičnih grupa fluidnih inkluzija odražavaju vremensku i fizičko-hemijsku evoluciju hidrotermalnih fluida zarobljenih u različitim periodima formiranja ležišta.

Dvofazne fluidne inkluzije visokog saliniteta (grupa A) i umerenog saliniteta (grupa B) unutar kvarcnih jezgara homogenizovale su na temperaturama od 380-390 °C (za grupu A) i 370-380 °C (za grupu B). Grupa A, koja se sastoji od tečnosti sastava H₂O-NaCl i gasovite smeše sastava CO₂-CH₄, predstavlja izvorni sastav metamorfnog fluida, dok grupa B beleži razblaživanje ovog fluida pri konstantnoj temperaturi, uz blago povećanje sadržaja CH₄. Jezgra kvarca takođe sadrže fluidne inkluzije grupe C bogate gasovima (uglavnom CO₂ sa do 10 mol% CH₄ i H₂S), umereno niskog saliniteta, kao i tečnom fazom bogate fluidne inkluzije grupe D, koje se sastoje od vode sa veoma niskim salinitetom i sa temperaturama homogenizacije najčešće od 180-200 °C. Prelazne zone kvarcnih kristala pokazuju teksture rasta i sadrže fluidne inkluzije grupe E sa niskim salinitetom koje su homogenizovale u širokom temperaturnom intervalu od 235-401 °C, pri čemu je gasovita faza smeša CO₂-CH₄ sa do 17 mol% CH₄. U obodnim zonama kristala kvarca nalaze se fluidne inkluzije grupe F koje pokazuju nizak salinitet i temperaturu homogenizacije između 259-365 °C.

Najstariji fluidi u jezgru kvarca (grupe A i B) pokazuju slične temperature homogenizacije, identičan fazni odnos gasova i iste zarobljene kristale, dok se razlikuju u salinitetu. Ova svojstva odgovaraju niskotemperaturnom (retrogradnom) skarnovskom stadijumu. U fluidnim inkluzijama unutar zona rasta kvarca (grupe E i F) izmerene su niže temperature homogenizacije, manji salinitet i različiti fazni odnos gasova, što ukazuje na kvarcno-sulfidni stadijum. Fluidi iz postrudnog perioda (grupa D) sa niskom temperaturom homogenizacije i niskim salinitetom odgovaraju epitermalnim fluidima koji su bili aktivni u tom periodu. Fluidne inkluzije visokog saliniteta (koje sadrže halit), karakteristične za prerudni period u skarnovskim ležištima, nisu uočene u grupama fluidnih inkluzija u kvarcu, iako je mineralna parageneza ovog prerudnog skarnovskog perioda prepoznata.

Definisane grupe fluidnih inkluzija imaju trend temperature homogenizacije i saliniteta koji odgovaraju vrednostima Zn tipa skarnovskih ležišta. Ovome u prilog govori relativno niska temperatura homogenizacije (150-420 °C), salinitet do 25 mas% NaCl i nedostatak korelacije između visine temperature homogenizacije i vrednosti saliniteta, što su sve karakteristike fluida prisutnih u ovom tipu skarnovskih ležišta.

Najzastupljenija gasovita komponenta u svim grupama fluidnih inkluzija je CO₂ sa manjim količinama CH₄ i retkim pojavama H₂S. Ovakav odnos gasova karakterističan je za oksidovane skarnovske sisteme koji se razvijaju na malim dubinama i u distalnim geološkim okruženjima povezanim sa magmatskom intruzijom. Sastav gasovite faze u različitim grupama fluidnih inkluzija ima promenljive odnose CO₂ i CH₄, što ukazuje da su hidrotermalni fluidi evoluirali od umerenih do visoko oksidacionih uslova.

Hlađenje hidrotermalnog sistema i stvaranje sulfidnih minerala u sinrudnom periodu povezano je sa procesom ključanja hidrotermalnih rudonosnih fluida, što je u skladu sa zaključcima mnogih studija fluidnih inkluzija u Zn tipu skarnovskih ležišta. Ovaj proces je povezan sa freatomagmatskom brečizacijom i formiranjem dijatreme u ležištu Rudnik. Manifestuje se kroz pojavu specifične prelazne zona rasta kvarca, povećanim rasponom temperatura i pritisaka homogenizacije, kao i obogaćenju gasovitih faza u fluidnim inkluzijama unutar ovih zona.

Na osnovu proračuna gustine izohora definisanih grupa fluidnih inkluzija i konstantovane mineralne parageneze u skarnu, zaključuje se da je raspon temperatura tokom razvoja hidrotermalno-rudonosnog sistema skarnovskog ležišta Rudnik bio između 150 °C i 600 °C. Retrogradni skarn je nastao u temperaturnom opsegu od 330 °C do 420 °C, dok je progradni skarn formiran u opsegu od 420 °C do 600 °C. Temperatura formiranja sulfidnog polimineralnog agregata na ležištu Rudnik potvrđena je na osnovu temperature kristalizacije sfalerita. Sfalerit se formirao u temperaturnom opsegu od 349 °C do 427 °C, sa najčešćom

vrednošću između 370 °C i 380 °C. Ovaj temperaturni interval usaglašen je sa rezultatima mikrotermometrijskih merenja fluidnih inkluzija iz kvarca, koje pripadaju kvarcno-sulfidnom stadijumu sinrudnog perioda (grupe E i F).

Hidrotermalni sistem ležišta Rudnik pokazuje opšti trend evolucije fluida od visokih temperatura i umerenog saliniteta ka niskim temperaturama i niskom salinitetu. Tokom ove evolucije, ključni procesi uključuju mešanje fluida različitog saliniteta pri konstantno visokim temperaturama, što se manifestuje između grupa A i B. Naknadno dolazi do obogaćivanja hidrotermalnog sistema fluidom sa visokim sadržajem volatilnih komponenti, što je karakteristično za grupu C. Sledeći proces je hlađenje fluida uz očuvanje konstantnog saliniteta, što se opaža između grupa E i F. Na kraju, dolazi do priliva meteorske vode, koja je predstavljena u grupi D. Ovi procesi odražavaju složenu dinamiku i promene u sastavu i uslovima fluida tokom evolucije ležišta.

Istraživanja geohemijskih karakteristika glavnih sulfidnih minerala iz ležišta Rudnik sprovedena su kroz *in situ* analize elemenata korišćenjem metoda LA-ICP-MS i EPMA. Ova istraživanja omogućila su detaljno proučavanje distribucije mikroelemenata i mehanizama substitucije u sulfidima, pružajući dublje uvide u geohemijske karakteristike relevantne za razumevanje genetske pripadnosti ležišta Rudnik. Glavna hemijska asocijacija elemenata u sulfidima iz hidrotermalno-rudonosnog sistema skarnovskog ležišta Rudnik obuhvata gvožđe, cink, olovo, bakar i arsen, uz značajno obogaćenje kadmijumom, srebrom, manganom i selenom. Ovi elementi su najčešće prisutni u sulfidnim rudnim mineralima.

Visoke koncentracije (>1000 µg/g) su utvrđene za kadmijum i mangan u sfaleritu, srebro i selen u galenitu, i cink u halkopiritu. Srednje koncentracije mikroelemenata (100-1000 µg/g) su utvrđene za nikal i kobalt u pirotinu, srebro i kalaj u halkopiritu, antimon, telur i kobalt u galenitu, i kobalt, olovo, mangan, cink i bizmut u arsenopiritu. Najveći broj mikroelemenata u koncentraciji ispod 100 µg/g, uključujući kobalt, bakar, indijum, selen, živu, olovo, srebro i nikal, nalazi se u sfaleritu. Halkopirit u ovom rasponu koncentriše nikal, kadmijum, indijum, mangan, kobalt, olovo, bizmut i antimon, dok pirotin sadrži mangan, srebro, olovo i bizmut.

Analiza pet najzastupljenijih sulfidnih minerala pokazuje da se u svakom od njih nalazi kobalt, pri čemu je arsenopirit glavni nosilac ovog elementa. Sfalerit je mineral sa najvišom koncentracijom mangana, dok se isti element u galenitu i halkopiritu nalazi u manjim količinama. Mangan se u najnižim sadržajima nalazi u pirotinu. Srebro je koncentrisano u četiri različita sulfidna minerala: najviše koncentracije su u galenitu, potom u halkopiritu, dok pirotin i sfalerit sadrže manje srebra. Arsenopirit ne sadrži značajne količine srebra. Nikal je najzastupljeniji u pirotinu, ali je prisutan i u galenitu, halkopiritu i sfaleritu. Bizmut je uglavnom prisutan u arsenopiritu, dok se u manjim količinama može sadržati i u halkopiritu i pirotinu. Selen, kadmijum, indijum i kalaj koncentrišu se u dva minerala, pri čemu postoje razlike u koncentraciji između primarnih i sekundarnih nosilaca ovih elemenata. Halkopirit ima najveće koncentracije kalaja, galenit je najviše obogaćen selenom, dok je sfalerit primarni nosilac kadmijuma i indijuma.

Hidrotermalni-rudonosni sistem skarnovskog ležišta Rudnik je značajno obogaćen kadmijumom, što je tipično za skarnovske hidrotermalne sisteme. Veza između sadržaja kadmijuma u sfaleritu i temperature kristalizacije sulfidnih minerala naglašava geohemijske procese na višim temperaturama (>350 °C) tokom formiranja sulfidne mineralizacije.

Značajno koncentrisanje srebra u galenitu ukazuje na složene mehanizme supstitucije, uz prisustvo različitih mikroelemenata. Jaka negativna korelacija između olova i srebra sugeriše da supstitucija ova dva elementa može biti jedan od mehanizama, dok visoki sadržaj

srebra ukazuje na dodatne faktore. Kada je bizmut ispod granica detekcije, antimon je dominantni element u supstituciji sa srebrom. Pozitivna korelacija između srebra i antimona, kao i negativne korelacije između srebra i olova, potvrđuju ovu pretpostavku. U uzorcima u kojima su izmerene visoke koncentracije bizmuta, srebra i antimona, može biti prisutan spregnuti mehanizam supstitucije. Takođe, prisustvo submikrometarskih inkluzija srebra sa antimonom, bizmutom i telurom dodatno objašnjava visoke koncentracije srebra u galenitu. Galenit je primarni nosilac srebra a njegove visoke koncentracije se nalaze i u halkopiritu. Povišene koncentracije srebra u halkopiritu iz ležišta Rudnik su jedno od njegovih značajnih obeležja koja ga razlikuju od većine drugih skarnovskih sistema sličnih karakteristika. Sadržaj srebra nije isti u svim rudnim telima ležišta Rudnik. Njegov sadržaj zavisi od količinskog udela galenita u poliminerálnom sulfidnom agregatu, prisustva samorodno srebra i mineralne legure poput argentopentlandita, antimonskih i bizmutskih legura. U odsustvu galenita u mineralnoj paragenezi u ležištu Rudnik, jedan od glavnih koncentratora srebra je halkopirit.

Mangan je značajan indikator prostorne evolucije hidrotermalnih fluida. U sulfidnim mineralima ležišta Rudnik se nalazi u visokim sadržajima, što ukazuje na intenzivan metasomatski proces u stenama bogatim ovim elementom.

Sadržaji nikla i kobalta su različiti u sulfidnim mineralima ležišta Rudnik. Visoki sadržaji nikla su uočeni u pirotinu, a kobalta u arsenopiritu. Kada je arsenopirit dominantan mineral u rudnim telima ležišta Rudnik, korelacija Ni-Co je jaka. Kobalt se koncentriše i u u drugim sulfidnim mineralima, posebno u sfaleritu. U poređenju sa pirotinom, u ovom mineralu kobalt preovlađuje nad niklom. Većina podataka za odnos Co/Ni ukazuje na obogaćivanje sulfidnih minerala niklom, što je posledica prisustva blizine ultramafičnih stena za koje su primaran izvor ovog elementa.

Nizak sadržaj indijuma u sfaleritu je još jedan pokazatelj distalnog obrazovanja skarnovskog ležišta Rudnik u odnosu na magmatski izvor. Izuzetak je uzorak PA iz dublje zone ležišta, koji pokazuje anomalno povišen sadržaj indijuma u halkopiritu. Iako halkopirit može sadržati do polovine količine indijuma u poređenju sa koegzistirajućim sfaleritom, halkopirit može biti glavni domaćin indijuma u rudi sa višim sadržajem bakra u ležištu Rudnik, posebno kada je prisustvo sfalerita kao primarnog koncentratora ovih elemenata podređeno.

Kalaj je koncentrisan sa halkopiritom formiranim na višim temperaturama i/ili pritiscima u redukovanim uslovima dok se bizmut koncentriše u arsenopiritu, što ukazuje na magmatski otisak i više temperature stvaranja sulfidne mineralizacije.

Odnos mikroelemenata u sfaleritu ležišta Rudnik je konzistentan sa odnosima mikroelemenata koji su uočeni u drugim rudnim ležištima nastalim kao posledica razvoja magmatsko-hidrotermalnih rudonosnih sistema, a značajno odstupa od odnosa koji su karakteristični za niskotemperaturna hidrotermalna ležišta u karbonatima. Sfalerit ležišta Rudnik je sličan sfaleritima iz drugih skarnovskih ležišta u pogledu prisustva različitih elemenata, ali ima više sadržaje gvožđa i niži sadržaj kobalta. Srednje vrednosti odnosa kadmijum/cink u halkopiritu iz ležišta Rudnik su slične vrednostima koje su uočene u drugim skarnovskim ležištima sveta. Odnosi nikal-kadmijum-selen ukazuju na hidrotermalno i magmatsko poreklo halkopirita, što je karakteristično za razvoj magmatsko-hidrotermalnih sistema u kojima su formirana skarnovska ležišta.

Istraživanja u okviru disertacije pružaju uvid u metamorfno-hidrotermalnu evoluciju polimetaličnog ležišta Rudnik, sa posebnim fokusom na ulogu hidrotermalnih fluida u formiranju skarnovske i sulfidne mineralizacije. Ležište Rudnik je distalni tip skarnovskih ležišta cinka, koje je nastalo značajnom evolucijom hidrotermalnih fluida koji su se kretali od magmatskih intruzija ka plićim delovima terena. Ovo ležište se odlikuje mineralogijom

bogatom pre svega gvoždem, manganom i srebrom, odsustvom značajnih metamorfnih oreola, te nedostatkom zonalnosti skarnova i sulfidne mineralizacije u odnosu na kontakte sa kvarclatitskim dajkovima.

Najveći izazov u razumevanju i potpunom definisanju genetskog modela ležišta Rudnik je nedefinisan položaj ležišta u odnosu na magmatski intruziv. Odsustvo neposredne magmatske intruzije u ležištu ili njegovoj blizini karakteriše distalni tip skarnovskih ležišta cinka, kome pripada i Rudnik. Takođe, relativno mali vertikalni interval dosadašnjih istraživanja, ograničen na oko 300 metara dubine, otežava potpuno sagledavanje geoloških karakteristika ležišta. Dalja istraživanja dubljih delova ležišta su ključna za bolje razumevanje genetskog modela i geoloških karakteristika.

Kako bi se unapredilo razumevanje ležišta Rudnik i njegovih geoloških karakteristika, buduća istraživanja treba da se fokusiraju na nekoliko ključnih aspekata. Neophodno je analizirati zakonomernosti metamorfnih oreola skarnova i sulfidne mineralizacije. Takođe, važno je utvrditi starost metamorfizma i rudne mineralizacije i uporediti te starosti sa magmatizmom u vulkansko-intruzivnom kompleksu Rudnika. Pored toga, potrebno je precizno definisati granice rudnog polja Rudnik. Trenutne konture, koje su samo približno određene, treba detaljno razraditi uzimajući u obzir prisustvo i prostornu distribuciju ležišta i rudnih pojava, kao i direktna i indirektna obeležja rudne mineralizacije. Takođe, važno je pažljivo proučiti strukturno-geološku građu okolnog područja kako bi se stekla potpuna slika o geološkim karakteristikama ležišta.

8. LITERATURA

- Allen, F. M., Buseck, P. R. (1988). XRD, FTIR, and TEM studies of optically anisotropic grossular garnets. *American Mineralogist*, 73(5-6), 568-584.
- Andersen, J. C., Stickland, R. J., Rollinson, G. K., Shail, R. K. (2016). Indium mineralisation in SW England: host parageneses and mineralogical relations. *Ore Geology Reviews*, 78, 213-238.
- Antula, D. (1900). Pregled rudišta u Kraljevini Srbiji za parisku izložbu. Državna štamparija Kraljevine Srbije, Beograd, 134.
- Arsenijević, M. (1971a). Retki i drugi rasejani elementi u glavnim sulfidnim mineralima Pb-Zn ležišta Rudnik. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik, 129.
- Arsenijević, M. (1971b). Retki i drugi mikroelementi i njihov zonarni raspored u sulfidnim mineralima ležišta Pb-Zn Rudnik. *Vesnik zavoda za geološka i geofizička istraživanja*, Beograd, sv. 7, 217-218.
- Arsenijević, M. (1981). Proučavanja rasporeda i uslova koncentracije pratećih metala ležišta Rudnik. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik.
- Arsenijević, M. (1992). Retkometalne geohemijske osobine galenita ležišta Pb-Zn Rudnik (Srbija). *Radovi Geoinstituta*, Beograd, sv. 26, 101-124.
- Arsenijević, M., Čebić, V. (1971). Volfram u rudonosnoj strukturi „Jezero“ Pb-Zn ležišta Rudnik. *Radovi Geoinstituta*, Beograd, sv. 7, 53-73.
- Baker, T., Lang, J. R. (2003). Reconciling fluid inclusion types, fluid processes, and fluid sources in skarns: an example from the Bismark Deposit, Mexico. *Mineralium Deposita*, 38, 474-495.
- Baker, T., Van Achterberg, E., Ryan, C. G., Lang, J. R. (2004). Composition and evolution of ore fluids in a magmatic-hydrothermal skarn deposit. *Geology*, 32(2), 117-120.8.
- Bakker, R. J. (1997). Clathrates: Computer programs to calculate fluid inclusion VX properties using clathrate melting temperatures. *Computers & Geosciences*, 23(1), 1-18.
- Bakker, R. J. (2004). Raman spectra of fluid and crystal mixtures in the systems H₂O, H₂O–NaCl and H₂O–MgCl₂ at low temperatures: applications to fluid-inclusion research. *The Canadian Mineralogist*, 42(5), 1283-1314.
- Bakker, R. J. (2012). Thermodynamic properties and applications of modified van-der-Waals equations of state. *Thermodynamics-Fundamentals and Its Application in Science*, 2.
- Bakker, R. J. (2018). AqSo_NaCl: Computer program to calculate pTVx properties in the H₂O–NaCl fluid system applied to fluid inclusion research and pore fluid calculation. *Computers & geosciences*, 115, 122-133.
- Bakker, R. J. (2019). Package fluids. Part 5: The NaCl–H₂O system in fluid inclusion research and applications of the software AqSo_NaCl (Bakker, 2018). *Chemical geology*, 525, 400-413.
- Barton, P. B. (1978). Some ore textures involving sphalerite from the Furutobe mine, Akita Prefecture, Japan. *Mining Geology*, 28(150), 293-300.
- Bauer, M. E., Burisch, M., Ostendorf, J., Krause, J., Frenzel, M., Seifert, T., Gutzmer, J. (2019). Trace element geochemistry of sphalerite in contrasting hydrothermal fluid systems of the Freiberg district, Germany: Insights from LA-ICP-MS analysis, near-infrared light

- microthermometry of sphalerite-hosted fluid inclusions, and sulfur isotope geochemistry. *Mineralium Deposita*, 54, 237-262.
- Baumgartner, M., Bakker, R. J. (2010). Raman spectra of ice and salt hydrates in synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology*, 275(1-2), 58-66.
- Belissant, R., Boiron, M. C., Luais, B., Cathelineau, M. (2014). LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac-Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 518-540.
- Bernardini, G. P., Borgheresi, M., Cipriani, C., Di Benedetto, F., Romanelli, M. (2004). Mn distribution in sphalerite: an EPR study. *Physics and chemistry of minerals*, 31, 80-84.
- Blečić, N. (1974). Tečno-gasne inkluzije i njihova primena pri istraživanju pojedinih jugoslovenskih ležišta mineralnih sirovina. Magistarski rad, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- Bodnar, R. J., Lecumberri-Sanchez, P., Moncada, D., Steele-MacInnis, M. (2014). Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Treatise on geochemistry*, 13, 119-142.
- Bowman, J. R., O'Neil, J. R., Essene, E. J. (1985). Contact skarn formation at Elkhorn, Montana; II, Origin and evolution of COH skarn fluids. *American Journal of Science*, 285(7), 621-660.
- Brković, T., Radovanović, Z., Pavlović, Z., (1980). Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000. Tumač za list Kragujevac L34-138. Savezni geološki zavod, Beograd, 60.
- Calagari, A. A., Hosseinzadeh, G. (2006). The mineralogy of copper-bearing skarn to the east of the Sungun-Chay river, East-Azarbaidjan, Iran. *Journal of Asian Earth Sciences*, 28(4-6), 423-43.
- Canet, C., González-Partida, E., Camprubí, A., Castro-Mora, J., Romero, F. M., Prol-Ledesma, R. M., ... Sánchez-Vargas, L. I. (2011). The Zn-Pb-Ag skarns of Zacatepec, Northeastern Oaxaca, Mexico: A study of mineral assemblages and ore-forming fluids. *Ore Geology Reviews*, 39(4), 277-290.
- Carvalho, J. R. S., Relvas, J. M. R. S., Pinto, A. M. M., Frenzel, M., Krause, J., Gutzmer, J., ... Gonçalves, M. (2018). Indium and selenium distribution in the Neves-Corvo deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Mineralogical Magazine*, 82(S1), S5-S41.
- Cave, B., Lilly, R., Barovich, K. (2020). Textural and geochemical analysis of chalcopyrite, galena and sphalerite across the Mount Isa Cu to Pb-Zn transition: Implications for a zoned Cu-Pb-Zn system. *Ore Geology Reviews*, 124, 103647.
- Chang, Z., Meinert, L. D. (2008). Zonation in skarns—complexities and controlling factors. PACRIM Congress 2008, 303-306.
- Chang, Z., Shu, Q., Meinert, L.D. (2019). Chapter 6 Skarn deposits of China. *Society of Economic Geologists, Special Publication 22*, 189-234.
- Chutas, N. I., Kress, V. C., Ghiorso, M. S., Sack, R. O. (2008). A solution model for high-temperature PbS-AgSbS₂-AgBiS₂ galena. *American Mineralogist*, 93(10), 1630-1640.
- Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., ... Melcher, F. (2009). Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16), 4761-4791.

- Cvetković, V., Šarić, K., Pécskay, Z., Gerdes, A. (2016a). The Rudnik Mts. volcano-intrusive complex (central Serbia): An example of how magmatism controls metallogeny. *Geologia Croatica*, 69(1), 89-99.
- Cvetković, Lj. (2001). Produkti Ni-Fe mineralizacije u podini ležišta olova i cinka Rudnik. *Godišnjak jugoslovenske asocijacije mineraloga*, Beograd, broj 3, 135-138.
- Cvetković, V. (2009). Vulkanološka, geohronološka i petrohemijska ispitivanja rudničkog vulkano-intruzivnog kompleksa. *Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“*, Rudnik.
- Dejvis, J. (2014). Strukturno-geološka studija ležišta Rudnik (Srbija). *Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“*, Rudnik.
- Dimitrijević, B. (1937). Geneza piroklastičnih stena na Rudniku i njena uloga u izdvajanju eruptivnih perioda. *Geološki anali Balkanskog poluostrva*, Beograd, knj. 14, 141-148.
- Dimitrijević, B. (1938). O genezi vulkanskih breča na Rudniku. *Zapisnici Srpskog geološkog društva za 1937*, Beograd.
- Dimitrijević, B. (1951). O pojavi aksinita na Rudniku. *Glasnik SAN*, Beograd, knj. 3, sv. 2, 224-225.
- Dimitrijević, M. D. (2000). Geological Atlas of Serbia No-14. Metallogenic map and map of ore formations. Ministry of Mining and Energy, Republic of Serbia.
- Dimitrijević, R., Radosavljević, S., Cvetković, Lj. (1992). Hejrovskit iz Pb-Zn ležišta Rudnik na planini Rudnik. *Knjiga izvoda radova Prve konferencije Srpskog kristalografskog društva*, 30-31. oktobra 1992. godine u Beogradu, Beograd, 36-37.
- Doelter, C. (1917). Ueber einige Erzlagerstätten Serbiens. *Zeitschr.f.prakt. Geol.*, Wien.
- Driesner, T., Heinrich, C. A. (2007). The system H₂O–NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature–pressure–composition space from 0 to 1000 C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 XNaCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(20), 4880-4901.
- Duhovnik, J. (1951). Rudarsko geološka studija rudnika Rudnik. *Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“*, Rudnik.
- Duran, C. J., Dubé-Loubert, H., Pagé, P., Barnes, S. J., Roy, M., Savard, D., ... Mansur, E. T. (2019). Applications of trace element chemistry of pyrite and chalcopyrite in glacial sediments to mineral exploration targeting: Example from the Churchill Province, northern Quebec, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 196, 105-130.
- Đoković, I. (2013). Izveštaj o strukturno-geološkim karakteristikama ležišta Rudnik. *Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“*, Rudnik.
- Einaudi, M. T., Burt, D. M. (1982). Introduction; terminology, classification, and composition of skarn deposits. *Economic geology*, 77(4), 745-754.
- Einaudi, M. T., Hedenquist, J. W., Inan, E. (2003). Sulfidation state of hydrothermal fluids: The porphyry-epithermal transition and beyond: *Society of Economic Geology Special Publication 10*.
- Einaudi, M. T., Meinert, L. D., Newberry, R. J., (1981). Skarn deposits. *Economic Geology 75th Anniv Vol*, 317-391.

- Ferry, J. M., Wing, B. A., Rumble, D. (2001). Formation of wollastonite by chemically reactive fluid flow during contact metamorphism, Mt. Morrison pendant, Sierra Nevada, California, USA. *Journal of Petrology*, 42(9), 1705-1728.
- Filipović, I., Marković, B., Pavlović, Z., Rodin, V., Marković, O., (1978). Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000. Tumač za list Gornji Milanovac L34-137. Savezni geološki zavod, Beograd, 65.
- Fitros, M., Tombros, S. F., Williams-Jones, A. E., Tsikouras, B., Koutsopoulou, E., Hatzipanagiotou, K. (2017). Physicochemical controls on bismuth mineralization: An example from Moutoulas, Serifos island, Cyclades, Greece. *American Mineralogist*, 102(8), 1622-163.
- Fournier, R. O. (1999). Hydrothermal processes related to movement of fluid from plastic into brittle rock in the magmatic-epithermal environment. *Economic Geology*, 94(8), 1193-1211.
- Frenzel, M., Hirsch, T., Gutzmer, J. (2016). Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type-A meta-analysis. *Ore Geology Reviews*, 76, 52-78.
- Frenzel, M., Voudouris, P., Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Gilbert, S., Wade, B. P. (2022). Evolution of a hydrothermal ore-forming system recorded by sulfide mineral chemistry: A case study from the Plaka Pb-Zn-Ag Deposit, Lavrion, Greece. *Mineralium Deposita*, 57(3), 417-438.
- Frezzotti, M. L., Tecce, F., Casagli, A. (2012). Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 1-20.
- Fleischer, M. (1955). Minor elements in some sulfide minerals. *Economic Geology*, 50(970), 1024.
- Gaspar, M., Knaack, C., Meinert, L. D., Moretti, R. (2008). REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. *Geochimica et cosmochimica acta*, 72(1), 185-205.
- George, L., Cook, N. J., Cristiana L, C., Wade, B. P. (2015). Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, 100(2-3), 548-569.
- George, L. L., Cook, N. J., Ciobanu, C. L. (2016). Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite-galena-chalcopyrite hydrothermal ores. *Ore Geology Reviews*, 77, 97-116.
- George, L. L., Cook, N. J., Crowe, B. B., Ciobanu, C. L. (2018). Trace elements in hydrothermal chalcopyrite. *Mineralogical Magazine*, 82(1), 59-88.
- Giuli, G., Paris, E., Wu, Z., De Panfilis, S., Pratesi, G., Cipriani, C. (2005). The structural role of Ag in galena (PbS). A XANES study. *Physica Scripta*, 2005 (T115), 387.
- Gočanin, M. (1932). Rezultati geološko-petrografskog ispitivanja južnog i istočnog podgorja Rudnika. *Glas. Jugosl. prof. društva*, Beograd, knj. 7, sv. 6-7.
- Goldstein, R. H., Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (2003). Petrographic analysis of fluid inclusions. *Fluid inclusions: Analysis and interpretation*, 32, 9-53.
- Gornik, J., Jurković J. (1950). Sugestije i zaključci o istraživanju i rezervama ležišta Rudnik (zapisnik). *Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“*, Rudnik.
- Grant, H. L., Hannington, M. D., Petersen, S., Frische, M., Fuchs, S. H. (2018). Constraints on the behavior of trace elements in the actively-forming TAG deposit, Mid-Atlantic Ridge, based on LA-ICP-MS analyses of pyrite. *Chemical Geology*, 498, 45-71.

- Heinrich, C. A. (2007). Fluid-fluid interactions in magmatic-hydrothermal ore formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 65(1), 363-387.
- Heinrich, C. A., Neubauer, F. (2002). Cu–Au–Pb–Zn–Ag metallogeny of the Alpine–Balkan–Carpathian–Dinaride geodynamic province. *Mineralium Deposita*, 37(6-7), 533-540.
- Hoerler, J., Von Quadt, A., Burkhard, R., Peytcheva, I., Cvetkovic, V., Baker, T. (2022). The Karavansalija Mineralized Center at the Rogozna Mountains in SW Serbia: Magma Evolution and Time Relationship of Intrusive Events and Skarn Au±Cu–Pb–Zn Mineralization. *Frontiers in Earth Science*, 9, 798701.
- Hrković, K. (1991). Strukturno-petrofizičko-metalogenetske karakteristike ležišta obojenih metala Jugoslavije kao prospekcijski kriterijum. Katedra ekonomske geologije RGF-a, Beograd, pos. izd. 1, 225.
- Hu, Y., Wei, C., Ye, L., Huang, Z., Danyushevsky, L., Wang, H. (2021). LA-ICP-MS sphalerite and galena trace element chemistry and mineralization-style fingerprinting for carbonate-hosted Pb-Zn deposits: Perspective from early Devonian Huodehong deposit in Yunnan, South China. *Ore Geology Reviews*, 136, 104253.
- Hurai, V., Huraiová, M., Slobodník, M., Thomas, R. (2015). Geofluids: developments in microthermometry, spectroscopy, thermodynamics, and stable isotopes. *Elsevier*, 7(1), 151.
- Huston, D. L., Sie, S. H., Suter, G. F., Cooke, D. R., Both, R. A. (1995). Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with delta 34 S values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Economic Geology*, 90(5), 1167-1196.
- Janković, S. (1976). Izotopni sastav olova u pojedinim tercijskim olovo-cinkovim rudištima Srpsko-makedonske metalogenetske provincije. *Geološki anali Balkanskog poluostrva*, Beograd, knj. 42, 507-525.
- Janković, S. (1990). Rudna ležišta Srbije – Regionalni metalogenetski položaj, sredine stvaranja i tipovi ležišta. Republički društveni fond za geološka istraživanja i Katedra ekonomske geologije, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, 519-531.
- Janković, S., Petković M. (1973). Temperaturni gradijent u olovo-cinkanom rudištu Rudnik na osnovu izučavanja pirotina. *Zbornik Rudarsko-geološkog fakulteta*, Beograd, sv. 16, 1-8.
- Jansson, N. F., Liu, W. (2020). Controls on cobalt and nickel distribution in hydrothermal sulphide deposits in Bergslagen, Sweden-constraints from solubility modelling. *Gff*, 142(2), 87-95.
- Jelenković, R., Pavlović, R. (2003). Metalogenetsko proučavanje rudnog polja Rudnik sa primenom procesiranja satelitskih snimaka visoke rezolucije, Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik, 53.
- Jelenković, R. (2003). Geološko–metalogenetska studija rudnog polja Rudnik. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik.
- Jelenković, R., Kostić, A., Životić, D., Ercegovac, M. (2008). Mineral resources of Serbia. *Geologica carpathica*, 59(4), 345-361.

- Johan, Z. (1988). Indium et germanium dans la structure de la sphalérite: exemple d'une substitution couplée avec le cuivre. *Mineralogy and Petrology*, 39, 211-229.
- Kelley, K. D., Leach, D. L., Johnson, C. A., Clark, J. L., Fayek, M., Slack, J. F., ... Ridley, W. I. (2004). Textural, compositional, and sulfur isotope variations of sulfide minerals in the Red Dog Zn-Pb-Ag deposits, Brooks Range, Alaska: Implications for ore formation. *Economic Geology*, 99(7), 1509-1532.
- Kerestedjian, T. N., Bonev, I. K. (2001). Complex argentopentlandite-mackinawite inclusions in chalcopyrite: A solid state exsolution mechanism. *Geochem. Mineral. Petrol.*, 38, 23-33.
- Kilias, S. P., Naden, J., Cheliotis, I., Shepherd, T. J., Constandinidou, H., Crossing, J., Simos, I. (2001). Epithermal gold mineralisation in the active Aegean Volcanic Arc: the Profitis Ilias deposit, Milos Island, Greece. *Miner. Deposita* 36, 32-44.
- Knežević, V. (1956). O pojavama mineta na planini Rudnik (Šumadija), *Vesnik Geozavoda*, Beograd, knj. 13, 195-200.
- Kojima, S., Sugaki, A. (1987). An experimental study on chalcopyritization of sphalerite induced by hydrothermally metasomatic reactions. *Mining Geology*, 37(206), 373-380.
- Kojima, S., Nagase, T., Tinoue, T. (1995). A coprecipitation experiment on the chalcopyrite disease texture involving Fe-bearing sphalerite. *J. Mineral. Petrol. Economic Geology*, Vol. 90, 261-267.
- Korzhinskii, D. S. (1968). The theory of metasomatic zoning. *Mineralium Deposita*, 3, 222-231.
- Kostić, B., (2021). Kontaktni metamorfizam gornjokrednih sedimentnih stena Rudnika. *Doktorska disertacija*, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 124.
- Kostić, B., Srećković-Batočanin, D., Filipov, P., Tančić, P., Sokol, K. (2021). Anisotropic grossular-andradite garnets: Evidence of two stage skarn evolution from Rudnik, Central Serbia. *Geologica Carpathica*, 72(1), 17-25.
- Kröner, M., Vavtar, F., Tropper, P., Sartory, B., Kaindl, R. (2011). Mineralogy, mineral chemistry and petrology of the Ag-bearing Cu-Fe-Pb-Zn sulfide mineralizations of the Pfunderer berg (South Tyrol, Italy). *Austrian Journal of Earth Sciences*, 104(1).
- Kuleshov, V., 2017. *Isotope Geochemistry: The Origin and Formation of Manganese Rocks and Ores*. Elsevier, 440.
- Kwak, T. A. P. (1986). Fluid inclusions in skarns (carbonate replacement deposits). *Journal of Metamorphic Geology*, 4(4), 363-384.
- Large, R. R., Danyushevsky, L., Hollit, C., Maslennikov, V., Meffre, S., Gilbert, S., Bull, S., Scott, R., Emsbo, P., Thomas, H., Singh, R., Foster, J. (2009). Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, 104(5), 635-668.
- Lattanzi, P. (1991). Applications of fluid inclusions in the study and exploration of mineral deposits. *European Journal of Mineralogy*, 689-702.
- Lee, M., Shin, D., Yoo, B., Im, H., Pak, S., Choi, S. (2019). LA-ICP-MS trace element analysis of arsenopyrite from the Samgwang gold deposit, South Korea, and its genetic implications. *Ore Geology Reviews*, 114, 103147.

- Lessing, P., Standish, R. P. (1973). Zoned garnet from Crested Butte, Colorado. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 58(9-10), 840-842.
- Lipko, S., Tauson, V., Smagunov, N., Babkin, D., Parkhomenko, I. (2022). Distribution of Trace Elements (Ag, Pd, Cd, and Mn) between Pyrite and Pyrrhotite and Selectivity of Surficial Nonautonomous Phases in a Hydrothermal System. *Minerals*, 12(9), 1165.
- Liu, Z., Shao, Y., Zhou, H., Liu, N., Huang, K., Liu, Q., ... Wang, C. (2018). Major and trace element geochemistry of pyrite and pyrrhotite from stratiform and lamellar orebodies: implications for the ore genesis of the Dongguashan copper (gold) deposit, eastern China. *Minerals*, 8(9), 380.
- Maksimović, Z., Terzić, M. (1965). Geohemija vulkanskih stena rudničkih planina. Prvi simpozijum iz geohemije, Srpsko-geološko društvo, Beograd, 221-249.
- Maslennikov, V. V., Maslennikova, S. P., Large, R. R., Danyushevsky, L. V. (2009). Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS). *Economic Geology*, 104(8), 1111-1141.
- Maslennikov, V. V., Maslennikova, S. P., Large, R. R., Danyushevsky, L. V., Herrington, R. J., Ayupova, N. R., ... Tessalina, S. G. (2017). Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers. *Ore Geology Reviews*, 85, 64-106.
- Meinert, L. D. (1997). Application of skarn deposit zonation models to mineral exploration. *Exploration and mining geology*, 6, 185-208.
- Meinert, L. D., Hedenquist, J. W., Satoh, H., Matsuhisa, Y. (2003). Formation of anhydrous and hydrous skarn in Cu-Au ore deposits by magmatic fluids. *Economic Geology*, 98(1), 147-156.
- Meinert, L. D., Dipple, G. M., Nicolescu, S. (2005). World skarn deposits, *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 299-336
- Melcher, F., Reichl, C. (2017). Economic geology of the Eastern and South-eastern European (ESEE) region. *BHM Bergund Hüttenmännische Monatshefte*, 162, 238-244.
- Meng, Y. M., Huang, X. W., Hu, R., Beaudoin, G., Zhou, M. F., & Meng, S. (2024). Deposit type discrimination based on trace elements in sphalerite. *Ore Geology Reviews*, 105887.
- Mihailović, N. (1982). Mineraloška istraživanja rudničkog eruptivno-intruzivnog kompleksa u 1981. Konačni godišnji izveštaj, Geoinstitut-Beograd, Fond stručnih dokumenata rudnika "Rudnik", Rudnik.
- Mihailović, N. (1984). Mineraloška istraživanja rudničkog eruptivno-intruzivnog kompleksa u cilju utvrđivanja njegove rudonosti. Konačni godišnji izveštaj, Geoinstitut-Beograd, Fond stručnih dokumenata rudnika "Rudnik", Rudnik.
- Mihailović, N. (1984). Minerološka ispitivanja rudničkog eruptivno-intruzivnog kompleksa u cilju utvrđivanja njegove rudonosti – II faza 1983, konačni godišnji izveštaj. Geoinstitut OOUR-istrž. min. sirovina, inž. i hidrogeologiju, Fond stručnih dokumenata rudnika "Rudnik", Rudnik, 72.
- Milovanović, D. (2009). Petrološka ispitivanja vulkanskih i metamorfnih stena rudnika Rudnik. Fond stručnih dokumenata rudnika "Rudnik", Rudnik.

- Moggi-Cecchi, V., Cipriani, C., Rossi, P., Ceccato, D., Rudello, V., Somacal, H. (2002). Trace element contents and distribution maps of chalcopyrite: a micro-PIXE study. *Periodico di Mineralogia*, 71, 101-109.
- Mucke, A. (2017). Review on mackinawite and valleriite: Formulae, localities, associations and intergrowths of the minerals, mode of formation and optical features in reflected light. *J. Earth Sci. Clim. Change*, 8(11).
- Mudrinić Č., Ivanov T. (1974). Retki elementi u pojedinim genetskim tipovima ležišta Jugoslavije. *Zbornik radova Rudarsko-geološkog fakulteta, Beograd*, sv. 17, 89-97.
- Mudrinić, Č. (1966). Distribucija retkih i rasejanih elemenata u Pb-Zn ležištima Jugoslavije. *Magistarska teza, Beograd-Tuzla*, 72.
- Murad, E. (1976). Zoned, birefringent garnets from Thera Island, Santorini Group (Aegean Sea). *Mineralogical Magazine*, 40(315), 715-719.
- Murakami, H., Ishihara, S. (2013). Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 53, 223-243.
- Nikolić, D., Babič, D., Cvetković, Lj., Milić, R. (1980). Hidrotermalna izmena u dacitskom dajku na novom površinskom kopu rudnika olova i cinka Rudnik. *Simpozijum o alteraciji stena i minerala, Beograd*, 168-175.
- Onuk, P., Melcher, F., Mertz-Kraus, R., Gäbler, H. E., Goldmann, S. (2017). Development of a matrix-matched sphalerite reference material (MUL-ZnS-1) for calibration of in situ trace element measurements by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(2), 263-272.
- Pačevski, A. (2018). Rudnomikroskopska ispitivanja 4. uzorka iz polimetalnog ležišta Rudnik. *Fond stručnih dokumenata rudnika "Rudnik", Rudnik*.
- Palinkaš, S. S., Palinkaš, L. A., Renac, C., Spangenberg, J. E., Lüders, V., Molnar, F., Maliqi, G. (2013). Metallogenic model of the Trepča Pb-Zn-Ag skarn deposit, Kosovo: evidence from fluid inclusions, rare earth elements, and stable isotope data. *Economic geology*, 108(1), 135-162.
- Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., Hergt, J. (2011). Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12), 2508-2518.
- Pavlova, G. G., Palessky, S. V., Borisenko, A. S., Vladimirov, A. G., Seifert, T., Phan, L. A. (2015). Indium in cassiterite and ores of tin deposits. *Ore Geology Reviews*, 66, 99-113.
- Pavlović, Z. (1970). Položaj feldspatoidskih efuziva u vulkanogenoj asocijaciji Rudnika i Ješevice. 6. *Kongres geologa SFRJ, Zagreb, knj. II*, 297-302.
- Pavlović, Z. (1981). Tercijerni vulkaniti Rudnika i Takova. *Geologija Srbije – Magmatizam. Zavod za Regionalnu geologiju i paleontologiju RGF, Univerzitet u Beogradu, Beograd, knj. 3-1*, 223-226.
- Pejatović, S. (1991). Metalogenetska i prognozna karta rudnog polja Rudnik – I deo *Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik*, 132.

- Pejatović, S. (1992). Metalogenetska i prognozna karta rudnog polja Rudnik – II deo. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik, 60.
- Petrović, S. (1991). Izveštaj o geohemijskim istraživanjima i prospekciiji šelita u području Rudnika za 1990. Godinu. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik, 27.
- Petrović, S., Kovačević, V. (1992). Izveštaj o geohemijskim istraživanjima i prospekciiji šelita u području Rudnika za 1991. godinu. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik, 30.
- Petrović, S., Kovačević, V. (1993). Izveštaj o geohemijskim istraživanjima i prospekciiji šelita u području Rudnika za 1992. godinu. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik, 24.
- Petrović, S. (2018). Geološke karakteristike polimetalne mineralizacije u formaciji klastičnog fliša ležišta „Rudnik“. Master rad, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 70.
- Petrović, S., Batočanin, N. (2019). Alteracije peridotita kontrolisane karakterom fluida na primeru harcburgita Rudnika – Serpentinizacija ili talkizacija? Zapisnici Srpskog geološkog društva (za godinu 2019). Srpsko geološko društvo, Beograd, 15-26.
- Petrović, S. (2020). Izveštaj o mikroskopskim ispitivanjima rudne mineralizacije iz bušotine P330A (330/18) u ležištu Rudnik. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik, 50.
- Petrović, S., Pačevski, A., Bertrandson Erlandson, V., Jelenković, R. (2022). Poreklo asocijacije Ni, Ag i Sn minerala u polimetalnom ležištu Rudnik. 18. Kongres geologa Srbije „Geologija rešava probleme“, Divčibare, 01-04 jun 2022., Srpsko geološko društvo (2022).
- Petrović, S., Bakker, R. J., Cvetković, V., Jelenković, R. (2024). Multiphase evolution of fluids in the Rudnik hydrothermal-skarn deposit (Serbia): new constraints from study of quartz-hosted fluid inclusions. *Mineralogy and Petrology*, 1-22. <https://doi.org/10.1007/s00710-024-00860-7>
- Pirajno, F. (2008). *Hydrothermal processes and mineral systems*. Springer Science & Business Media.
- Pirh, O. (1829). Putovanje po Srbiji. Službeni glasnik, Beograd, 224.
- Popović, D. (1983). Izveštaj o mikroskopskom ispitivanju petrografskih stena sa objekta Rudnik. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik.
- Popović, R., Umeljić, G. (2015). Metalogenija planine Rudnik, pozicija u vremenu i prostoru. *Povremena izdanja Rudnik i flotacija „Rudnik“ doo Rudnik*, Beograd, 224.
- Prelević, D., Cvetković, V., Foley, S. F. (2001). Composite igneous intrusions from Serbia: two case studies of interaction between lamprophyric and granitoid magmas. *Acta vulcanologica*, 13(1/2), 145-158.
- Qi, Y., Hu, R., Gao, J., Leng, C., Gao, W., Gong, H. (2022). Trace and minor elements in sulfides from the Lengshuikeng Ag–Pb–Zn deposit, South China: A LA–ICP–MS study. *Ore Geology Reviews*, 141, 104663.
- Radosavljević, S. (2015). Mineralogija glavnih tipova polimetalne rude sa različitih ležišta rudnog polja Rudnik. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik.
- Radulović, A., Erić, V. (1996). Karta magmatizma rudnog polja Rudnik za 1995 godinu. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik.

- Radulović, A., Sajić, D. (1996). Izveštaj o karti magmatizma rudnog polja Rudnik za 1995 godinu. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik.
- Rakić, S. (1950). Prethodni izveštaj o mikroskopskom ispitivanju olovo-cinkanih ruda iz rudnika Rudnik. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik.
- Rakić, S. (1952). Beleška o tipovima mineralizacije u rudniku Rudnik u Šumadiji (Srbija). Glasnik prirodnjačkog muzeja, ser. A, knj. 5, Beograd, 195-203.
- Rakić, S. (1958). Novi prilog poznavanju mineralnih parageneza Pb-Zn rudišta Rudnik u Šumadiji. Vesnik Zavoda za geološka i geofizička istraživanja, knj. 16, Beograd.
- Rakić, S. (1959). Izveštaj o istražnim radovima na području rudnika Rudnik. FSD Zavoda za geološka i geofizička istraživanja, knj. 16, Beograd
- Rakić, S. (1961). Izveštaj o mikroskopskom pregledu preparata iz rudnika Rudnik u Šumadiji. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik.
- Rakić, S. (1968). Izveštaj o mikroskopskom ispitivanju rudnih preparata rudnika Rudnik. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik.
- Rakić, S., Vuković, M. (1958). Pregled mineralizacionih ciklusa rudnika Rudnik u Šumadiji. Vesnik Zavoda za geološka i geofizička istraživanja, knj. 14, Beograd.
- Reich, M., Deditius, A., Chryssoulis, S., Li, J. W., Ma, C. Q., Parada, M. A., ... Mittermayr, F. (2013). Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104, 42-62.
- Renock, D., Becker, U. (2011). A first principles study of coupled substitution in galena. *Ore Geology Reviews*, 42(1), 71-83.
- Richards, J. P. (2015). Tectonic, magmatic, and metallogenic evolution of the Tethyan orogen: From subduction to collision. *Ore Geology Reviews*, 70, 323-345.
- Ristić, P., Nikolić, V. (1959). Kajaniti Rudnika. Geološki anali Balkanskog poluostrva, knj. 26, Beograd, 219-228.
- Roedder, E. (1984). Fluid inclusions. *Reviews in mineralogy. Mineral. Soc. Amer.*, 12, 644.
- Roedder, E., Bodnar, R. J. (1980). Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. *Annual review of earth and planetary sciences*, 8(1), 263-301.
- Sajić, D., Milić, T., (1993). Izveštaj o izradi detaljne geološke karte 1:2000 sa geohemijskom prospekcijom na prostoru S.Šturac-Jasenica (Rudnik) u 1992. godini. Geonstitut-Beograd, Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“.
- Samson, I. M., Williams-Jones, A. E., Ault, K. M., Gagnon, J. E., Fryer, B. J. (2008). Source of fluids forming distal Zn-Pb-Ag skarns: Evidence from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of fluid inclusions from El Mochito, Honduras. *Geology*, 36(12), 947-950.
- Schmid, S. M., Fügenschuh, B., Kounov, A., Mañenco, L., Nievergelt, P., Oberhänsli, R., ...Van Hinsbergen, D. J. (2020). Tectonic units of the Alpine collision zone between Eastern Alps and western Turkey. *Gondwana Research*, 78, 308-374.

- Schwartz, M. O. (2000). Cadmium in zinc deposits: economic geology of a polluting element. *International Geology Review*, 42(5), 445-469.
- Schwarz-Schampera, U. (2014). Indium. *Critical metals handbook*, 204-229.
- Schwinn, G., Wagner, T., Baatartsogt, B., Markl, G. (2006). Quantification of mixing processes in ore-forming hydrothermal systems by combination of stable isotope and fluid inclusion analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(4), 965-982.
- Seghedi, I., Downes, H., Szakács, A., Mason, P. R., Thirlwall, M. F., Roşu, E., ... Panaiotu, C. (2004). Neogene–Quaternary magmatism and geodynamics in the Carpathian–Pannonian region: a synthesis. *Lithos*, 72(3-4), 117-146.
- Seifert, T., Sandmann, D. (2006). Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic vein-type deposits: Implications for host minerals from the Freiberg district, Eastern Erzgebirge, Germany. *Ore Geology Reviews*, 28(1), 1-31.
- Shalaby, I. M., Stumpfl, E., Helmy, H. M., El Mahallawi, M. M., Kamel, O. A. (2004). Silver and silver-bearing minerals at the Um Samiuki volcanogenic massive sulphide deposit, Eastern Desert, Egypt. *Mineralium Deposita*, 39, 608-621.
- Shang, L. B., Fan, W. L., Deng, H. L. (2003). An experimental study on paragenesis and separation of silver, lead and zinc in hydrothermal solutions. *Acta Mineralogica Sinica*, 23(1), 31-36.
- Shang, L. B., Fan, W. L., Hu, R. Z., Deng, H. L. (2004). A thermodynamic study on paragenesis and separation of silver, lead and zinc in hydrothermal solutions. *Acta Mineralogica Sinica*, 24(1), 81-86.
- Shu, Q., Chang, Z., Hammerli, J., Lai, Y., Huizenga, J. M. (2017). Composition and evolution of fluids forming the Baiyinnuo'er Zn-Pb skarn deposit, northeastern China: Insights from laser ablation ICP-MS study of fluid inclusions. *Economic Geology*, 112(6), 1441-1460.
- Shu, Q., Chang, Z., Mavrogenes, J. (2021). Fluid compositions reveal fluid nature, metal deposition mechanisms, and mineralization potential: An example at the Haobugao Zn-Pb skarn, China. *Geology*, 49(4), 473-477.
- Simić, V. (1965). *Geologija, struktura i metalogeneza olovo-cinkanog rudišta planine Rudnik. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.*
- Simić, V. (1990). *Izveštaj o geohemijski istraživanjima i geološkoj karti na Rudniku tokom 1989. godine. Geozavod-Beograd, Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik.*
- Smejkal, S. (1952). *Izveštaj o istražnim radovima na području rudnika Rudnik. Zavod za geološka i geofizička istraživanja, Beograd*
- Smith, M. P., Henderson, P., Jeffries, T. E. R., Long, J., Williams, C. T. (2004). The rare earth elements and uranium in garnets from the Beinn an Dubhaich Aureole, Skye, Scotland, UK: constraints on processes in a dynamic hydrothermal system. *Journal of Petrology*, 45(3), 457-484.
- Srećković-Batočanin, D. (2018). *Rezultati ispitivanja metamorfnih stena iz rudnika Rudnik. Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“, Rudnik.*
- Steele-MacInnis, M. (2018). Fluid inclusions in the system H₂O-NaCl-CO₂: An algorithm to determine composition, density and isochore. *Chemical Geology*, 498, 31-44.

- Stevanović, S. (1898). Pirit iz Majdanpeka, Trudelja i Crnog Potoka i arsenopirit iz Rudnika. Zapisnici Srpskog geološkog društva za 1898, Zbor 54, Beograd.
- Stojanović, J. (2005). Mineralne parageneze rudne zone „Nova jama“ polimetalnog ležišta Rudnik. Master rad, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- Stojanović, J. N., Radosavljević, S. A., Karanović, L., Cvetković, L. (2006). Mineralogy of W-Pb-Bi ores from Rudnik Mt., Serbia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 182(3), 299-306.
- Stojanović, J. N., Radosavljević, S. A., Tošović, R. D., Pačevski, A. M., Radosavljević-Mihajlović, A. S., Kašić, V. D., Vuković, N. S. (2018). A review of the Pb-Zn-Cu-Ag-Bi-W polymetallic ore from the Rudnik orefield, Central Serbia. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, 79(1), 47-69.
- Stojanović, J., Radosavljević-Mihajlović, A., Vuković, N., Pačevski, 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*, 85(2), 121-135.
- Storre, B. (1970). Stabilitätsbedingungen Grossular-führender Paragenesen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 29(2), 145-162.
- Šoštarić, S. B., Palinkaš, L. A., Neubauer, F., Hurai, V., Cvetković, V., Roller-Lutz, Z., ... Genser, J. (2013). Silver-base metal epithermal vein and listwanite hosted deposit Crnac, Rogozna Mts., Kosovo, part II: A link between magmatic rocks and epithermal mineralization. *Ore Geology Reviews*, 50, 98-117.
- Terzić, M., Vlasova, E.V., Vukov, M., Ivanov, V.P. (1986). Sanidini Rudnika. *Glasnik prirodjačkog muzeja*, ser. A, Beograd, 27-32.
- Terzić, M., Vukov, M., Jovanović, M. (1988). Riodaciti Rudnika i osvrt na terminologiju vulkanita, *Geološki Anali Balkanskog poluostrva*, knj. 51, Beograd, 421-434.
- Thiersch, P. C., Williams-Jones, A. E., Clark, J. R. (1997). Epithermal mineralization and ore controls of the Shasta Au-Ag deposit, Toodoggone district, British Columbia, Canada. *Mineralium Deposita*, 32, 44-57.
- Tošović R. (1998). General metallogenic characteristics of Azna mineralization, Serbia. 16. Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Vienna, Abstracts, 606.
- Tošović, R. (2000). Genetsko i geološko-ekonomsko modeliranje polimetalnog ležišta Rudnik. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- Tošović, R. (2006). Geološko-ekonomsko modeliranje polimetalnog ležišta Rudnik. Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, monografija, 226.
- Turrell, G., Corset, J. (1996). Raman microscopy: developments and applications. Academic Press, London, 463.
- Urošević, S. (1892). Cinabarit iz Ripnja, galenit sa Rudnika i celestin iz Bosne. *Geološki anali Balkanskog poluostrva*, knj. 5, 209.
- Van Hook, H. J. (1960). The ternary system $\text{Ag}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3\text{-PbS}$. *Economic Geology*, 55(4), 759-788.
- Vasić, N. (2018). Petrologija metamorfita nabušenih bušotinom 186/18 i sedimentologija protolita. Fond stručnih dokumenata rudnika "Rudnik", Rudnik.

- Vitezović, S., Dimić, V., Mihailovic, D., Antonović, D. (2023). Prehistory of the Rudnik mountain and its surroundings: field survey (campaign 2021). 9th Conference Prehistory in the Balkans, Center for Prehistoric Research, Skopje, Northern Macedonia, 13-13.
- Voudouris, P., Melfos, V., Spry, P. G., Bonsall, T., Tarkian, M., Economou-Eliopoulos, M. (2008). Mineralogical and fluid inclusion constraints on the evolution of the Plaka intrusion-related ore system, Lavrion, Greece. *Mineralogy and Petrology*, 93, 79-110.
- Vujanović, V. (1963). Da li postoje izdvajanja sfalerita u pirotinu iz rudnika Rudnik. *Zapisnici Srpskog geološkog društva za 1960 i 1961*, Beograd, 77-80.
- Vujanović, V., Jovanović, M. (1956). Ueber Entmischungsformen einiger metallischer Mineralien der Erzlager-statte Rudnik (Serbien). *Neus Jhrb. Fur Mineralogie, Monatshefte*, 4.
- Vujić, S. (2014). The history of Serbian Mining. *Roots, Serbian Mining and Geology in the Second Half of XX Century*, Mining Institute, Belgrade, 1-38.
- Vukadinović, M. (1982). Izveštaj o geofizičkim istraživanjima metodom radio-senke na Rudniku. *Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“*, Rudnik.
- Vukašinović, S. (1983). Prilog o istraživanju geotermalne energije i rudnih ležišta na širem području Gornjeg Milanovca. *Radovi Geoinstituta*, Beograd, knj. 16, 119-130.
- Vuković, M. (1963). Granitodina stena planine Rudnik i njen petrohemijski položaj u terciarnom magmatizmu Šumadije. *Vesnik zavoda za geološka i geofizička istraživanja*, Beograd, knj. 22/23, ser. A.
- Vuković, M. (1966). Karakteristike mineralizacionih faza kontaktno-metamorfno ležišta Rudnik u Šumadiji. 6. *Savetovalište geologa Jugoslavije, Ohrid*, 111, 346-364.
- Vuković, M. (1981). Izveštaj o geološkim istraživanjima u široj oblasti Rudnika i skarnovskom kompleksu 1980-1981. godine. *Institut za istraživanje mineralnih sirovina, Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“*, Rudnik.
- Vuković, M., Kraguljac, M. (1982). Izveštaj o detaljnom geološkom kartiranju u razmeri 1:5000, geohemijskim istraživanjima u području Rudnika i prospekcijski šelita. *Geozavod-Beograd Fond stručnih dokumenata rudnika „Rudnik“*, Rudnik.
- Wang, X., Chou, I. M., Hu, W., Burruss, R. C., Sun, Q., Song, Y. (2011). Raman spectroscopic measurements of CO₂ density: Experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused silica capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(14), 4080-4093.
- Wei, C., Huang, Z., Ye, L., Hu, Y., Santosh, M., Wu, T., ... Jin, Z. (2021). Genesis of carbonate-hosted Zn-Pb deposits in the Late Indosinian thrust and fold systems: An example of the newly discovered giant Zhugongtang deposit, South China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 220, 104914.
- Wei, C., Ye, L., Huang, Z., Gao, W., Hu, Y., Li, Z., Zhang, J. (2018). Ore genesis and geodynamic setting of Laochang Ag-Pb-Zn-Cu deposit, southern Sanjiang Tethys Metallogenic Belt, China: constraints from whole rock geochemistry, trace elements in sphalerite, zircon U-Pb dating and Pb isotopes. *Minerals*, 8(11), 516.
- Wen, H., Zhu, C., Zhang, Y., Cloquet, C., Fan, H., Fu, S. (2016). Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits. *Scientific Reports*, 6(1), 25273.

- Wilkinson, J. J. (2001). Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos*, 55(1-4), 229-272.
- Wilson, S. A., Ridley, W. I., Koenig, A. E. (2002). Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(4), 406-409.
- Winderbaum, L., Ciobanu, C. L., Cook, N. J., Paul, M., Metcalfe, A., Gilbert, S. (2012). Multivariate analysis of an LA-ICP-MS trace element dataset for pyrite. *Mathematical Geosciences*, 44, 823-842.
- Wind, S. C., Schneider, D. A., Hannington, M. D., McFarlane, C. R. (2020). Regional similarities in lead isotopes and trace elements in galena of the Cyclades Mineral District, Greece with implications for the underlying basement. *Lithos*, 366, 105559.
- Winkler, H. G., Winkler, H. G. (1976). Metamorphic reactions in carbonate rocks. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*, 110-138.
- Whitney, D. L., Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American mineralogist*, 95(1), 185-187.
- Xia, Y., Wei, G., Liang, X., Zhu, J., Xian, H., Su, X., ... Zhu, R. (2019). Sequestration of Gaseous Hg⁰ by Sphalerite with Fe Substitution: Performance, Mechanism, and Structure–Activity Relationship. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(5), 2828-2836.
- Xie, J., Tang, D., Qian, L., Wang, Y., Sun, W. (2020). Geochemistry of sulfide minerals from skarn Cu (Au) deposits in the Fenghuangshan ore field, Tongling, eastern China: Insights into ore-forming process. *Ore Geology Reviews*, 122, 103537.
- Xing, B., Mao, J., Xiao, X., Liu, H., Zhang, C., Guo, S., ... Lai, C. (2022). Metallogenic discrimination by sphalerite trace element geochemistry: An example from the Fengyan Zn-Pb deposit in central Fujian, SE China. *Ore Geology Reviews*, 141, 104651.
- Xu, J., Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Li, X., Kontonikas-Charos, A., Gilbert, S., Lv, Y. (2021). Indium distribution in sphalerite from sulfide–oxide–silicate skarn assemblages: a case study of the Dulong Zn–Sn–In deposit, Southwest China. *Mineralium Deposita*, 56, 307-324.
- Xuexin, S. (1984). Minor elements and ore genesis of the Fankou lead-zinc deposit, China. *Mineralium Deposita*, 19, 95-104.
- Yang, Q., Zhang, X. J., Ulrich, T., Zhang, J., Wang, J. (2022). Trace element compositions of sulfides from Pb-Zn deposits in the Northeast Yunnan and Northwest Guizhou Provinces, SW China: Insights from LA-ICP-MS analyses of sphalerite and pyrite. *Ore Geology Reviews*, 141, 104639.
- Ye, L., Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Yuping, L., Qian, Z., Tiegeng, L., ... Danyushevskiy, L. (2011). Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 39(4), 188-217.
- Ye, L., Li, Z.L., Hu, Y. S., Huang, Z. L., Zhou, J. X., Fan, H. F., Danyushevskiy, L. (2016). Trace elements in sulfide from the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan Province, China: A LA-ICPMS study. *Acta Petrol. Sin.* 32 (11), 3377–3393 (in Chinese with English abstract).

- Yin, S., Ma, C., RobinSon, P. T. (2017). Textures and high field strength elements in hydrothermal magnetite from a skarn system: Implications for coupled dissolution-reprecipitation reactions. *American Mineralogist*, 102(5), 1045-1056.
- Zarić, P. V. (1992). Ocena potencijalnosti ležišta Rudnik na sadržaj zlata i platinske grupe elemenata. Naučno-istraživački projekat, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- Zarić, P. V., Radosavljević, S., Jeknić, M. (1992). Prethodni rezultati o prisustvu minerala Pt-grupe elemenata u polimetalničnom ležištu Rudnik. Zbornik radova 24. Oktobarskog savetovanja rudara i geologa, Donji Milanovac, 76-78.
- Zhang, D., Audétat, A. (2018). Magmatic-hydrothermal evolution of the barren Huangshan pluton, Anhui Province, China: a melt and fluid inclusion study. *Economic Geology*, 113(4), 803-824.
- Zhang, L., Jiang, S. Y., Xiong, S. F., Duan, D. F. (2018). Fluid evolution of Fuzishan skarn Cu-Mo deposit from the Edong district in the Middle-Lower Yangtze River metallogenic belt of China: Evidence from petrography, mineral assemblages, and fluid inclusions. *Geofluids*, 2018, 1-25.
- Zhao, C. T., Sun, J. G., Chu, X. L., Qin, K. Z., Ren, L., Xu, Z. K., ... Shu, W. (2021). Metallogeny of the Ergu Fe-Zn polymetallic deposit, central Lesser Xing'an Range, NE China: Evidence from skarn mineralogy, fluid inclusions and HOS-Pb isotopes. *Ore Geology Reviews*, 135, 104227.
- Zhao, H. X., Frimmel, H. E., Jiang, S. Y., Dai, B. Z. (2011). LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Xiaoqinling gold district, China: implications for ore genesis. *Ore Geology Reviews*, 43(1), 142-153.
- Zhao, Y., Chen, S., Tian, H., Zhao, J., Tong, X., Chen, X. (2021). Trace element and S isotope characterization of sulfides from skarn Cu ore in the Laochang Sn-Cu deposit, Gejiu district, Yunnan, China: Implications for the ore-forming process. *Ore Geology Reviews*, 134, 104155.
- Zharikov, V. A. (1970). Skarns (part I). *International Geology Review*, 12(5), 541-559.
- Zhong, J., Chen, Y. J., Pirajno, F., Chen, J., Li, J., Qi, J. P., Li, N. (2014). Geology, geochronology, fluid inclusion and H-O isotope geochemistry of the Luoboling porphyry Cu-Mo deposit, Zijinshan Orefield, Fujian Province, China. *Ore Geology Reviews*, 57, 61-77.
- Zhou, C., Yang, Z., Sun, H., Koua, K. A. D., Lyu, C. (2022). LA-ICP-MS trace element analysis of sphalerite and pyrite from the Beishan Pb-Zn ore district, south China: Implications for ore genesis. *Ore Geology Reviews*, 105128.
- Zhou, Z., Mao, J., Che, H., Ouyang, H., Ma, X. (2017). Metallogeny of the Handagai skarn Fe-Cu deposit, northern Great Xing'an Range, NE China: Constraints on fluid inclusions and skarn genesis. *Ore Geology Reviews*, 80, 623-644.

9. PRILOZI

PRILOG 1. Spisak uzoraka korišćenih za optička ispitivanja stena i rudne mineralizacije (OI), mineraloška i geoheimijska ispitivanja sulfida (SEM-Skenirajuća elektronska mikroskopija, EPMA-Elektronska mikroanaliza i LA-ICP-MS-Masena spektrometrija kuplovane plazme pomoću laserske ablacije).

Broj	Uzorak	Rudno telo i/ili horizont	Opis	Analize
Grupa rudnih tela Prlovi				
1.	P6	P6/0-745	Mineralizovani skarn	OI+LA
2.	P6/3	P6/3-735	Masivna pirotinska ruda	OI
3.	P7/1	P7/1-740	Mineralizovani skarn	PA+SEM+LA
Grupa rudnih tela Azna				
4.	AZNA 1	Azna	Masivna mineralizacija u vulkanskoj breči	OI+LA
5.	AZNA 2	Azna		OI
6.	RUD2019/1	Z	Štokverzna mineralizacija u kvarclatitu	OI
7.	RUD2019/2	Z		OI
8.	RUD2019/3	Z		OI
9.	Z	Z		PA+EPMA
Grupa rudnih tela Jezero-Mali do				
10.	A	A	Masivna pirotinska ruda	OI
11.	B	B	Masivna galenitsko-sfaleritska ruda	OI+LA
12.	EF	EF	Masivna halkopiritska ruda u breči	OI+LA
13.	R1	R1	Masivna polimineralna ruda	OI+EPMA
14.	F1	F1	Masivna galenitsko-pirotinska ruda	OI+LA
Grupa rudnih tela Mali Šturac				
15.	S	S-719	Impregnaciona halkopiritska ruda	OI
16.	S6	S6-680	Impregnaciona halkopiritska ruda	OI
17.		S6-691		PA+SEM+LA
18.	S9A	S9-745	Masivna sfaleritsko-galenitska ruda	PA+LA
Grupa rudnih tela Nova jama				
19.	N0	N-720	Masivna polimineralna ruda	OI
20.	N1	N1-776	Masivna halkopiritska ruda	OI
21.		N1-780		OI+LA
22.	N2	N2/1-663	Masivna polimineralna ruda	OI+EPMA
Grupa rudnih tela Srednji Šturac				
23.	SN	SN	Trakasta mineralizacija u skarnu	OI+LA
24.	SN3-1	SN3-728	Trakasta mineralizacija u skarnu	OI
25.		SN4-728		OI
26.	SS19	SŠ19-755	Masivna polimineralna ruda	OI+LA
27.	SS20	SŠ20	Štokverzna polimineralna ruda	OI
28.	SS23	SŠ23-756	Štokverzna polimineralna ruda	OI+LA
Grupa rudnih tela Gušavi potok				
29.	G10	G10-724	Masivna pirotinska ruda	OI+SEM
30.		G10-728		OI
31.		G10-635	Masivna halkopiritska ruda u breči	OI+SEM
32.	G12	G12/3-658	Polimineralna ruda u skarnu	OI+LA
33.	G12/23	G12/23-728	Polimineralna ruda u skarnu	OI
34.		G12/23-728		OI
35.	G12/24	G12/24-694	Polimineralna ruda u skarnu	OI
36.	G16	G16/2-742	Polimineralna ruda u skarnu	OI+LA
37.	GP1	GP 364-17	Štokveržno-impregnaciona, masivna polimineralna ruda u skarnizovanim karbonatnim klastitima	OI+LA
38.	GP2	GP 460-17		OI
39.	GP3	GP 250-17		OI
40.	GP4	GP 1003		OI
41.	GP5	GP 372-17		OI
42.	GP6	GP 506-17		OI
Grupa rudnih tela Bezdán				
43.	BZ (ć)	Bezdán	Masivna polimineralna ruda u žicama	OI

Broj	Uzorak	Rudno telo i/ili horizont	Opis	Analize
44.	Bzd 1	Bezdan	Masivna poliminerarna ruda u žicama različite debljine	OI
45.	Bzd 2	Bezdan		OI
46.	Bzd 3	Bezdan		OI
47.	BZD	Bezdan		LA
48.	R2019/B	Bezdan		OI
Istražna bušotina P330A				
49	SP1	426 m	Štokverknno-impregnaciona poliminerarna mineralizacija u skarnu	OI+SEM
50	SP2	428 m		OI
51	SP3-1	451 m		OI
52	SP3-1A	451 m		OI+SEM
53	SP3-2	451 m		OI
54	SP4-1	452 m		OI
55	SP4-2	452 m		OI
56	SP5	453 m	Rudna mineralizacija u žicama i impregnacijama u hidrotermalno izmenjenim (talkiziranim) harchburgitima	OI
57	SP6	464 m		OI
58	SP7	465 m		OI+SEM+LA
59	SP8	485 m		OI+SEM
60	SP9	492 m		OI
61	SP10	492 m		OI
62	SP12	493 m		OI

Spisak uzoraka korišćenih za ispitivanja fluidnih inkluzija (P – Petrografija fluidnih inkluzija, RAMAN – Mikro-Raman spektroskopija).

Broj	Uzorak	Rudno telo i/ili horizont	Opis	Analize
1.	A1	Azna-815	Masivna ruda sa kvarcom	P+RAMAN
2.	A2	Azna-815	Druza kvarca u između fragmenata breče	P+RAMAN
3.	AZ	Z-735	Kristali kvarca sa poliminerarnom rudom	P+RAMAN
4.	PR	Površina	Druza kvarca sa azuritom i malahitom	P+RAMAN
5.	PK	PK	Druza kvarca	-
6.	BZ1	Bezdan	Kvarcna žica sa poliminerarnom rudom	-
7.	BZ2	Bezdan		-
8.	SS	SŠ20	Kristal kvarca sa kalcitom	-

PRILOG 2. Rezultati SEM-EDS analize minerala

Tabela 1. Reprezentativne SEM-EDS analize epidota

mas%	1	2	3	4	5	6
SiO₂	37,0	37,7	37,3	37,9	37,5	38,0
TiO₂	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Al₂O₃	28,1	28,2	29,8	29,2	26,9	28,0
MnO	b.d.l.	0,1	b.d.l.	b.d.l.	0,4	0,3
Fe₂O₃^(t)	7,7	9,02	5,6	7,6	10,5	9,9
CaO	23,4	23,8	24,0	23,9	23,3	23,8
Total	96,2	98,8	96,7	98,6	98,6	100
mas%	7	8	9	10	11	12
SiO₂	37,9	38,0	37,8	37,6	38,0	38,1
TiO₂	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,2	0,3	b.d.l.
Al₂O₃	28,4	28,7	28,6	28,2	28	28,2
MnO	0,2	0,2	0,2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Fe₂O₃^(t)	9,1	8,3	8,1	8,7	8,9	8,4
CaO	23,8	24	23,8	23,9	24,2	24
Total	99,4	99,2	98,5	98,6	99,4	98,7

Tabela 2. Reprezentativne SEM-EDS analize granata

mas%	1	2	3	4	5	6
SiO₂	34,4	34,9	34,4	34,8	34,7	34,7
Al₂O₃	0,4	0,5	b.d.l.	0,5	b.d.l.	b.d.l.
MnO	0,2	0,2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,2
Fe₂O₃^(t)	32,0	31,9	31,6	31,5	32,5	32,1
CaO	32,7	32,8	32,4	32,8	33,1	32,6
Total	99,7	100,3	98,4	99,6	100,3	99,6
mas%	7	8	9	10	11	12
SiO₂	35,4	35,6	34,4	35,0	35,7	35,5
Al₂O₃	b.d.l.	5,0	4,2	3,8	4,0	4,0
MnO	b.d.l.	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Fe₂O₃^(t)	32,5	25,7	26,2	26,7	27,0	26,9
CaO	33,2	33,7	32,6	32,9	33,7	33,4
Total	101,1	100,31	97,6	98,6	100,6	100

Tabela 3. Reprezentativne SEM-EDS analize klinopiroksena

mas%	1	2	3	4	5
SiO₂	49,8	50,3	51,6	50,8	49,8
MnO	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6
Fe₂O₃^(t)	16,9	12,4	11,6	12,01	12,8
MgO	8,5	11,0	11,8	11,4	10,6
CaO	23,7	24,0	24,5	24,1	23,8
Total	99,7	98,3	100,1	98,91	97,6
mas%	6	7	8	9	10
SiO₂	51,1	51,0	50,2	51,4	50,2
MnO	0,7	0,6	0,5	0,6	0,6
Fe₂O₃^(t)	13,2	11,1	11,3	11,5	15,9
MgO	11,0	11,9	11,6	11,9	9,2
CaO	24,5	24,5	23,6	24,7	24,1
Total	100,5	99,1	97,2	100,1	100

Objašnjenje: b.d.l. – Ispod granice detekcije. Fe₂O₃^(t) - gvožđe kao Fe₂O₃

Tabela 4. Reprezentativne SEM-EDS analize Bi₂Te (Uzorak S6)

at%	1	2
Te	31,71	33,05
Bi	68,29	66,95
Total	100	100

Tabela 5. Reprezentativne SEM-EDS analize samorodnog Bi (Uzorak S6)

at%	1	2
O	6,43	5,68
Bi	93,57	94,32
Total	100	100

Tabela 6. Reprezentativne SEM-EDS analize legure Pb-Bi (Uzorak BZD3)

at%	1	2
O	3,77	bdl
S	41,02	43,45
Ag	0,63	1,60
Pb	25,64	26,61
Bi	28,93	26,47
Total	100	100

Tabela 7. Reprezentativne SEM-EDS analize brajthauptita (Uzorak PA).

at%	1
Ni	46,75
As	0,52
Sb	52,74
Total	100

Tabela 8. Reprezentativne SEM-EDS analize pentlandita (Uzorak PA).

at%	1
S	50,18
Fe	30,90
Ni	18,92
Total	100

Tabela 9. Reprezentativne SEM-EDS analize makinavita (Uzorak PA).

at%	1
S	3,57
Fe	53,12
Ni	43,31
Total	100

Tabela 10. Reprezentativne SEM-EDS analize argentopentlandita (Uzorak PA).

at%	1
S	49,62
Fe	31,89
Cu	1,26
Ag	5,54
Ni	11,68
Total	100

Tabela 11. Reprezentativne SEM-EDS analize ferokesterita (Uzorak PA).

at%	1	2	3
S	52,38	52,46	50,91
Fe	11,51	11,60	12,11
Cu	22,14	22,82	22,99
Zn	1,96	0,82	1,55
Sn	12,02	12,30	12,44
Total	100	100	100

Tabela 12. Reprezentativne SEM-EDS analize legure Ag-Sb

at%	1	2
Ag	85,64	84,09
Sb	14,36	15,91
Total	100	100

PRILOG 3 – Rezultati mikrotermometrijskih merenja (MT) fluidnih inkluzija.

Uzorak	Broj	Temperatura Nukleacije	Temperatura prve pojave leda	Temperatura topljenja leda	Temperatura homogenizacije	Salinitet	Molarna zapremina (cm ³ /mol)	Gustina (g/cm ³)	Zapremina tečne faze	Grupa
		T _n (°C)	T _e (°C)	T _m (°C)	T _h (°C)	mas%NaCl	cm ³ /mol	g/cm ³	vol%	
A2	1	-68	-35	-19,8	385	22,2394	25,67895	0,829097	20,52015	A
	2	-33,2	-18	-3,2	374,3	5,261589	30,17119	0,619646	21,33375	B
	3	-38	-15	-4	363	6,448393	28,28378	0,666676	18,54426	B
	4	-40,1	-22	-6,7	374,6	10,10931	27,86626	0,695089	20,71972	B
	5	-55	-35	-17,6	374	20,67316	25,41979	0,826961	18,54429	A
	6	-63,2	-34	-21,1	400	23,11204	26,19027	0,818751	23,89511	A
	7	-50	-33	-13,2	368	17,07558	26,68871	0,765416	22,02642	A
	8	-68	-35	-19	386	21,68418	24,99609	0,847898	17,1592	A
	9	-51	-25	-13	375	16,89384	26,08535	0,782005	19,41966	A
	10	-48,4	-25	-6,4	378,7	9,727505	28,27986	0,682984	21,49814	B
	11	-46,7	-25	-4,9	420	7,726288	33,93748	0,560802	32,70003	B
	12	-44	-28	-8,5	415	12,27851	30,13438	0,653312	30,17114	A
	13	-44	-26	-9	416	12,84574	29,93941	0,660399	30,41877	A
	14	-43	-34	-8,9	415	12,73348	29,91459	0,660384	30,16624	A
	15	-43	-25	-8,9	410	12,73348	29,52502	0,6690972	28,80442	A
	16	-48	-15	-5	367	7,864561	28,01822	0,6799688	19,16894	B
	17	-48	-15	-5	360	7,864565	27,4488	0,6940726	17,7284	B
	18	-40	-20	-3	351,6	4,957197	27,81598	0,6706469	16,25649	B
	19	-40	-22	-3	368	4,957189	29,56951	0,6308761	20,0856	B
	20	-42,5	-8	-3,5	377	4,957184	30,76908	0,6062806	21,98126	B
	21	-42,6	-8	-3,5	366	4,95719	29,39289	0,6346668	19,40787	B
	22	-45	-12	-4	365	6,448392	28,47512	0,662196	18,9774	B
	23	-39	-15	-4	371	6,448387	29,29561	0,6436497	21,07349	B
	24	-42	-14	-3,4	377	4,957184	30,76908	0,6062806	21,98126	B
	25	-	-17	-5	390	7,864547	30,27137	0,6293557	24,59068	B
	26	-45	-25	-4	340	6,448403	26,36737	0,7151306	14,08209	B
	27	-45	-25	-3,8	344	6,15627	26,75944	0,7031653	14,82034	B
	28	-45	-25	-3,6	348	5,86111	27,18515	0,6906811	15,58922	B
	29	43	-23	-9	367	12,84578	26,49089	0,74638	18,44571	A
	30	-45	-24	-11	386	14,97308	27,12806	0,7408022	22,20151	A
	31	-41	-22	-8,7	378	12,50721	27,28889	0,722685	20,8349	A
	32	-42	-24	-9	375	12,84577	26,99303	0,7324836	20,14727	A
	33	-44	-25	-11	393	14,97307	27,55056	0,7294417	23,94476	A
	34	-58	-25	-11	392	14,97307	27,48933	0,7310664	23,69223	A
	35	-45	-20	-8,8	403	12,62063	29,03234	0,6798699	26,99094	A
	36	-36	-15	-4,6	380	6,448383	30,06851	0,6271048	22,39509	B
	37	-36	-12	-4,5	380	6,448383	30,06851	0,6271048	22,39509	B
	38	-36	-13	-4,7	384	6,44838	30,54586	0,6173049	23,34932	B
	39	-43	-21	-10	388	13,93691	27,53374	0,7240974	22,89758	A
	40	-44	-23	-9	400	12,84576	28,71807	0,688485	26,17052	A
	41	-52	-20	-9,5	394	13,39841	28,09554	0,7067051	24,52186	A
	42	-48	-25	-9	391	12,84576	28,07406	0,704278	23,87	A
	43	-48	-25	-9,3	388	13,17908	27,76175	0,7140078	23,04765	A
	44	-51	-24	-9	386	12,84576	27,7315	0,712978	22,61816	A
	45	-55	-23	-9	383	12,84577	27,52864	0,7182318	21,89694	A
	46	-55	-	-10	405	13,9369	28,67269	0,695334	27,22368	A
	47	-55	-27	-9	397	12,84577	28,49881	0,693782	25,40174	A

Uzorak	Broj	Temperatura Nukleacije	Temperatura prve pojave leda	Temperatura topljenja leda	Temperatura homogenizacije	Salinitet	Molarna zapremina (cm ³ /mol)	Gustina (g/cm ³)	Zapremina tečne faze	Grupa
	48	-50	-28	-9	377	12,84577	27,12596	0,728894	20,56041	A
	49	-37	-15,2	-2,7	158	4,494739	19,73107	0,942326	0,569047	D
PR	50	-36,1	-20	-4	391	6,448376	31,41665	0,600195	25,11562	B
	51	-35,8	-20	-4	392	6,448375	31,54589	0,597736	25,37298	B
	52	-34,3	-20	-4,2	393	6,737504	31,43109	0,601178	25,57665	B
	53	-35,4	-33	-4,3	390	6,880954	30,94932	0,611172	24,77757	B
	54	-35,2	-33	-3,8	390,4	6,156245	31,58852	0,595669	25,01621	B
	55	-35,8	-17,6	-4,1	384,3	6,593318	30,47901	0,619309	23,39582	B
	56	-35,2	-16,5	-4,2	380,5	6,737512	29,64083	0,6311	22,45814	B
	57	-36,7	-35	-4,9	183,5	7,726275	20,19127	0,942596	1,029039	D
	58	-39,8	-16	-4,6	151,4	7,306935	19,58556	0,968777	0,46853	D
	59	-38,8	-18	-4,5	374	7,16564	29,28026	0,647349	21,53545	B
	60	-39	-20	-4,9	148	7,726279	19,5252	0,974751	0,42615	D
	61	-37,7	-37	-4,8	170,1	7,58722	19,92527	0,95421	0,752063	D
	62	-37,5	-16	-4	385	6,44838	30,6672	0,614862	23,59571	B
	63	-40,1	-20	-3,4	183,2	5,56293	20,22629	0,926319	1,038662	D
	64	-35,7	-14	-3,3	176,2	5,412669	20,0802	0,93205	0,88444	D
	65	-41,5	-14	-2,4	197,5	4,025099	20,59883	0,8996127	1,437279	D
	66	-43,4	-17	-2,6	195	4,338988	20,52784	0,9047446	1,359687	D
	67	-41	-20	-2,5	202	4,182443	20,70567	0,8959739	1,578176	D
	68	-34,5	-20	-2,2	375	3,707958	31,60572	0,5849969	21,75168	E
	69	-36	-15	-1,4	150	2,406893	19,60605	0,9344068	0,46808	D
	70	-31	-15	-1,6	155	2,737125	19,69731	0,9322429	0,5330991	D
	71	-30,5	-10	-1,5	182	2,572425	20,27361	0,9046924	1,031779	D
	72	-33,6	-22	-2	195	3,387648	20,5587	0,897299	1,368341	D
	73	-40	-	-1	196	1,736353	20,6453	0,8832042	1,412816	D
	74	-27,3	-20	-2,7	245	4,49473	21,94473	0,8472694	3,559237	D
	75	-27	-11	-0,7	156	1,224531	19,74221	0,9102073	0,5528547	D
	76	-33	-	-1	186	1,736353	20,39434	0,8940721	1,135534	D
	77	-38	-	-2,1	357	3,548201	29,21608	0,632128	17,6229	F
	78	-30	-	-1,2	235	2,073307	21,78455	0,838995	3,025912	E
	79	-40	-	-1,4	261	2,406886	22,73017	0,805978	4,707539	E
	80	-46	-	-3,5	367	5,712378	29,03605	0,645961	19,47924	E
	81	-48	-	-3	366,5	4,97519	29,39289	0,634667	19,40787	E
	82	-39,5	-	-3	362	4,957192	28,94136	0,644569	18,52362	E
	83	-39	-	-3,2	357	4,957149	28,40926	0,656641	17,46459	E
	84	-40	-	-3,2	358,8	4,957194	28,,51286	0,654256	17,67249	E
85	-39	-	-3,2	355,4	4,957195	28,20317	0,661369	17,05447	E	
86	-40	-	-3,4	345,9	4,957199	27,26804	0,684123	15,11354	E	
87	-44,5	-	-7	353,2	10,48519	26,18239	0,741851	16,03031	B	
88	-44,2	-	-8,5	348	11,69632	25,61992	0,765065	14,97642	B	
89	-45	-	-8,4	345,7	11,69632	25,45223	0,770105	14,44852	B	
90	-44	-	-8	348,6	11,69632	25,61992	0,765065	14,97642	B	
91	-46	-	-8,3	349	11,69632	25,67671	0,763373	15,15526	B	
92	-46	-25	-11	375	14,97308	26,47709	0,759016	19,76581	A	
93	-50	-26	-10	375	13,93692	26,71614	0,746257	19,95186	A	
94	-47	-25	-11,1	373	15,0738	26,40816	0,761589	19,58839	A	
95	-48	-26	-10,9	374	14,87184	26,45554	0,759041	19,63565	A	
96	-38	-	-2,5	375	4,182405	31,14231	0,595708	21,67119	E	
97	-37	-	-3,8	390	6,156246	31,5353	0,596674	24,91369	B	

Uzorak	Broj	Temperatura Nukleacije	Temperatura prve pojave leda	Temperatura topljenja leda	Temperatura homogenizacije	Salinitet	Molarna zapremina (cm ³ /mol)	Gustina (g/cm ³)	Zapremina tečne faze	Grupa
	98	-49	-26	-10,5	380	14,46166	26,89561	0,744268	20,9074	A
	99	-61	-26	-10,9	382,3	14,87184	26,93298	0,745586	21,34703	A
	100	-63	-27	-12,2	382,6	16,14861	26,65201	0,760937	21,17085	A
	101	-44	-17	-2,9	380	4,803807	31,33793	0,594622	22,69509	E
	102	-39,5	-16	-2,5	378,5	4,182403	30,70347	0,585164	22,45923	E
	103	-39,9	-	-3,2	375,6	5,261588	30,34193	0,616159	21,61733	E
	104	-46,5	-	-4	376,5	6,448385	29,71972	0,634465	21,71738	B
	105	-34	-21	-2,8	378	4,649646	31,17755	0,597022	22,26164	E
	106	-43	-	-2,9	360	4,803818	28,80846	0,646832	18,11275	F
	107	-46	-	-4,6	360	7,306886	27,6551	0,686086	17,8002	E
	108	-45	-	-4,3	376	6,880962	29,44871	0,642315	21,60819	F
	109	-46	-	-4,7	385	7,447378	29,99754	0,633168	23,40781	F
	110	-48	-	-4,8	380	7,587161	29,39032	0,64691	22,18579	E
	111	-44	-	-3,1	360	5,109785	28,64261	0,652004	18,07546	E
	112	-44	-	-3	351	4,957197	27,81598	0,670647	16,25649	E
	113	-47	-	-3,3	382	5,412618	31,0913	0,60961	23,05696	E
	114	-36	-	-2,9	304	3,387636	24,727	0,746039	8,927833	F
	115	-37	-	-2,1	320	3,387632	25,78528	0,71542	11,09078	F
	116	-36	-	-2,6	310	4,338972	24,89022	0,746175	9,648312	F
	117	-	-	-1,8	312	1,736345	25,67066	0,710306	10,04847	F
	118	-	-	-2,8	345	4,649661	27,38987	0,679583	15,14139	F
	119	-	-	-3,6	360	4,957193	28,72425	0,649441	18,09409	F
	120	-	-	-3,5	342	4,9572	27,00968	0,690667	14,56566	F
	121	-	-	-3,8	357	4,957194	28,40926	0,656641	17,46459	F
	122	-	-	-2,7	261	4,494728	22,51857	0,825679	4,653617	F
	123	-	-	-2,9	259	4,803844	22,41547	0,831311	4,496354	F
	124	-	-	-3,1	340	5,109793	26,79009	0,69709	14,1962	F
	125	-	-	-5	376	7,864556	28,84661	0,66044	21,24544	E
	126	-	-	-5,2	388	7,864548	30,03053	0,63377	24,08071	E
	127	-	-	-4,9	383	7,726216	29,62286	0,642484	22,86688	E
	128	-	-	-4,1	385	6,593318	30,56242	0,617619	23,56855	E
	129	-	-	-4	388	6,448378	31,03683	0,60754	24,3488	E
AZ	130	-48	-25,5	-10,8	431,8	14,77005	30,17302	0,665001	34,65457	A
	131	-	-25	-6	389,6	9,209029	29,46785	0,652939	24,22969	A
	132	-44	-25,8	-10,4	431	14,35776	30,30695	0,659966	34,50946	A
	133	-45	-30	-10,2	413,9	14,14842	29,22304	0,683346	29,5334	A
	134	-43,4	-25	-10,1	427,7	14,04292	30,23228	0,66	33,56003	A
	135	-44,5	-23,8	-7	397,7	10,48516	29,55418	0,657228	26,06328	A
	136	-40,3	-29,7	-6,7	392,2	10,1093	29,2571	0,662046	24,72039	A
	137	-43,3	-22	-9,9	422,3	13,8303	29,95415	0,665045	31,98768	A
	138	-40	-18,5	-5,5	406	8,545529	31,55439	0,606789	28,62636	B
	139	-51	-36	-11,4	394	15,37286	27,50059	0,733029	24,11467	A
	140	-38	-26	-4,3	380	6,88096	29,79569	0,634835	22,31571	B
	141	-38	-24	-4,3	380,9	7	29,89651	0,63265	22,52516	B
	142	-38	-24,5	-4,1	379,3	6,593322	29,84905	0,631427	22,20739	B
	143	-38	-18	-3	378,8	4,957183	30,95403	0,602658	22,27504	B
	144	-34,8	-17	-4,9	356,9	7,726231	27,2493	0,698447	17,11753	B
	145	-36	-20,1	-4,7	354,7	7,447396	27,17066	0,699044	16,71352	B
	146	-35,5	-19	-5,5	399,6	8,545533	30,85213	0,6206	26,94204	B
	147	-36,2	-17	-5,5	403,3	8,545531	31,25486	0,622604	27,91084	B

Uzorak	Broj	Temperatura Nukleacije	Temperatura prve pojave leda	Temperatura topljenja leda	Temperatura homogenizacije	Salinitet	Molarna zapremina (cm ³ /mol)	Gustina (g/cm ³)	Zapremina tečne faze	Grupa
	148	-36,5	-16,5	-4,6	379,7	7,623068	29,51387	0,642886	22,16842	B
	149	-33	-9	-3,1	385	5,109771	31,79631	0,5873357	23,845	B
	150	-33	-9	-3,3	387	5,412615	31,79774	0,5885874	24,2892	B
	151	-33	-9,3	-3,1	388	5,109769	32,25107	0,5790539	24,59802	B
	152	-33	-9	-3	385	4,957179	31,9479	0,5839099	23,87319	B
	153	-37	-13,5	-4,2	374,8	6,737516	29,30434	0,6448078	21,18648	B
	154	-48	-23	-16	374,2	19,44619	25,60046	0,813072	18,76609	A
	155	-52	26,7	-16,4	400,4	19,76076	26,81421	0,7782249	24,76181	A
	156	-56	-28	-16,6	403,5	19,91603	26,9384	0,7756023	25,49185	A
	157	-42	-22	-13,5	416	15,95758	28,70361	0,705499	29,67358	A
	158	-50	-23	-14,5	380	18,21495	26,0995	0,789754	20,20044	A
	159	57,8	-35	-17,9	412	20,89436	27,15919	0,7753828	27,38831	A
	160	-68	-35	-17	413	20,22263	27,3566	0,7656289	27,81451	A
	161	-45	-20	-4,5	368	7,165645	28,38865	0,6676804	19,73738	B
	162	-48	-24	-5,3	377	8,275275	28,74925	0,6646738	21,38846	B
	163	-50	-23	-8,9	385	12,7335	27,6987	0,7132145	22,3962	A
	164	-50	-23	-8,7	386	12,5072	27,83969	0,7083863	22,6841	A
	165	-44	-22	-3,7	346	6,00907	26,96779	0,6969917	15,20088	B
	166	-44	-23	-5,5	374	8,545549	28,55614	0,670498	21,17456	B
	167	-38	-13	-4,5	373	7,165642	28,99263	0,6537711	20,94367	B
	168	-38	-12	-4,5	373	7,166564	28,99263	0,653771	20,94367	B
	169	-38	-12	-4,4	381	7,023667	29,82018	0,6349721	22,52222	B
	170	-38	-10	-3	374	6,156256	29,55587	0,636635	21,13667	B
	171	-49	-	-14,8	354	18,46804	24,83699	0,831564	15,19258	A
	172	-62	-	-22,8	359	24,20876	24,41005	0,886468	15,21218	A
	173	-45	-	-8,9	393	12,73349	28,25282	0,699226	24,40169	A
A1	174	46,5	-23	-11	376	14,97308	26,53577	0,757337	19,96708	A
	175	-48	-24	-12,5	374	16,43156	26,11988	0,778154	19,3076	A
	176	-46	-23	-12	385	15,9576	26,82985	0,75477	21,76801	A
	177	-48	-24	-12	353	15,95762	25,14082	0,805478	15,35063	A
	178	-47	-28	-13	382	16,89384	26,45967	0,770942	20,89156	A
	179	-48	-28	-12,5	385	16,43155	26,72196	0,760621	21,67499	A
	180	-47	-25	-11	407	14,97306	28,44849	0,706418	27,51105	A
	181	-53	-25	-11	410	14,97306	28,64874	0,70148	28,29556	A
	182	-43	-25	-10	400	13,9369	28,32495	0,703871	25,94004	A
	183	-42	-25	-9	395	12,84576	28,35522	0,697295	24,89013	A
	184	-50	-35	-13,5	373	17,34489	25,9498	0,788771	19,14404	A
	185	-50	-35	-13,5	375	17,34489	26,00175	0,787301	19,33812	A
	186	-47	-25	-3,6	375	4,957185	30,4904	0,611822	21,53849	B
	187	-45	-26	-3,3	374	5,412623	30,0397	0,623034	21,2646	B
	188	-46	-25	-3	378	4,957184	30,9111	0,603495	22,20679	B
	189	-46	-26	-3,3	372	5,412623	30,0397	0,623034	21,2646	B
	190	-46	-25	-3,1	371	5,109778	30,25807	0,617194	21,3227	B
	191	-45	-22	-3,3	341	5,412638	26,76807	0,699182	14,34759	B
	192	-45,5	-25	-2	349	3,387625	28,37925	0,650027	16,01872	F
	193	-40	-	-3,7	358	6,009065	28,01114	0,67103	17,54806	B
	194	-39	-	-3,5	355	5,712384	27,86152	0,673192	16,97073	B
	195	-53	-28	-6,5	353	9,855453	26,3386	0,734019	16,10466	B
	196	-50	-26	-3,5	372	5,712374	29,83639	0,628634	21,20847	B
	197	-51	-25	-10	404	13,9369	28,60242	0,697043	26,96548	A

Uzorak	Broj	Temperatura Nukleacije	Temperatura prve pojave leda	Temperatura topljenja leda	Temperatura homogenizacije	Salinitet	Molarna zapremina (cm ³ /mol)	Gustina (g/cm ³)	Zapremina tečne faze	Grupa
	198	-51	-25	-11	385	14,97308	27,06851	0,742432	21,96068	A
	199	-50	-25	-9,5	375	13,39842	26,84932	0,739507	20,04836	A
	200	-45	-20	-2,8	345	4,649661	27,28987	0,679583	15,14139	B
	201	-45	-22	-2,8	340	4,649663	26,9524	0,690614	14,2345	F
	202	-40	-18	-2,5	340	4,18242	27,12772	0,683867	14,27291	F
	203	-40	-22	-2,8	375	4,649648	30,73567	0,605605	21,59133	E
	204	-45	-20	-4	401	6,448368	32,7728	0,575358	27,71053	E
	205	-45	-21	-3,5	395	5,71236	32,67323	0,574053	26,28405	E
	206	-60	-30	-12	374	15,95761	26,21309	0,772529	19,39231	A
	207	-60	-28	-12,8	356	15,95762	25,28576	0,800861	15,88616	A
	208	-54	-27	-11,4	355	14,97309	25,39623	0,791319	15,83688	A
	209	-64	-32	-15	418	18,63476	28,01457	0,738219	29,54489	A
	210	-56	-26	-12	387	15,9576	26,94283	0,751605	22,24964	A
	211	-59	-30	-12,1	350	15,95762	24,99872	0,810057	14,82643	A
	212	-57	-30	-12	350	15,95762	24,99872	0,810057	14,82643	A
	213	-58	-30	-12	349	15,95762	24,95197	0,811574	14,65422	A
	214	-49	-25	-5,3	391	7,864546	30,37811	0,627144	24,84732	B
	215	-36	-22	-3	385	4,957179	31,9479	0,58391	23,87319	B
	216	-36	-24	-3	390	4,957176	32,73606	0,569852	25,13525	B
	217	-36	-25	-3	365	4,957191	29,27784	0,637161	19,1835	F
	218	-35	-20	-3,1	388	4,957177	32,41257	0,575491	24,6261	B
	219	-36	-20	-2,9	355	3,387622	29,07464	0,63448	17,22336	F
	220	-35	-16	-3	385	4,957179	31,9479	0,58391	23,87319	B
	221	-36	-17	-3,2	381	4,957182	31,34667	0,595109	22,90238	B
	222	-43	-21	-2,5	374,5	3,387614	31,86027	0,579006	21,69026	E
	223	-47	-22	-6	394	9,209026	29,88009	0,64393	25,36064	B
	224	-36	-20	-2,4	378	3,387612	32,51663	0,567319	22,48472	B
	225	-33	-16	-2,5	395	3,3876	36,29957	0,508196	26,68988	B
	226	-38	-23	-3,7	410	4,95716	36,3342	0,51342	30,38347	B
	227	-38	-22	-3,5	379	4,957183	31,05476	0,600703	22,43541	B
	228	-36	-	-3,8	376	4,957185	30,6288	0,609057	21,7586	E
	229	-38	-	-4,1	368	6,44839	28,72808	0,656365	19,85182	E
	230	-37	-	-4	374	6,448387	29,38309	0,641733	21,07349	E
	231	-40	-	-4	373	6,448387	29,38309	0,641733	21,07349	E
	232	-40	-	-4	372	6,448387	29,38309	0,641733	21,07349	E
	233	-	-	-3	359,9	4,957194	28,61785	0,651855	17,88232	F
	234	-	-	-3	352	4,957197	27,91159	0,66835	16,45324	F
	235	-37	-	-3,8	350	6,15628	27,24475	0,69064	15,9402	E
	236	-38	-	-4,2	371	6,448387	29,38309	0,641733	21,07349	E
	237	-	-	-2,6	352	4,338959	28,20459	0,65849	16,51674	F
	238	-	-	-2,9	356	4,803819	28,38379	0,656506	17,27575	F
	239	-	-	-2,6	360	4,338956	29,07796	0,638712	18,16888	F
	240	-	-	-3,5	340	4,975201	26,84285	0,69496	14,20895	F
	241	-	-	-3,3	335	5,41264	26,30383	0,711522	13,3112	F

Biografija

Stefan Petrović rođen je 15. maja 1994. godine u Gornjem Milanovcu. Osnovnu školu „Arsenije Loma” završio je 2009. godine na Rudniku. Srednju Geološko-hidrometeorološku školu „Milutin Milanković” u Beogradu završio je 2013. godine. Bio je polaznik istraživačke stanice „Petnica” (2012. godine) i stipendista kompanije „NIS” (2013. godine). Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu upisao je 2013. godine. Osnovne studije na studijskom programu Geologija završio je u roku, 2016. godine, sa prosečnom ocenom 9,32. Master akademske studije na Rudarsko-geološkom fakultetu, Geološki odsek, modul Ekonomska geologija, upisao je 2016. godine. Master rad na temu „Geološke karakteristike polimetalne mineralizacije u formaciji klastičnog fliša ležišta Rudnik” odbranio je 2018. godine sa ocenom 10, čime je stekao zvanje Master geolog. U oktobru 2018. godine upisao je doktorske studije Geologije na Univerzitetu u Beogradu – Rudarsko-geološkom fakultetu. Od marta 2019. godine bio je u radnom odnosu u zvanju Istraživač-pripravnik (2019-2023), a zatim Istraživač-saradnik (od 2023. godine) na Rudarsko-geološkom fakultetu u Beogradu. Bio je učesnik na projektu osnovnih istraživanja finansiranom od strane Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije N176016: „Magmatizam i geodinamika Balkanskog poluostrva od mezozoika do danas: značaj za obrazovanje metalnih i nemetalnih rudnih ležišta”. Učesnik je projekta REASONING: „Karakterizacija i tehnološki postupci za reciklažu i ponovnu upotrebu flotacijske jalovine iz rudnika Rudnik”, projekat Prizma, Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije. Član je Srpskog geološkog društva i dobitnik nagrade Srpskog geološkog društva za najbolji rad mladih geologa i studenata u 2019. godini. Član je i međunarodnog društva geologa The Society for Geology Applied to Mineral Deposits (Švajcarska).

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: Stefan Petrović

Broj indeksa: G805/2018

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Evolucija hidrotermalnog rudonosnog sistema polimetaličnog ležišta Rudnik

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svoju drugu lica.

U Beogradu, _____

Potpis autora _____

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Stefan Petrović

Broj indeksa: G805/2018

Studijski program: Geologija

Naslov rada: Evolucija hidrotermalnog rudonosnog sistema polimetaličnog ležišta Rudnik

Mentor: dr Rade Jelenković, redovni profesor; akademik dr Vladica Cvetković, redovni profesor

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao radi pohranjivanja u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, _____

Potpis autora _____

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom: Evolucija hidrotermalnog rudonosnog sistema polimetaličnog ležišta Rudnik, koja je moje autorsko delo.

Disertacija sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupan u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licenci Kreativne zajednice zajednice (C/C) zajedničkih članova.

1. Autorstvo (CC BI)

2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BI-NC)

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BI-NC-ND)

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BI-NC-SA)

5. Autorstvo – bez prerada (CC BI-ND)

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BI-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.

Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

U Beogradu, _____

Potpis autora _____

1. Autorstvo. Dozvoljavajte umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili daoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavajte umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili daoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promene, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili daoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavajte umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili daoca licence i ako se prerada distribuira pod istim ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerada. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promene, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili daoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavajte umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili daoca licence i ako se prerada distribuira pod istim ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.