

**UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET**

Alena S. Zdravković

**MEHANIZAM FORMIRANJA SEKUNDARNIH
MINERALA NA ODLAGALIŠTIMA Pb-Zn RUDNIKA
RUDNIK I NJIHOV UTICAJ NA ŽIVOTNU SREDINU**

doktorska disertacija

Beograd, 2020.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY**

Alena S. Zdravković

**MECHANISM OF FORMATION OF WEATHERING
MINERALS ON WASTE ROCK DUMPS AT
THE Pb-Zn RUDNIK MINE AND THEIR EFFECT
ON THE ENVIRONMENT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020

Mentor:

dr Suzana Erić, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet; uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

Komisija za odbranu doktorske disertacije:

dr Suzana Erić, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet; uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

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

dr Kristina Šarić, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet; uža naučna oblast: Petrologija

dr Mira Cocić, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu – Tehnički fakultet u Boru; uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

Datum odbrane: _____

Mehanizam formiranja sekundarnih minerala na odlagalištima Pb-Zn rudnika Rudnik i njihov uticaj na životnu sredinu

Sažetak

Mehanizam formiranja recentnih sekundarnih mineralnih faza na otpadnom materijalu sa aktivnih i napuštenih odlagališta rudnika Rudnik utvrđen je na osnovu asocijacije primarnih sulfida i vremena izloženosti atmosferskim uslovima. Primarni sulfidi i recentne sekundarne faze u otpadnom materijalu su ispitani optičkom mikroskopijom, SEM-EDS, XRPD i LA-ICP-MS analizama. Na osnovu dobijenih rezultata predložen je model formiranja recentnih sekundarnih faza koji uključuje dva osnovna stadijuma: inicijalni i napredni. Inicijalni stadijum obuhvata raspadanje pirotina u kome dolazi do ubrzane produkcije Fe^{3+} jona. U naprednom stadijumu ovi joni pored O_2 i H_2O učestvuju u raspadanju drugih sulfida. Prezasićenjem produkovanih jona dolazi do formiranja recentnih sekundarnih faza koje je kontrolisano asocijacijom primarnih sulfida i njihovom zastupljenošću. Formirane teško rastvorne sekundarne faze, uglavnom Pb-Cu sulfati, delimično sprečavaju izluživanje Pb i Cu u životnu sredinu, dok su lako rastvorni Fe-sulfoarsenati samo privremeni rezervoari arsena.

Stanje zagađenosti toksičnim elementima utvrđeno je na osnovu hemijskih analiza voda i zemljišta oblasti Rudnik. Konstatovano zagađenje toksičnim elementima (As, Pb, Ni i Cr) uključuje dva izvora zagađenja prikazana kroz dva nezavisna modela. Prvi model obuhvata izvore zagađenja koji se odnose na raspadanje sulfida u otpadnom materijalu, uticaj otpadnih voda i uticaj matičnih stena. Drugi izvor zagađenja predstavljen je modelom raspadanja srednjovekovne šljake koja je korišćena za nasipanje lokalnih puteva. Raspadanje ove šljake je glavni izvor visokog sadržaja potencijalno toksičnih elemenata u uzorcima zemljišta i voda koji su udaljeni od odlagališta.

Ključne reči: recentni sekundarni minerali, odlagalište, zagađenost životne sredine, toksični elementi

Naučna oblast: Geo-nauke

Uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

UDK broj: 549:504(497.11)(043.3)

Mechanism of formation of weathering minerals on waste rock dumps at the Pb-Zn Rudnik mine and their effect on the environment

Abstract

The mechanism of formation of weathering minerals on waste material from active and abandoned waste rock dumps in the Rudnik mine area was determined based on the association of primary sulfides and the time of exposure to atmospheric conditions. Primary sulfides and weathering minerals in waste material were examined by optical microscopy, SEM-EDS, XRPD and LA-ICP-MS analyzes. Based on the obtained results, a model for the formation of weathering minerals is proposed, which includes two basic stages: initial and advanced. The initial stage involves the decomposition of pyrrhotite in which accelerated production of Fe^{3+} ions occurs. In the advanced stage, these ions in addition to O_2 and H_2O participate in the decomposition of other sulfides. The saturation of the produced ions results in the formation of weathering minerals whereby the types of formed phases depend on the associations of primary sulfides and their abundance. The insoluble weathering minerals, mainly Pb-Cu sulfates, partially prevent the leaching of Pb and Cu into the environment, whereas the soluble Fe-sulfosarsenates are only temporary arsenic reservoirs.

The toxic elements pollution of waters and soils of the Rudnik area were determined by chemical analyzes. The observed pollution includes two sources of pollution presented through two independent models. The first model includes pollution sources related to the decomposition of sulfides in waste material, the role of wastewater and the influence of parent rocks. Second source of pollution is represented by a model of the decomposition of a medieval slag that was used to fill local roads. The decomposition of this slag is a major source of the high content of potentially toxic elements in soil and water samples away from the waste rock dumps.

Key words: weathering minerals, waste rock dump, environmental pollution, toxic elements

Scientific field: Geo-science

Scientific subfield: Fundamental and Applied Mineralogy

UDC number: 549:504(497.11)(043.3)

ZAHVALNOST

Rešavanje nekog naučnog problema zahteva uključivanje naučnog kadra različitih naučnih oblasti, kao i više institucija. Doktorska disertacija „*Mehanizam formiranja sekundarnih minerala na odlagalištima Pb-Zn rudnika Rudnik i njihov uticaj na životnu sredinu*“ takođe je rezultat svrsishodne pomoći mojih kolega, kolega drugih institucija, kao i nekoliko laboratorija.

Zahvalnost dugujem pre svega Univerzitetu u Beogradu, Rudarsko-geološkom fakultetu koji mi je omogućio učešće u rešavanju problema obuhvaćenih ovom doktorskom disertacijom i finansiranje mojih doktorskih studija. Zahvaljujem se kolegama iz kompanije Rudnik i flotacija "Rudnik" d.o.o. Rudnik koji su mi odobrili pristup odlagalištima (direktoru Acu Iliću, dipl.inž.geol.) i pomogli prilikom uzorkovanja (kolegama Goranu Umeljiću, dipl.inž.geol. i Veliboru Staniću, dipl.inž.geol.).

Zahvaljujem se Laboratoriji za SEM (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet) i projektu osnovnih istraživanja - OI 176016 (Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije) za neophodna finansijska sredstva tokom izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem se članovima Laboratorije za SEM, članovima Laboratorije za kristalografiju, zatim, dr Biljani Dojčinović iz Laboratorije ICP-MS (IHTM), kolegicama dr Elitsi Stefanovoj i dr Dimitrini Dimitrovjoj iz LA-ICP-MS laboratorije (Geološki institut Bugarske akademije nauka – Sofija) za mogućnost dobijanja neophodnih analitičkih podataka i pomoći oko njihovog tumačenja, kao i kolegi dr Jovici Stojanoviću za ustupljene uzorke iz rudnih tela ležišta Rudnik.

Veliku zahvalnost dugujem profesorki Kristini Šarić na svesrdnoj pomoći oko determinacije stena, sugestijama i korisnim savetima vezanim za pisanu formu doktorske disertacije. Zahvaljujem se profesoru Aleksandru Pačevskom na pomoći prilikom determinacije rudnih minerala, kao i sugestijama vezanim za razumevanje problematike raspadanja primarnih sulfida. Zahvalnost dugujem takođe profesorki Aleksandri Rosić i docentu Predragu Vuliću na pomoći kod identifikacije recentnih sekundarnih faza. Svoju zahvalnost izražavam i profesorki Miri Cocić (Univerzitet u Beogradu - Tehnički fakultet u Boru) na sugestijama i pomoći vezanim za pisanje ove disertacije.

Posebno se zahvaljujem profesoru Vladići Cvetkoviću na podršci, sugestijama i smernicama vezanim za izlaganje rezultata i diskusiju ove doktorske disertacije.

Izuzetno se zahvaljujem mentorki, profesorki Suzani Erić na nesebičnoj pomoći i njenoj snažnoj podršci tokom doktorskih studija i usmeravanju od početka izrade doktorske disertacije do njene konačne forme.

Zahvaljujem se i svim članovima Departmana za MKPG koji su na bilo koji način podržali i pomogli izradu ove doktorske disertacije.

Svojoj porodici se najlepše zahvaljujem na podršci i razumevanju u toku rada na disertaciji.

Alena Zdravković

Terminologija korišćena u doktorskoj disertaciji

Otpadni rudni materijal (eng. *waste rock*) podrazumeva grubi stenski materijal sa slabom rudnom mineralizacijom.

Odlagalište (eng. *waste rock dump*) je prostor na kojem je deponovan otpadni rudni materijal.

Napušteno odlagalište (eng. *abandoned waste rock dump*) je prostor na kojem je rudni otpad poslednji put deponovan pre više od deset godina.

Aktivno odlagalište (eng. *active waste rock dump*) je prostor na kojem se deponovanje rudnog otpadnog materijala vrši i danas.

Primarni sulfidi (eng. *primary sulfides*) su sulfidi nastali u hidrotermalnom stadijumu formiranja ležišta.

Sekundarni minerali (eng. *secondary minerals*) su minerali nastali u oksidacionim zonama ležišta u geološkoj prošlosti na račun primarnih minerala.

Recentni sekundarni minerali (eng. *weathering minerals*) su sekundarne mineralne vrste koje su nastale u površinskim uslovima na račun primarnih minerala koji su na površinu dospeli antropogenim delovanjem.

Kisela rudnička drenaža (eng. *acid mine drainage*) predstavlja cirkulaciju jako kiselih voda obogaćenih metalima nastalih raspadanjem sulfida u rudnicima i na odlagalištima.

Šljacište (eng. *slag dump*) predstavlja prostor na kojem je deponovan metalurški otpad – šljaka.

Potencijalno toksični elementi - elementi iz grupe teških metala i metaloida čije prisustvo u životnoj sredini u koncentracijama iznad propisanih predstavlja potencijalnu opasnost po živi svet.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opšti deo	
2.1 Geodinamika i metalogenija šire oblasti Rudnika	2
2.2 Geološka građa užeg područja (vulkanologija)	5
2.3 Karakteristike polimetaličnog Pb-Zn ležišta Rudnik	6
2.3.1 Primarni minerali polimetaličnog ležišta Rudnik	7
2.3.1.1. Specifične karakteristike sulfida polimetaličnog ležišta Rudnik	7
2.4 Površinsko raspadanje minerala	8
2.4.1 Oksidacija pirita	9
2.4.1.1 Brzina oksidacije pirita	11
2.4.2 Oksidacija pirotina	12
2.4.2.1 Oksidacioni produkti raspadanja pirotina	12
2.5 Uticaj površinskog raspadanja sulfida na životnu sredinu	13
2.5.1 Toksični elementi	15
2.5.2 Stepennost zagađenosti zemljišta i voda	15
2.5.3 Remedijacija	19
2.6 Sekundarni minerali	20
2.6.1 Mineraloške karakteristike recentnih sekundarnih faza	21
2.6.1.1 Alunitska grupa minerala	21
2.6.1.2 Kapiapitska grupa minerala	23
2.6.1.3 Melanteritska grupa minerala	23
2.6.1.4 Rozenitska grupa minerala	24
2.6.1.5 Heksahidritska grupa minerala	24
3. Specijalni deo	
3.1 Uzorci	25
3.1.1 Uzorci stena sa aktivnih i napuštenih odlagališta	25
3.1.1.1 Selekcija uzoraka za detaljna ispitivanja	27
3.1.1.2 Klimatski uslovi i dužina izloženosti uzoraka na odlagalištima	29
3.1.2 Uzorci zemljišta	30
3.1.3 Uzorci voda	32
3.1.4 Uzorci srednjovekovne šljake	34
3.1.5 Dodatni uzorci	35
3.2 Metode ispitivanja	35
3.2.1 Optička ispitivanja	35
3.2.2 Rendgenska analiza praha – XRPD	36
3.2.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM-EDS	37
3.2.4 Kvantitativne hemijske analize	37
3.2.4.1 Hemijske analize uzoraka voda	37
3.2.4.2 Test rastvorljivosti Fe-sulfoarsenata	38
3.2.4.3 Hemijske analize sulfida (sadržaj mikroelemenata)	38
3.2.4.4 Hemijske analize uzoraka zemljišta	39
4. Rezultati	
4.1 Karakteristike otpadnog materijala	41
4.1.1 Mineraloško-petrografske odlike stena sa odlagališta	41
4.1.2 Karakteristike rudne mineralizacije u otpadnom materijalu sa ispitivanih odlagališta	44

4.1.2.1 Rudna mineralizacija u materijalu sa aktivnog odlagališta O1	44
4.1.2.2 Rudna mineralizacija u materijalu sa aktivnog odlagališta O2	45
4.1.2.3 Rudna mineralizacija u materijalu sa napuštenog odlagališta O3	47
4.1.2.4 Rudna mineralizacija u materijalu sa napuštenog odlagališta O4	48
4.1.2.5 Sadržaj mikroelemenata u primarnim sulfidima	49
4.1.3 Mineraloške karakteristike skrama i kora	55
4.1.3.1 Mineraloške karakteristike skrama na uzorcima sa odlagališta O1	55
4.1.3.2 Mineraloške karakteristike skrama na uzorcima sa odlagališta O2	57
4.1.3.3 Mineraloške karakteristike skrama na uzorcima sa odlagališta O3	58
4.1.3.4 Mineraloške karakteristike kora na uzorcima sa odlagališta O4	61
4.1.3.5 Rastvorljivost recentnih sekundarnih faza	62
4.2 Hemijski sastav ispitivanih uzoraka zemljišta	63
4.2.1 Nosioci potencijalno toksičnih elemenata u zemljištima	66
4.3 Hemijski sastav ispitivanih uzoraka voda	69
4.4 Karakterizacija uzoraka šljake	71
4.4.1 Rendgenska identifikacija produkata raspadanja šljake	75

5. Diskusija

5.1 Mehanizam formiranja recentnih	77
5.1.1 Relikti primarnih sulfida i stepen njihove alteracije	77
5.1.2 Recentne sekundarne faze formirane na uzorcima ispitivanih odlagališta	78
5.1.3. Formiranje recentnih sekundarnih faza.	80
5.1.3.1 Inicijalni stadijum: oksidacija pirotina	80
5.1.3.2 Napredni stadijum: raspadanje drugih sulfida	81
5.1.3.3 Model formiranja recentnih sekundarnih faza	85
5.2 Dva nezavisna izvora zagađenja životne sredine u oblasti Rudnika	87
5.2.1 Karakteristike ispitivanih voda rudničke oblasti	87
5.2.1.1 Uloga recentnih sekundarnih minerala na stanje zagađenosti	91
5.2.2 Karakteristike analiziranih zemljišta oblasti Rudnika	91
5.2.3 Prvi izvor zagađenja životne sredine u neposrednoj okolini odlagališta	92
5.2.3.1 Uloga mikrokoličina toksičnih elemenata u sulfidima na zagađenje	92
5.2.3.2 Model zagađenja zemljišta u okolini odlagališta i prenosioci zagađivača	95
5.2.4 Drugi izvor zagađenja životne sredine u oblasti Rudnika	97
5.2.4.1 Uloga srednjovekovne šljake u zagađenju šire oblasti Rudnika	97
5.2.4.2 Model zagađenja - raspadanje šljake	98
5.3 Mogućnosti remedijacije arsenom zagađenih zemljišta, odlagališta i voda	99

6. Zaključak	100
-------------------------------	------------

Literatura	103
-----------------------------	------------

1. Uvod

Današnja civilizacija se ne može zamisliti bez eksploatacije rude i njene prerade. S jedne strane ove aktivnosti omogućavaju privredni razvoj savremenog društva, ali s druge strane predstavljaju jedan od najdominantnijih negativnih antropogenih uticaja na životnu sredinu. Pored eksploatacije i prerade rude, jedan od bitnih činilaca sa negativnim uticajem na životnu sredinu jeste i odlaganje otpadnog rudnog materijala koji, zbog svoje reaktivnosti u površinskim uslovima, predstavlja jedan od „gorućih“ problema savremenog društva. Posebno je opasan sulfidni otpadni materijal koji u oksidacionoj sredini (obilje kiseonika i vode) postaje hemijski nestabilan zbog čega dolazi do spontanog pokretanja niza kompleksnih hemijskih reakcija površinskog raspadanja, kao i cirkulacije jako kiselih voda, odnosno kisele rudničke drenaže (Lottermoser, 2010). Oksidacionim raspadanjem sulfida oslobođeni elementi mogu da formiraju recentne sekundarne minerale *in situ* ili da migriraju u zemljište i vodu.

Vrste formiranih sekundarnih minerala na odlagalištima prvenstveno su kontrolisane mineralnim sastavom izloženog otpada (Lottermoser, 2010), odnosno vrstama prisutnih sulfida. Asocijacije recentnih sekundarnih mineralnih vrsta mogu biti različite u pogledu sadržaja anjonskih grupa pa su tako na odlagalištima prisutni minerali iz grupe sulfata, oksida, hidroksida, karbonata, oksihidroksida, arsenata, sulfoarsenata, silikata i samorodnih elemenata (Arroyo & Siebe, 2007; Lottermoser, 2010). Najzastupljeniji sekundarni minerali su sulfati različitih metala. Varijacije mineralnog sastava kod različitih hidratiranih ili bezvodnih sulfatnih soli, ogledaju se u sadržaju različitih dvovalentnih katjona, kombinaciji dvovalentnog sa trovalentnim katjonom (Hammarstrom et al., 2005), kao i u prisustvu dopunskih anjona (Cl^- , F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) (Babič, 2003). Pored variranja hemijskog sastava, formirani sulfati variraju i u pogledu stepena rastvorljivosti u površinskim uslovima, pa ih možemo podeliti na teško rastvorne i lako rastvorne. Formiranje teško rastvornih sekundarnih sulfata u vidu čvrstih kora ima dvojake efekte: s jedne strane ovim procesom se sprečava mobilnost potencijalno toksičnih elemenata, a s druge strane se vrši zaštita primarnih sulfida od daljeg raspadanja (Carlson et al., 2002; Lottermoser, 2010; Hammarstrom et al., 2005; Gieré et al., 2003). Nasuprot tome, formiranje lako rastvornih sekundarnih minerala doprinosi samo privremenom smanjenju mobilnosti elemenata (Buckby et al., 2003; Jerz & Rimstidt, 2003; Valente & Gomes, 2009).

Iako deo oslobođenih toksičnih elementa tokom raspadanja sulfida formira sekundarne faze u vidu stalnih ili privremenih rezervoara, veći deo ovih elemenata tokom procesa raspadanja migrira u životnu sredinu. Međutim, sadržaji potencijalno toksičnih elemenata u životnoj sredini rudarskih oblasti nisu samo rezultat raspadanja sulfida iz otpadnog rudnog materijala sa odlagališta. Naime, istraživanja su pokazala da su šljake, obogaćene potencijalno toksičnim elementima, reaktivne u atmosferskim uslovima, pa samim tim predstavljaju izvor zagađenja zemljišta, voda i sedimenata (Piatak et al., 2004; Ganne et al., 2006; Navarro et al., 2008; Ettler et al., 2009; Lottermoser, 2010; Piatak et al., 2015; Sobanska et al., 2016; Horák & Hejzman, 2016). Bez obzira na izvor potencijalno toksičnih elemenata, stepen zagađenosti zemljišta i voda najčešće se prikazuje kroz geohemijske karte distribucije ovih elemenata dobijenih na osnovu hemijskih analiza. Rezultati većine ovih studija širom sveta (na primer: Slovenija – Šajn & Gosar, 2004; Bosna i Hercegovina – Alijagić, 2013; Kina – Li et al., 2014; Sun et al., 2018; Namibija – Mileusnić et al., 2014; Iran - Solgi & Parmah, 2015; Gana - Gyamfi et al., 2019 i dr.) ukazuju na ozbiljnost problema zagađenja zemljišta i voda potencijalno toksičnim elementima.

Pomenuti procesi raspadanja sulfida, zatim formiranja različitih vrsta recentnih sekundarnih faza i stepen zagađenosti životne sredine u rudarskim oblastima najčešće se proučavaju nezavisno, odnosno samo kao uzroci ili kao posledice izloženosti otpadnog rudnog materijala površinskim uslovima. Međutim, za razmatranje ovog složenog sistema: primarni sulfidi – procesi raspadanja –

procesi formiranja sekundarnih faza – zagađenje životne sredine, neophodno je temeljno razmatranje ovih komponenti i njihovo međusobno povezivanje.

U ovoj doktorskoj disertaciji pomenuti sistem je razmatran na primeru dva aktivna i dva napuštena odlagališta oblasti Pb-Zn rudnika Rudnik. Pored toga, razmatran je i uticaj prisustva srednjovekovne šljake na zagađenost životne sredine u delu ispitivane oblasti koja je udaljena od odlagališta i rudarske aktivnosti.

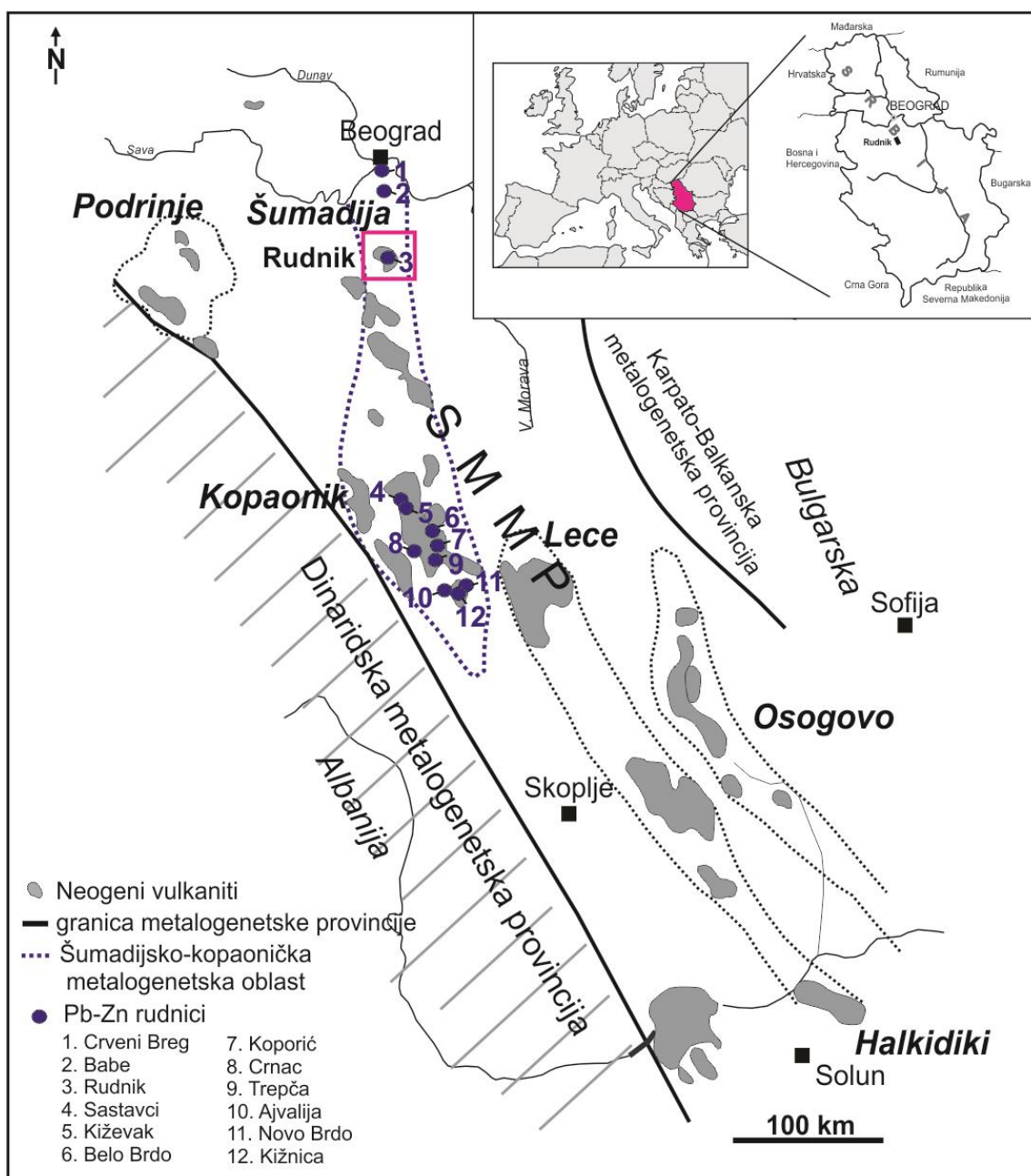
Osnovni ciljevi ove doktorske disertacije su:

- utvrđivanje mehanizma formiranja sekundarnih mineralnih faza na materijalu sa odlagališta rudnika Rudnik u zavisnosti od asocijacije primarnih sulfida, njihove zastupljenosti, kao i vremena izloženosti atmosferskim uslovima;
- detaljnije razmatranje sadržaja toksičnih elementa (makroelementi i mikroelementi) u sulfidima prisutnim u otpadnom rudnom materijalu na odlagalištima;
- analiza koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u površinskim vodama i zemljištima u neposrednoj okolini odlagališta radi boljeg uvida u mobilnost ovih elemenata u životnu sredinu i procena mogućeg uticaja procesa koji se odvijaju na odlagalištima (raspadanje primarnih minerala, obrazovanje i/ili rastvaranje sekundarnih faza) na stanje životne sredine;
- analiza koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u zemljištima udaljenim od odlagališta i definisanje faza koje su njihovi nosioci radi bliže procene trenutne situacije zagađenja životne sredine šire okoline Rudnika;
- razmatranje uticaja srednjovekovne šljake na sadržaj potencijalno toksičnih elemenata u zemljištima i vodama šire okoline Rudnika.

2. Opšti deo

2.1 Geodinamika i metalogenija šire oblasti Rudnika

Polimetalno ležište Rudnik, koje je predmet izučavanja u ovoj tezi, nalazi se na istoimenoj planini u centralnoj Srbiji, u regionu Šumadije, 75 km južno od Beograda. Jedno je od brojnih Pb-Zn polimetalnih ležišta Šumadijsko-kopaoničke metalogenetske oblasti (slika 2.1), koja pripada većoj Srpsko-makedonskoj metalogenetskoj provinciji ili, u još većoj razmeri, Tetisko-evroazijskom metalogenetskom pojasu (Janković, 1977, 1990). U ležištu Rudnik dominira Pb-Zn mineralizacija, dok su prisutne i prateće mineralizacije Sb, Cu, Ag, Au, Bi i W. Detalji o odlikama ležišta biće prikazani u narednim potpoglavljima.



Slika 2.1. Položaj ležišta Rudnik i drugih Pb-Zn polimetalnih ležišta u odnosu na metalogenetske provincije Balkanskog poluostrva, SMMP – Srpsko-makedonska metalogenetska provincija - modifinovano prema Janković (1997); Jelenković et al. (2008); Zdravković et al. (2017).

Stvaranje polimetalnog ležišta Rudnik vezano je za kenozojsku fazu geodinamičkog razvoja centralne ose Balkanskog poluostrva (Schmid et al., 2008; Robertson et al. 2009; Cvetković et al., 2016). Kenozojska geodinamika ovog područja razvijena je nakon finalne konzumacije okeanskog dna Neotetisa i taj geodinamički režim je još uvek aktivan. Finalno zatvaranje Tetisa desilo se konsolidacijom kompleksnog orogena koji se sastoji od planinskih venaca Dinarida, Albanida, Helenida, Karpata i Balkanida i koji predstavlja deo globalnog Alpsko-himalajskog orogenog pojasa. Ovi orogeni procesi bili su kontrolisani pokretima pravca sever-severozapad Adrijske ploče koja je u to vreme predstavljala marginu stabilne ploče Afrike. Iako je generalno bila kompresionog karaktera, ova geodinamika je uključivala reorganizaciju manjih tektonskih ploča, što je omogućilo da u pojedinim regionima dođe do smičućih kretanja ili čak do ekstenzionih tektonskih procesa. Ovaj tektonski režim bio je odgovoran za aktivaciju kenozojskog magmatizma kao i za formiranje brojnih jezerskih sistema duž glavne ose Dinarida (Schmid et al., 2008; Robertson et al. 2009; Cvetković et al., 2016).

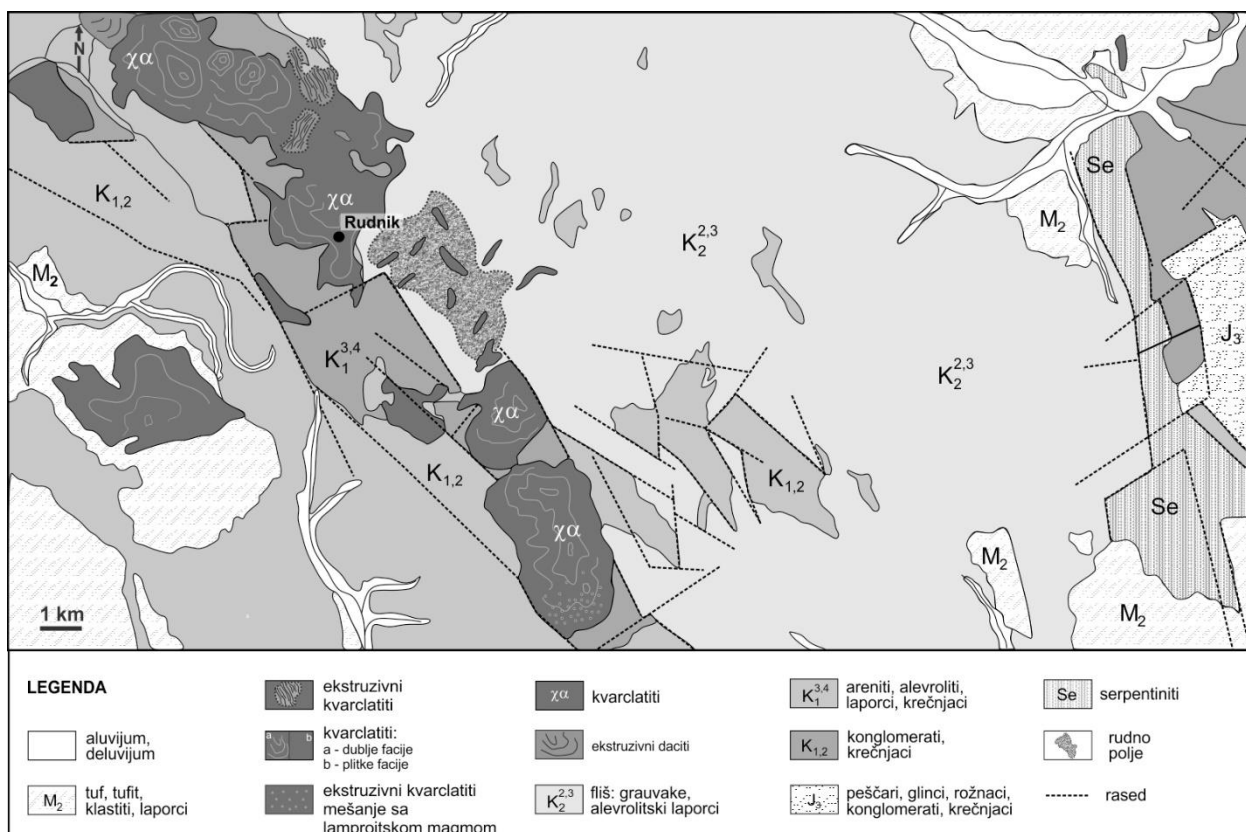
Kenozojski magmatizam centralne ose Balkanskog poluostrva nastao je preko kontinentalne podloge koja je uglavnom izgrađena od relikata okeanske litosfere Tetisa. Ovi ostaci se nalaze duž jedne velike megastrukture koja predstavlja region šava između nekadašnjih delova afričke i evropske ploče. Ova megastruktura je izgrađena od sistema navlaka koje se sastoje iz nekompletnih ofiolitskih sekvenci, fragmenata metamorfne podloge nekadašnje afričke ploče, litološki izrazito heterogenih asocijacija nastalih u subdukcionom rovu i akrecionoj prizmi, kao i različitog sedimentnog pokrova, uglavnom u vidu fliševa (Schmid et al., 2008; Robertson et al. 2009; Cvetković et al., 2016).

Kroz područje Balkana pružaju se dva grubo paralelna magmatska i metalogenetska pojasa. Istočni pojas predstavlja region Banatiti-Timok-Srednjogorje i on je gornjokredne starosti. Ovaj pojas je izgrađen od andezita i andezit-bazalta subdukcionog geohemijsko-geotektonskog karaktera i u njemu se nalaze velika porfiriska i epitermalna ležišta bakra (Janković, 1997; Von Quadt et al., 2001, 2005). Zapadni pojas se pruža duž glavne ose Balkanskog poluostrva i u literaturi je poznat kao Srpsko-makedonska metalogenetska provincija - SMMP (Janković, 1966/67, 1984, slika 2.1). Ovaj pojas je kenozojske starosti i u njemu dominiraju pojave i ležišta Pb-Zn-Ag±Sb±W mineralizacija.

Magmatske stene kenozojske starosti SMMP pokazuju izuzetnu heterogenost u sastavu koji varira od bazalta do riolita i od toleitske do alkalne serije (na primer, Cvetković et al., 2004; Prelević et al., 2005; Mladenović et al., 2015). Ova heterogenost je bila razlog što je na mnogim mestima u ovoj provinciji, zajedničko pojavljivanje magmatskih i metalogenetskih procesa bilo nejasno objašnjeno. Najnovije studije su znatno doprinele boljem sagledavanju porekla i evolucije kenozojskog magmatizma centralnog Balkana (Cvetković et al., 2000a, b, 2001, 2004, 2007, 2013; Prelević et al., 2000, 2001a, b, 2004, 2005, 2007; Jovanović et al., 2001; Koroneos et al., 2011; Schefer et al., 2011; Borojević Šošarić et al., 2012; Mladenović et al., 2015 i drugi) i time pružile dobru bazu za bolje razumevanje onih faza magmatizma koje su bile ključne za formiranje rudnih ležišta.

2.2 Geološka građa užeg područja (vulkanologija)

Vulkansko-intruzivni kompleks Rudnika nalazi se u centralnoj Srbiji, ima pravac pružanja sever-severozapad – jug-jugoistok, a izgrađen je iz dve velike i izdužene mase vulkanskih i plitkointruzivnih stena između kojih se nalazi rudno polje Rudnik. Podlogu ovog kompleksa čine gornjojurski serpentiniti i serpentinisani peridotiti, koji predstavljaju relikte okeanske ploče Neotetisa, a koji su udruženi sa gornjojurskom sedimentnom serijom izgrađenom od peščara, rožnaca, alevrolita i krečnjaka. Neposredna podina kompleksa je predstavljena različitim flišnim sedimentima kredne starosti. Naslage fliševa su produkti različitih turbiditnih sekvenci i izgrađeni su od smene grauvaka, alevrolita i glinaca, koji u sebi sadrže brojne krečnjačke olistolite (slika 2.2) (Filipović et al., 1978; Brković et al., 1980).



Slika 2.2. Pojednostavljena geološka karta šireg područja Rudnika sa izdvojenim vulkanogenim facijama i okonturenim rudnim poljem Rudnik(1:100 000) (Filipović i dr., 1978; Brković i dr., 1980; Cvetković et al., 2016)

Vulkanske stene su vremenski asocirane sa oligomiocenskim sedimentima jezerskog basena Gornjeg Milanovca. Ovaj basen pripada sistemu dinaridskih jezera, koji se pruža pravcem sever-severozapad – jug-jugoistok i koji čini veliki broj intramontanskih basena čiji je nastanak bio kontrolisan strmim normalnim rasedima (Marović et al., 1999) ili formiranjem kompleksâ metamorfnog jezgra duž normalnih raseda malog nagiba (Matenco & Radivojević, 2012). Sedimenti gornjomilanovačkog basena su predstavljeni slatkovodnim srednjomiocenskim marginalnim facijama konglomerata koji postepeno prelaze ka tamnocrvenim peščarima (Filipović et al., 1978). Terigeni materijal sadrži deritus vulkanskog porekla koji najverovatnije potiče od redeponovanih stena vulkansko-intruzivnog kompleksa Rudnika.

Prema uprošćenom vulkanološkom modelu (Cvetković et al., 2016), obrazovanje rudničke vulkanske-intruzivne sukcesije i formiranje ležišta desili su se u nekoliko faza tokom kojih su nastali: daciti ekstruzivnih facija, dacitoandeziti facije dajkova, kvarclatiti ekstruzivnih facija, kvarclatiti plitkointruzivnih facija i kvarcmonconiti (slika 2.2); formiranje mineralizacije bilo je genetski vezano za poslednje dve faze, odnosno za aktivaciju magme kvarclatitskog sastava.

Prva magmatska faza dogodila se na prelazu iz eocena u oligocen kada se obrazuju daciti ekstruzivnih facija, kao i dacitoandeziti facije dajkova i to izlivanjem i utiskivanjem gustih kiselih do intermedijarnih magmatskih masa duž regionalnih ruptura pravca SSZ-JJI ili ruptura nižeg reda pravca SSI-JJZ. Nakon perioda mirovanja, s kraja oligocena dolazi do obnavljanja vulkanskih događaja koji traju i tokom donjeg miocena, pri čemu je u međuvremenu došlo i do taloženja jezerskih sedimenata u obližnjim depresijama. Tokom druge magmatske faze dolazi do stvaranja velikog magmatskog ognjišta čiji je centar najverovatnije bio istočno od glavnog rudnog polja Rudnika. U ovom magmatskom ognjištu došlo je do ekstenzivne diferencijacije koja obično prethodi svim erupcijama takozvanog plinijskog do sub-plinijskog tipa. Usled diferencijacije, gornje partije magmatskog ognjišta bile su obogaćene gasovima i neiskristalislom rastopom, dok je njegova unutrašnjost progresivno siromašnija gasovima i rastopom, a bogatija kristalima. Kontaktno-metamorfne promene na stenama koje su okruživale magmatsko ognjište počele su još u ovom periodu. U trećoj fazi dolazi do popuštanja krovine usled ubrizgavanja vrelih i gasovima veoma bogatih lamprofirskih rastopa. Ovo injektovanje lamprofirske magme u dno magmatskog ognjišta imalo je ulogu okidača kojim je označen početak snažnih plinijskih ili sub-plinijskih erupcija, kada se obrazuju padavinski piroklastiti i piroklastični tokovi, kojim nastaju ignimbriti. Posle glavnih paroksizama i formiranja piroklastičnih naslaga, u četvrtoj fazi je došlo do daljeg pražnjenja magmatskog rezervoara, sada njegovih srednjih i dubljih delova i obrazovanja ekstruzija i lavičnih doma, utiskivanja dajkova i drugih plitkih intruzija ispod površine, kao i do formiranja dubinskih tela. U poslednjoj, hidrotermalnoj (petoj) fazi, nastaju hidraulične breče i deponovanje mineralizacije hidrotermalnog porekla.

2.3 Karakteristike polimetaličnog Pb-Zn ležišta Rudnik

Rudnik je polimetalično Pb-Zn ležište praćeno Sb, Cu, Ag, Au, Bi i W mineralizacijom, koje obuhvata preko 90 poznatih hidrotermalnih i skarnovskih rudnih tela. Rudna tela su smeštena mahom u zoni kontaktno-metamorfisanih stena, odnosno na kontaktu njihovih protolita i subvulkanskih tela (dajkova i silova) kvarclatitskog sastava (Janković, 1990; Stojanović et al., 2016). Sistem kvarclatitskih dajkova pravca severoistok – jugozapad deli ležište na više rudonosnih zona. Od krajnjeg severozapada do krajnjeg jugoistoka prisutne su rudne zone Prlovi, Jezero, Azna, Mali do, Mali Šturac, Nova jama, Srednji Šturac, Gušavi potok, Lom-Pećine i Bezdan (Stojanović, 2005). Brojna rudna tela koja obrazuju ove rudne zone su nepravilnog, sočivastog ili pseudoslojevitog oblika.

Mineralizacija ovog ležišta je poznata po svojoj složenosti koju karakteriše prisustvo više od 70 rudnih minerala (Janković 1990; Stojanović et al. 2006, 2016). Pirotin je glavni sulfidni mineral, u značajnim količinama se pojavljuju i sfalerit, galenit, halkopirit i arsenopirit. Galenit je obogaćen srebrom i često sadrži fine eksolucije Ag- i Ag-Bi sulfosoli. Sfalerit je predstavljen varijetetom bogatim gvožđem sa oko 24 mol% FeS (Janković, 1990). Pirit, markasit, brojni minerali bizmuta,

sulfosoli srebra, Au-Ag teluridi, minerali nikla, šelit i drugi rudni minerali javljaju se sporadično i samo su lokalno obogaćeni u nekim rudnim telima. Sekundarni minerali poput ceruzita, smitsonita i drugih, javljaju se u oksidacionoj zoni (Tomanec i Lazić, 2012). Detaljniji opis mineralnih faza biće dat u sledećim odeljcima.

2.3.1 Primarni minerali polimetaličnog ležišta Rudnik

Mineralizacija polimetaličnog ležišta se karakteriše pojavom više desetina rudnih minerala (Janković, 1990; Stojanović et al. 2006, 2016). Najzastupljeniji sulfidi koji se javljaju u okviru ležišta Rudnik prikazani su u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Najzastupljeniji primarni sulfidi rudnika „Rudnik”

Mineral	Hemijska formula
pirotin	$Fe_{1-x}S$
pirit	FeS_2
galenit	PbS
sfalerit	$(Zn,Fe)S$
arsenopirit	$FeAsS$
halkopirit	$CuFeS_2$
markasit	FeS_2

Centralni deo ležišta Rudnik odlikuje se pirotinskim rudnim telima deponovanim u kontaktno-pneumatolitskim skarnovima u kojima se javljaju ekonomske koncentracije olova, cinka, srebra, bizmuta i kadmijuma, kao i povišeni sadržaj bakra i volframa (Stojanović, 2005). Kod skarnovskih rudnih tela pirotin ($Fe_{1-x}S$) je najzastupljeniji mineral. Pored pirotina, u ovim rudnim telima u većim količinama javljaju se: galenit – PbS , arsenopirit – $FeAsS$ i pirit – FeS_2 . U vrlo malim količinama zastupljeni su i: sfalerit – $(Zn,Fe)S$, halkopirit – $CuFeS_2$, kubanit - $CuFe_2S_3$ i pentlandit - $(Fe,Ni)_9S_8$. Pored sulfida, u skarnovskim rudnim telima u manjim količinama javljaju se sulfosoli bizmuta i drugih metala (tetradimit - Bi_2Te_2S , galenobizmutit - $PbBi_2S_4$, kozalit - $PbBi_2S_5$, kobelit - $Cu_2Pb_{10}(Bi,Sb)_{16}S_{35}$, šapbahit - $AgBiS_2$, frajbergit - $Ag,Cu,Fe)_{12}(Sb,As)_4S_{13}$, burnonit - $PbCuSbS_3$), zatim samородni minerali i prirodne legure (samородni bizmut- Bi , diskrasit - Ag_3Sb), kao i minerali iz grupa volframata (šelit - $CaWO_4$), oksida (magnetit - Fe_3O_4) i karbonata (bizmutit - $(BiO)_2CO_3$). Kvarc (SiO_2) je najzastupljeniji prateći mineral, dok se kalcit ($CaCO_3$) i siderit ($FeCO_3$) javljaju u manjim količinama (Janković, 1990).

U obodnom delu ležišta Rudnik lokalizovana su žična rudna tela. Ona su značajno siromašnija od skarnovskih rudnih tela. Kod ovih rudnih tela prevlađuju: pirit, sfalerit, galenit, halkopirit, arsenopirit, dok je pirotin lokalno zastupljen (Janković, 1990; Stojanović, 2005). Najzastupljeniji prateći minerali su kvarc i kalcit, dok se sasvim retko javlja barit ($BaSO_4$).

2.3.1.1 Specifične karakteristike sulfida polimetaličnog ležišta Rudnik

Pirotin u rudnim telima ležišta Rudnik često pokazuje prelaze ka niklonosnom pirotinu (Janković, 1990). Ovaj dominantni sulfid se javlja uglavnom u vidu tabličastih kristalnih agregata, koji odgovaraju heksagonalnom i monokličnom politipu. Postoje dve generacije pirotina. Stariji, visokotemperaturni pirotin obrazovan je u ranom skarnovsko-hidrotermalnom stadijumu mineralizacije na temperaturi od oko 450 °C. Mlađi pirotin nastao je u srednjotemperaturnom hidrotermalnom stadijumu u intervalu od 250-300 °C (Janković, 1990; Stojanović et al., 2018).

Stariji pirotini su često okruženi halkopiritom, arsenopiritom, Bi-sulfosolima i delimično su transformisani u pirit. Ovi pirotini sadrže silikate u vidu inkluzija, dok su im pukotine zapunjene samorodnim bizmutom. Mlađi pirotini javljaju se u asocijaciji sa sfaleritom, galenitom, halkopiritom, piritom, arsenopiritom i kvarcom (Stojanović et al., 2018).

Pirit je zastupljen u svim rudnim telima ležišta Rudnik i takođe se javlja u vidu više različitih generacija. U alterisanim vulkanskim stenama uglavnom se javlja u vidu kristala euhedralnih formi u asocijaciji sa pirotinom, sfaleritom, galenitom i kvarcom. S druge strane, poznato je da se hidrotermalnim transformacijama pirotina, preko formiranja markasita dobija pirit kao krajnji produkt (Ramdohr, 1980). Specifičan kuglasti oblik rasta nano- do mikropolikristalnih agregata, tzv. „kolomorfni“ pirit (eng. *colloform pyrite*) je karakterističan za pojedine horizonte severozapadnih rudnih tela Rudnika. Kod ovakvih formi rasta zapaženo je smenjivanje zona (traka) različitog sastava, na primer tipa markasit-pirit i/ili pirit-pirotin i/ili pirit-pirotin-siderit. U mlađim sulfidima kolomorfni pirit (izolovano ostrvo) je često uklopljen kao relik (Stojanović et al., 2018).

Galenit, kao glavna ruda olova je i nosilac srebra, a delom i bizmuta. U ležištu Rudnik zastupljene su dve generacije galenita. Visokotemperaturni galenit se pojavljuje u vidu finodispergovanih zrna, prostorno vezanih pirotinom. U ovim galenitima zapažene su retke pojave brajthauptita (NiSb). Kod mlađih, niskotemperaturnih galenita često su prisutne olovo-bizmutske sulfosoli (Janković, 1990).

Sfalerit se javlja u nekoliko generacija u svim rudnim zonama. U centralnim delovima ležišta prisutan je kao varijetet marmatit, sa sadržajem gvožđa oko 12,4 tež.% (Janković, 1990). U sfaleritu su, duž kristalografskih pravaca, često prisutna izdvajanja halkopirita i pirotina, dok se izdvajanja stanina (Cu_2FeSnS_4) javljaju znatno ređe (Janković, 1990).

Halkopirit se javlja u više različitih generacija. Njegova zastupljenost i način pojavljivanja razlikuju se među rudnim telima (Stojanović et al., 2018). U asocijaciji sa pirotinom, arsenopiritom, sfaleritom, samorodnim bizmutom i Bi-sulfosolima uvek se pojavljuje prva generacija, odnosno „stariji“ halkopirit. Mlađi halkopirit zapunjava pukotine u pirotinima i često sadrži skeletne forme sfalerita (Stojanović et al., 2018). Izdvajanja sfalerita u halkopiritu, u vidu nizova zvezdastih formi, takođe su vezana za niskotemperaturne procese.

Arsenopirit se u polimetalničnom ležištu Rudnik javlja u obliku euhedralnih do subhedralnih kristala (Stojanović et al., 2018). Kao i drugi sulfidi, i arsenopirit se javlja u više generacija. Prva generacija arsenopirita je često u asocijaciji sa piritom, halkopiritom, sfaleritom, samorodnim Bi i Bi-sulfosolima. Za drugu generaciju arsenopirita karakteristično je deponovanje duž pukotina u vidu kristalnih druza ili kristalizacija u vidu sitnih euhedralnih formi u kvarcu ili galenitu, zajedno sa mlađim halkopiritom. U severozapadnim delovima ležišta, arsenopirit je manje zastupljen u odnosu na gvožđevite sulfide dok je u drugim delovima ležišta često u vezi sa hidrotermalnim procesima izmena matičnih magmatskih stena („arsenizacije“) (Stojanović et al., 2018).

2.4 Površinsko raspadanje minerala

U ovom poglavlju opisani su opšti principi površinskog raspadanja minerala i posledice hemijskih reakcija raspadanja u okviru poliminerálnih sistema, kao što su to odlagališta otpadnog rudnog materijala. Osim toga, detaljnije su opisane i vrste oksidacionih mehanizama raspadanja sulfida na primeru pirita.

Minerali su u prirodi izloženi neprestanim promenama uslova sredine u odnosu na uslove u kojima su nastali, bilo na površini ili u dubljim delovima Zemljine kore, kada trpe veće ili manje izmene u hemijskom sastavu i fizičkim osobinama (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Dominantni površinski

proces - oksidacija odigrava se u prisustvu kiseonika iz vazduha ili rastvorenog u vodi, uz istovremenu hidrataciju i hidrolizu. Ovaj proces je skoro uvek praćen oslobađanjem energije u vidu toplote, odnosno predstavlja egzotermnu hemijsku reakciju (Jović, 2000).

U uslovima površinskog raspadanja podložnost razgradnje pojedinih klasa minerala opada od sulfida i karbonata, preko silikata do oksida (Dimitrijević et al., 2002). Gvožđeviti sulfidi i gvožđeviti karbonati kao što su: pirit, pirotin, siderit i drugi znatno su podložniji oksidaciji u odnosu na silikate. Silikati koji sadrže dvovalentno gvožđe kao što su: hornblenda, dijalog, augit, bronzit, olivin i drugi oksidacijom formiraju gvožđevite okside i/ili hidrokside (Živković i Đorđević, 2003).

Prema Lottermoser-u (Lottermoser, 2010) hemijske reakcije površinskog raspadanja određenih minerala u poliminerlnim agregatima klasifikovane su na tri načina:

- a) reakcije produkovanja kisele sredine (oslobađanje H^+ jona - na primer: raspadanje pirita),
- b) reakcije neutralizacije kisele sredine (vezivanje H^+ jona - na primer: raspadanje kalcita) i
- c) neutralne reakcije (bez oslobađanja i vezivanja H^+ jona - na primer: raspadanje kvarca).

Balans između navedenih hemijskih reakcija, koje se odvijaju na nekom otpadnom materijalu u određeno vreme, definiše karakter čitavog odlagališta, odnosno, potencijal zakiseljavanja sredine i produkciju kisele rudničke drenaže (Lottermoser, 2010).

Da bi se bolje ilustrovala složenost sistema površinskog raspadanja, u sledećim potpoglavljjima procesi raspadanja biće prikazani kroz raspadanje pirita kao najčešćeg sulfida u prirodi i pirotina kao najreaktivnijeg, a ujedno i najdominantnijeg gvožđevitog sulfida u polimetalničnom ležištu Rudnik.

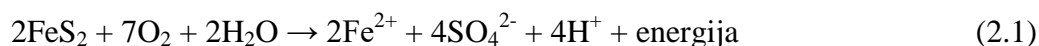
2.4.1 Oksidacija pirita

Pirit je jedan od najzastupljenijih sulfidnih minerala u različitim ležištima, prisutan u skoro svim geološkim sredinama. U oksidacionim uslovima, zbog velikog afiniteta gvožđa prema kiseoniku, pirit lako podleže oksidaciji. Oksidacija pirita u sulfidnim ležištima i na odlagalištima odvija se spontano, na različite načine: geohemijskim procesima, galvanskim interakcijama sulfidnih minerala, luženjem pod dejstvom atmosferskih gasova i meteorske vode, mikroorganizmima i drugim, dok se prinudna oksidacija pirita odvija u toku tehnoloških procesa (u toku mlevenja, drobljenja, flotacije rude) (Dimitrijević et al., 2002).

Oksidacija pirita na odlagalištima se najčešće kategoriše kao spontana reakcija pod dejstvom atmosferilija (Dimitrijević et al., 2002). Na ovaj prirodni proces utiču različiti fizičko-hemijski faktori. Prema Lottermoser-u (Lottermoser, 2010) postoji nekoliko tipova oksidacionih mehanizama:

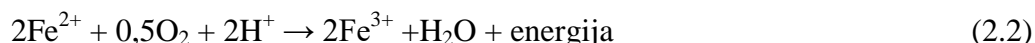
- prvi oksidacioni mehanizam podrazumeva direktnu oksidaciju kiseonikom bez prisustva mikroorganizama, tzv. abiotsku oksidaciju,
- drugi mehanizam se takođe odnosi na direktnu oksidaciju pod dejstvom kiseonika, ali i mikroorganizama, tzv. biotska oksidacija,
- treći mehanizam predstavlja indirektnu abiotsku oksidaciju kiseonikom i feri jonima (Fe^{3+}),
- četvrti mehanizam odnosi se na indirektnu biotsku oksidaciju kiseonikom, feri jonima i mikroorganizmima.

Kod direktnih mehanizama oksidacije (abiotskih i biotskih), kiseonik direktno oksidiše pirit (Lottermoser, 2010) što se može predstaviti sledećom hemijskom reakcijom (2.1):

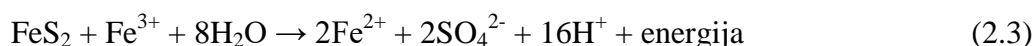


Kod ove reakcije se pored oslobođene toplote formiraju fero joni (Fe^{2+}), sulfatni joni (SO_4^{2-}) i vodonični joni (H^+), koji doprinose stvaranju kisele sredine. Potpuna oksidacija pirita se, međutim, postiže indirektnim mehanizmima oksidacije, abiotskim i biotskim, odnosno posredovanjem feri jona (Fe^{3+}) i/ili mikroorganizama u procesu površinskog raspadanja.

Indirektna abiotska oksidacija pirita kiseonikom u prisustvu feri jona odvija se u tri koraka (Lottermoser, 2010). Prvi korak podrazumeva hemijsku oksidaciju kiseonikom, odnosno identičnu reakciju opisanu kod direktne oksidacije (reakcija 2.1). Drugi korak podrazumeva oksidaciju fero jona (Fe^{2+}) u feri jone (Fe^{3+}) u uslovima kisele sredine (reakcija 2.2):

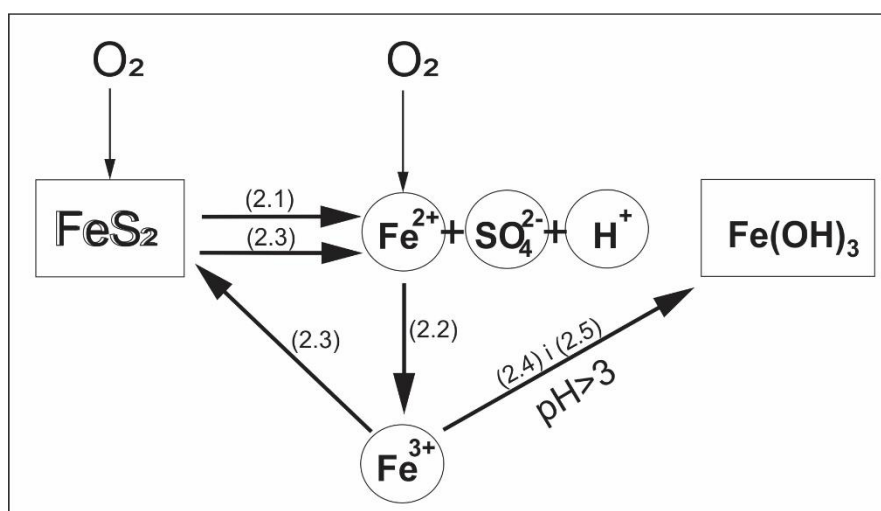


U većini rudnika, kiseonik je primarni agens za oksidaciju fero u feri jone, što ukazuje da se oksidacija sulfida uglavnom javlja u područjima gde je prisutan kiseonik u rastvornom ili gasovitom obliku (Nordstrom & Alpers, 1999). Treći korak indirektna abiotske oksidacije pirita podrazumeva da produkovani feri joni dalje oksidišu pirit (reakcija 2.3):



Ovo za posledicu ima stvaranje novih fero jona, koji dalje učestvuju u reakciji 2.2, oksidišu do feri jona i tako u krug. Reakcijama 2.2 i 2.3 održava se konstantni ciklus prelaska fero u feri jone i nastavak oksidacije pirita feri jonima do produkcije fero jona (slika 2.3). Ciklus se odvija sve dok u reakcionoj sredini postoji dostupan pirit i Fe^{3+} joni, odnosno, dok značajno ne poraste pH vrednost rastvora (Lottermoser, 2010).

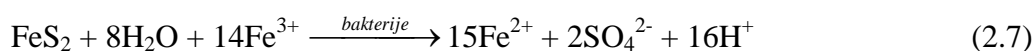
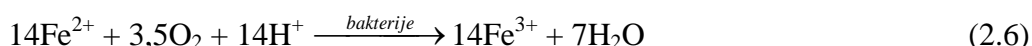
Kada se sulfidna rudna tela nalaze u kontaktu s karbonatnim stenama, pH vrednosti cirkulišućih rastvora su neutralne do slabokisele (Dimitrijević et al., 2002). U ovakvoj sredini, rastvorljivost Fe^{3+} jona je veoma slaba, pa je i oksidacija pirita prouzrokovana ovim jonima usporena i neznatna. Obilje Fe^{3+} jona uslovljeno je niskim pH vrednostima rastvora. Ako je pH vrednost rastvora iznad 3, Fe^{3+} joni bivaju nestabilni i podležu hidrolizi (reakcije 2.4 i 2.5) odnosno, dolazi do taloženja ferihidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) i oksihidroksida (FeOOH) (Lottermoser, 2010).



Slika 2.3. Šematski prikaz indirektna abiotske oksidacije pirita (brojevi u zagradama označavaju odgovarajuće reakcije opisane u tekstu) (Lottermoser, 2010).

Krajnji produkt oksidacije pirita je formiranje različitih hidroksida gvožđa. Na ovaj način mogu se formirati značajna sekundarna ležišta gvožđa u vidu takozvanih gvozdenih šešira čija je glavna faza predstavljena limonitom ($m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Dimitrijević et al., 2002).

Kisela sredina nastala procesom oksidacionog rastvaranja pirita pogoduje razvoju različitih vrsta acidofilnih bakterija. Bakterije koje učestvuju u oksidaciji sumpora, sumpornih jedinjenja i jedinjenja metala (naročito gvožđa) i koriste oksidaciju radi dobijanja energije potrebne za njihov rast su: *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *Acidithiobacillus thiooxidans* (ranije poznate kao *Thiobacillus*) (Holmes et al., 1999; Lottermoser, 2010; Maluckov, 2017). U ovim autokatalitičkim reakcijama bakterije predstavljaju katalizatore (Lottermoser, 2010), a sam mehanizam predstavlja indirektnu biotsku oksidaciju. Kod ovakvih reakcija povećanjem oksidacije, odnosno sadržaja Fe^{3+} jona u sistemu, povećava se i broj bakterija. Indirektni mehanizam oksidacije pirita u prisustvu bakterija prema Holmes et al. (1999), prikazan je sledećim hemijskim reakcijama 2.6 i 2.7:



Proces raspadanja pirita pod uticajem bakterija je relativno brz, jer je raspadanje direktno proporcionalno povećanju broja bakterija. Ovaj tip raspadanja može se primeniti kod ekstrakcije zlata iz pirita (Holmes et al., 1999).

2.4.1.1 Brzina oksidacije pirita

Brzina oksidacije pirita ne može se lako predvideti. Ona zavisi od njegovih karakteristika, kao i od brojnih fizičko-hemijskih i bioloških spoljnih faktora (Lottermoser, 2010) koji će biti ukratko prikazani u tekstu koji sledi.

U fizičko-hemijske karakteristike jednog minerala, pa i pirita, spadaju: poroznost, veličina zrna, slobodna površina reagovanja, prisustvo inkluzija, sadržaj elemenata u tragovima, prisustvo kiseonika, ugljenik (IV) oksida i njihove koncentracije, zatim, pH vrednost sredine, odnos koncentracija fero/feri jona u rastvoru i drugi. Poznato je da je brzina oksidacije veća kod sitnijih zrna ili fino samlevenog pirita zbog povećanja površine koja se oksiduje. Prisustvo elemenata u tragovima smanjuje nivo otpornosti sulfida na oksidaciju (Dimitrijević et al., 2002). Tako, prema Lehner et al. (2007) pirit koji sadrži arsen je reaktivniji od pirita koji sadrži kobalt i nikl, dok je pirit bez ovih mikroelemenata najmanje reaktivan. U odnosu na oksidaciju atmosferskim kiseonikom, oksidacija u prisustvu rastvorenih Fe^{3+} jona je nekoliko puta brža. Oksidacija pirita na odlagalištima je u početnom periodu hemijski kontrolisana, dok kasnije zavisi od difuzije kiseonika (Dimitrijević et al., 2002).

Pod biološkim faktorima podrazumeva se prisustvo posebnih vrsta mikroorganizama (bakterije, alge, gljivice, protozoe i druge). Nalaze se u prirodi u aerobnim i anaerobnim uslovima, a naročito se javljaju u kiselim do neutralnim sredinama. Ovi mikroorganizmi značajno povećavaju brzinu oksidacije pirita i drugih sulfida (Dimitrijević et al., 2002; Lottermoser, 2010) kako u kontrolisanim, laboratorijskim uslovima tako i na odlagalištima (Maluckov, 2017). Na primer, bakterija *Acidithiobacillus ferrooxidans* ima sposobnost da oksiduje fero jone 10^6 puta brže od hemijske oksidacije gvožđevitih jona rastvorenim kiseonikom (Holmes et al., 1999).

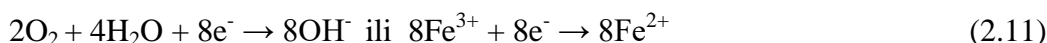
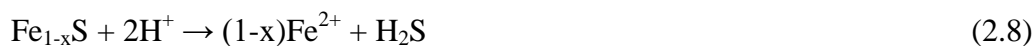
Važan fizički faktor koji utiče na brzinu oksidacije pirita predstavlja prisustvo i kontakt sa drugim sulfidima u asocijaciji, odnosno galvanska interakcija. Naime, sulfidi su poluprovodnici, odnosno elektroliti, jer u prisustvu vodene sredine omogućavaju prenos naelektrisanja. Razlike u

potencijalima između pirita i drugih sulfida u rudi mogu dati galvanske interakcije koje povećavaju brzinu oksidacije tih minerala i do 20 puta u odnosu na pirit (Dimitrijević et al., 2002).

2.4.2 Oksidacija pirotina

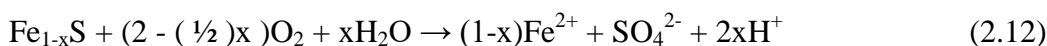
Pirotin, nestehiometrijski gvožđeviti sulfid sa specifičnom hemijskom formulom $Fe_{1-x}S$ je u sulfidnim ležištima i njihovim odlagalištima često u asocijaciji sa piritom. Faktori oksidacije pirita i pirotina su slični, ali je oksidaciji pirotina posvećeno mnogo manje pažnje (Belzile et al., 2004). Kao u slučaju oksidacije pirita, povećanjem temperature povećavaju se i efekti oksidacije pirotina, a proces je praćen fizičkim fenomenom takozvanog Arenijusovog ponašanja, odnosno Arenijusove jednačine¹ (Belzile et al., 2004). U oksidacionoj kinetici značajnu ulogu ima dejstvo oba gvožđevita jona (fero i feri) i prisustvo bakterija kao katalizatora oksidacione reakcije. Kako je u rudnim telima ležišta Rudnik pirotin dominantna faza, neophodno je prikazati i mehanizam njegove oksidacije.

Pirotin može biti rapidno rastvoren u kiseloj sredini čime dolazi do stvaranja Fe^{2+} jona i sumpor vodonične kiseline (H_2S) prema reakcijama 2.8 ili 2.9. Oksidativno rastvaranje može biti i sporije prema reakcijama 2.10 i 2.11. Treba napomenuti da reakcijom 2.11 dolazi do neutralizacije kiselih produkata iz reakcije 2.10 (Belzile et al., 2004).



2.4.2.1 Oksidacioni produkti raspadanja pirotina

Kao i u slučaju pirita (Lowson, 1982; Bierens de Haan, 1991; Belzile et al., 1997), dva generalno najvažnija oksidanta pirotina su kiseonični i feri joni. Kada je kiseonik primarni oksidant, oksidacija se može prikazati jednačinom 2.12 (Nicholson & Scharer, 1994):

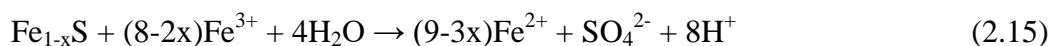


Oksidacija fero jona u feri jone može dovesti do taloženja feri hidroksida ukoliko pH vrednost nije suviše niska. Oksidacija fero jona i taloženje u vidu oksihidroksida (ferihidrat i/ili getit) prikazane su reakcijama 2.13 i 2.14 (Belzile et al., 2004).

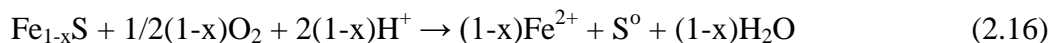


Feri joni mogu zauzvrat oksidovati više pirotina i proizvoditi još kiseline u sistemu prema reakciji 2.15. Ukoliko se reakcija 2.13 odvija u uslovima kisele sredine, značajne količine Fe^{3+} jona će ostati u rastvoru i održavati cikličnu reakciju sa reakcijom 2.15 gde je feri gvožđe oksidant (Belzile et al., 2004).

¹ Arenijusova jednačina daje zavisnost konstante brzine hemijske reakcije od temperature i energije aktivacije ($k = Ae^{-Ea/RT}$), gde je: R - univerzalna gasna konstanta ($R=8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), A - predeksponencijalni faktor, Ea - energija aktivacije i T - temperatura (K) (Connors, 1990).



Postoje dokazi terenskih i laboratorijskih studija da oksidacija nije potpuna, na primer u slučaju kada dolazi do generisanja elementarnog sumpora (Steger, 1982; Jambor, 1986; Ahonen & Tuovinen, 1994) prema reakcijama 2.16 i 2.17:



Biološko rastvaranje pirogina bakterijama *Acidithiobacillus ferrooxidans* dovodi do potrošnje kiseline formiranjem elementarnog sumpora, nakon čega sledi faza proizvodnje kiseline i formiranje K-jarozita [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$], getita ($\alpha\text{-FeOOH}$), i švertmanita [$(\text{Fe}_8\text{O}_8)(\text{OH})_6\text{SO}_4$] kao čvrstih produkata (Bhatti et al., 1993).

2.5 Uticaj površinskog raspadanja sulfida na životnu sredinu

Otpadni rudni materijal u trenutku odlaganja predstavlja nepoželjan nusprodukt rudarske aktivnosti, jer nema ekonomsku vrednost i ne može se plasirati na tržište² (Chan et al., 2008; Lottermoser, 2010). Ovaj otpadni materijal nastao kao posledica rudarske aktivnosti, odnosno, iskopavanja, prerade mineralnih sirovina i metalurške prerade rude predstavlja izvor stalne kontaminacije okoline komponentama neorganskog porekla (tabela 2.2). Rudna odlagališta obuhvataju značajan prostor na kome se vrši infiltracija vazduha i vode, pa su na njima široko rasprostranjeni povećana oksidacija i površinsko raspadanje prisutnih mineralnih faza (Diehl et al., 2006; Dill, 2015). Samim tim, otpadni materijal predstavlja potencijalnu pretnju za zagađenje životne sredine: zemljišta, površinskih i podzemnih vodenih tokova i vazduha (Pavlović et al., 1973).

Tabela 2.2. Važne rudarske aktivnosti i vrste rudarskog otpada (Lottermoser, 2010.)

Rudarska aktivnost	Vrste otpada
Površinski kopovi i rudnici	Rudarski otpad (eng. <i>mine wastes</i>) (otpadna stena, raskrivka, rudnička voda, emitovanje gasova u atmosferu)
Flotacija rude, pranje uglja, prerada mineralnog goriva	Flotacijski otpad (eng. <i>processing wastes</i>) (flotacijska jalovina, mulj, voda iz mlina, emisija gasova u atmosferu)
Pirometalurgija, hidrometalurgija, elektrometalurgija	Metalurški otpad (eng. <i>metallurgical wastes</i>) (šljaka, pržena ruda, dimna prašina, pepeo, rudni iscedak, emisija gasova u atmosferu)

Jedan od najozbiljnijih ekoloških problema je upravo tendencija minerala iz rudnog otpada da hemijski reaguju sa kiseonikom i kišnicom i tako proizvedu vodu kontaminiranu toksičnim elementima (Williams, 2001; Carbone et al., 2005; Frau and Marescotti, 2011; Carbone et al., 2013; Consani et al., 2016).

² Razvoj savremenih mineraloških i tehnoloških metoda pruža mogućnost ponovne prerade davno odloženog otpadnog rudarskog materijala, uz ekonomski isplativu ekstrakciju korisnih komponenti (Lottermoser, 2010).

Rudarske aktivnosti su direktno odgovorne za sniženje pH vrednosti površinskih i podzemnih voda. Ovakvi procesi se dešavaju i spontano, u prirodi, na stenama bogatim sulfidnim mineralima koje su izložene spoljašnjim faktorima i aktivno se površinski raspadaju. Za procese u kojima dolazi do sniženja pH vrednosti vode na odlagalištima koriste se termini kao što su kisela drenaža (eng. *acid drainage* - AD), kisela drenaža stena (eng. *acid rock drainage* - ARD) i kisela rudnička drenaža (eng. *acid mine drainage* - AMD) (Lottermoser, 2010; Maluckov, 2017).

U slučaju sulfidnih odlagališta, površinske vode bogate kiseonikom oksiduju sulfidne minerale što doprinosi stvaranju sumporne kiseline, odnosno kiselih rastvora bogatih sulfatima, teškim metalima i metaloidima.

U tabeli 2.3 prikazana je mogućnost prisustva mikroelemenata u nekim od najčešćih sulfida. Ovi mikroelementi se u sulfidima javljaju u vidu supstituenata (izomorfna zamena) i/ili u vidu inkluzija. Pojedini mikroelementi mogu imati ekonomski značaj (Au, Ag), dok drugi, poput arsena, kadmijuma, žive i olova mogu biti potencijalno toksični.

Tabela 2.3. Moguće prisustvo mikroelemenata u najzastupljenijim sulfidima (Vaughan & Craig, 1978)

Mineral	Mikroelementi
Pirit – FeS ₂	Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Ga, Ge, Hg, In, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, Tl, V
Markasit – FeS ₂	As, Hg, Se, Sn, Ti, Tl, Pb, V
Pirotin – Fe _{1-x} S	Ag, As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, V, Zn
Halkopirit – CuFeS ₂	Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V, Zn
Sfalerit – (Zn,Fe)S	Ag, As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, Tl, V
Galenit - PbS	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Sb, Se, Sn, Tl, Zn

Koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u površinskim vodama može biti kontrolisana taloženjem recentnih sekundarnih minerala koji uključuju ili adsorbuju ove elemente. Poznato je da u toku sušnog perioda recentni sekundarni minerali skladište metale i metaloide bez proizvodnje kiseline, dok u vreme obilnih padavina, posebno ukoliko su lako rastvorni, oni oslobađaju potencijalno toksične elemente i proizvode kiselu sredinu (Robinson, 2000).

Kako bi se procenio i predvideo mogući uticaj procesa koji se dešavaju na rudnim odlagalištima na životnu sredinu, razvijene su različite metode simulacija. Prema Arroyo & Siebe (2007) one se odnose na termodinamičke modele simulacije ekstremnih situacija (maksimalna produkcija kisele sredine i procena mobilizacije teških metala i metaloida) ili numeričke modele prilagođene studijama slučaja za određene uslove sredine. Međutim, ovako dobijeni podaci laboratorijskog ispitivanja ne pružaju pouzdane rezultate u smislu dugoročnih procena uticaja na životnu sredinu (Arroyo & Siebe, 2007). Ipak, ispitivanje „sudbine“ teških metala i metaloida tokom dužeg vremenskog intervala moguće je analiziranjem otpadnog rudnog materijala različite starosti, a koji čini materijal sličnog porekla. I u ovom modelu postoje nedostaci koji se tiču heterogenosti samih prirodnih sistema, a koja se povećava dejstvom čovekove aktivnosti (Eppes & Harrison, 1999; Wilcke et al., 2003).

Koji će se teški metali i metaloidi naći u rastvoru pre svega zavisi od toga koji primarni sulfidi se raspadaju, jer su oni nosioci ne samo glavnih metala iz hemijskog sastava, već i mikroelemenata koji se njihovim raspadanjem takođe oslobađaju.

2.5.1 Toksični elementi

Bowen (1979) je dao niz od deset elemenata čije povećane koncentracije (od 5 do 1000 puta u odnosu na srednji sadržaj datog elementa u Zemljinoj kori - klark koncentracije³) predstavljaju veliku opasnost za funkcionisanje prirodnih procesa u biosferi. To su elementi: Pb, Zn, Cd, Hg, Ag, Au, Cr, Cu, Sb i Tl.

Termin „mikroelementi“ ili „elementi u tragovima“ (eng. *trace elements*) u geochemiji označava elemente u sastavu stena čije su koncentracije manje od 0,1 % (1000 ppm; 1000 mg/kg), dok u analitičkoj hemiji isti termin važi za elemente čiji je prosečan sadržaj manji od 100 ppm. Ako je njihova koncentracija u zemljištu takva da može ugroziti funkcionisanje biohemijskih i bioloških procesa ovi elementi se smatraju zagađivačima (polutantima).

U zavisnosti od hemijskih karakteristika elemenata izvedeni su i termini „metali u tragovima“ ili „teški metali“. Iako se ovi termini koriste kao sinonimi oni nemaju isto značenje, jer su definisani na osnovu različitih kriterijuma. Teški metali zapravo predstavljaju metale čija je gustina veća od 6 g/cm³ (na primer: Fe, Cu, Pb, Zn, Sn, Ni, Co, Mo, W, Hg, Cd, In, Tl i drugi) (Thornton, 1995; Lottermoser, 2010). Pored toga, ovi elementi su nerazgrađivi, odnosno ne podležu termičkoj ni mikrobiološkoj razgradnji, zbog čega su veoma opasni. Jednom kada teški metali dospeju u zemljište, oni tu ostaju dugo, uz potencijal ulaska u lanac ishrane putem apsorpcije biljkama (Mihailović, 2015).

Termin „toksični elementi“ uveden je da bi se istaklo prisustvo određenih elemenata iz grupe metala i metaloida u životnoj sredini u koncentracijama u kojima su opasni po zdravlje čoveka (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). U grupu toksičnih elemenata, pored već pomenutih teških metala, spadaju i elementi: Be, As, Sb i Se (Mihailović, 2015). Iako je selen, kao i cink i bakar, u niskim koncentracijama esencijalan element za više organizme, pri visokim koncentracijama ovi elementi postaju toksični (Mihailović, 2015). Međutim, sami podaci o ukupnom sadržaju nekog metala ili metaloida, na primer u zemljištu, nisu dovoljni kako bi se definisala njihova toksičnost.

Ispitivanje toksičnosti elemenata koji su prisutni u životnoj sredini nekog područja zahteva širi, multidisciplinarni pristup problemu, odnosno zahteva ispitivanje mobilnosti samog elementa, zatim ispitivanje kapaciteta sorpcije prisutnih biljaka za dati element, dostupnosti elementa u lancu ishrane i drugih faktora (Agnieszka, 2014). S obzirom na to da ispitivanje biodostupnosti toksičnih elemenata nije bio cilj ove disertacije, za elemente iz grupe teških metala i toksične elemente u daljem tekstu biće korišćen termin **potencijalno toksični elementi**.

2.5.2 Stepen zagađenosti zemljišta i voda

Funkcionisanje složenih prirodnih procesa koji se neprestano odvijaju u životnoj sredini može biti ugroženo prisustvom organskih i neorganskih zagađivača. Neorganski zagađivači predstavljaju supstance mineralnog porekla koje sadrže potencijalno toksične elemente, a koji najčešće dospevaju u životnu sredinu različitim antropogenim aktivnostima (Masindi & Muedi, 2018). Podaci o stepenu zagađenosti životne sredine, na primer zagađenosti voda i zemljišta neke oblasti, dobijaju se na osnovu procena koje pre svega podrazumevaju analiziranje njihovog hemijskog sastava, a zatim

³ klark koncentracije - koncentracija elementa u mineralu ili steni prema njegovoj zastupljenosti u kontinentalnoj kori.

upoređivanje dobijenih podataka koncentracija toksičnih elemenata sa važećim referentnim vrednostima propisanim u svakoj državi (Agnieszka, 2014).

U Republici Srbiji, maksimalne dozvoljene koncentracije teških metala i metaloida u zemljištu i vodi propisane su Pravilnikom o opasnim materijama u vodama (Službeni glasnik SRS, br. 31/82) i Pravilnikom o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama njihovog ispitivanja (Službeni glasnik RS, br. 23/94) (tabela 2.4). Prema ovim pravilnicima pod opasnim materijama podrazumevaju se elementi: kadmijum, olovo, živa, arsen, hrom, nikl i fluor, dok se bakar, cink i bor smatraju štetnim elementima.

Najčešći potencijalno toksični elementi koji se u različitim koncentracijama mogu akumulirati u zemljištu i u vodi degradirajući čitav ekosistem su: Pb, Zn, Cd, Hg, Ni, Cu, Cr i As (Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Masindi & Muedi, 2018). Negativan uticaj ovih elemenata na životnu sredinu u rudarskim oblastima povezan je sa njihovim prenošenjem u lanac ishrane, iz voda u zemljišta i obrnuto, preko biljaka do životinja i čoveka. Jasno je da su u neposrednoj blizini lokaliteta gde se vrše eksploatacija rude, prerada rude i odlaganje rudarskog otpada, zemljišta kontaminirana i da sadrže dva do tri puta više koncentracije ovih elemenata u odnosu na okolna zemljišta datog područja (Lottermoser, 2010). Takođe, otpadni rudni materijal koji je izložen atmosferskim uslovima dovodi do stvaranja kisele rudničke drenaže kojom potencijalno toksični elementi migriraju u sisteme podzemnih i površinskih voda (Mulligan et al., 2001; Elizalde-Gonzalez et al., 2001; Jang et al., 2005).

Tabela 2.4. Maksimalne dozvoljene koncentracije (MDK) opasnih i štetnih materija u zemljištu, vodi za navodnjavanje i vodi za piće (Službeni glasnik RS, br. 31/82, Službeni glasnik RS, br. 23/94).

Element	MDK u zemljištu (mg/kg)	MDK u vodi za navodnjavanje (mg/l)	MDK u vodi za piće (mg/l)
Kadmijum	3	0,01	0,005
Olovo	100	0,1	0,05 (0,01*)
Živa	2	0,001	0,001
Arsen	25	0,05	0,05 (0,01*)
Hrom	100	0,5	0,1
Nikl	50	0,1	0,05
Fluor	300	1,5	1,0
Bakar	100	0,1	0,1
Cink	300	1,0	0,2
Bor	50	1,0	0,3

*vrednost propisana od strane Svetske zdravstvene organizacije (WHO - Guidelines for drinking-water quality, 2008).

U tekstu koji sledi prikazane su osnovne karakteristike elemenata iz grupe teških metala, odnosno elemenata koji predstavljaju najčešće potencijalno toksične elemente u životnoj sredini (Pb, Cr, Ni, As, Zn, Cd, Cu i Hg). Za svaki element date su srednje vrednosti prirodnih koncentracija u nezagađenim zemljištima sveta, dok su za arsen prikazane i vrednosti koncentracija u nezagađenim i zagađenim zemljištima Republike Srbije.

Olovo u Zemljinoj kori izgrađuje veliki broj minerala od kojih su najznačajniji minerali iz grupe sulfida (galenit - PbS), sulfata (anglezit PbSO₄) i karbonata (ceruzit – PbCO₃). Olovo koje ulazi u sastav zemljišta takođe može biti u vidu sulfida, oksida, sulfata, karbonata, ali i drugih kompleksnih

jedinjenja različite stabilnosti (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Prirodni sadržaj olova u zemljištu nasleđuje se od matične stene i predstavlja pozadinsku, fonsku koncentraciju⁴ (eng. *background*). U površinskim slojevima različitih tipova zemljišta, na globalnom nivou, fonska koncentracija iznosi od 10 do 67 ppm (srednja vrednost - 32 ppm). Sa relativno niskim izmerenim koncentracijama u prirodnim rastvorima zemljišta olovo je u poređenju sa ostalim teškim metalima najmanje mobilno, odnosno njegove faze su teškorastvorne (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Hrom je u Zemljinoj kori prisutan u vidu sopstvenog minerala hromita (FeCr_2O_4), a pojavljuje se i u drugim mineralima spinelske grupe kada zbog sličnog radijusa i geochemijskih karakteristika zamenjuje Fe ili Al (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Hrom je obilan u bazičnim i ultrabazičnim magmatskim stenama dok je manje obilan u sedimentnim i kiselim magmatskim stenama. U uslovima površinskog raspadanja hromit kao veoma otporan mineral ostaje u rezidualnom materijalu, dok u izrazito oksidacionim uslovima gradi hromatni jon koji lako biva sorbovan glinama ili oksidima/hidroksidima (Navrot & Singer, 1976; Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Hrom se javlja u prirodi u više oksidacionih stanja (od Cr^{2+} do Cr^{6+}), od kojih su dominantni trovalentni i šestovalentni joni, a može da gradi i katjonske i anjonske komplekse $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, CrO_4^{2-} , CrO_3^{3-} . Najčešće je u životnoj sredini prisutan najstabilniji trovalentni jon. S obzirom da je Cr^{3+} u jako kiseljoj sredini slabo rastvoran odnosno slabo mobilan jon, a u slabo kiseljoj sredini potpuno istaložen, on je stabilan u zemljištu. S druge strane, šestovalentni jon je nestabilan u zemljištu. On je lakorastvoran u kiselim i u baznim zemljištima zbog čega je dostupniji biljkama i životinjama. Kao jako oksidaciono sredstvo smatra se veoma toksičnim (McGrath, 1995). Koncentracije hroma u zemljištima zavise od matične stene na kojoj je zemljište formirano. Zemljište formirano na serpentinitima može sadržati visoke koncentracije Cr koje mogu biti i do 0,4%. Prema Kabata-Pendias & Pendias, (1984) za površinske slojeve različitih zemljišta u svetu izračunata je srednja vrednost koncentracije hroma koja iznosi 54 ppm, a koja se može smatrati fonskom koncentracijom. U slučaju antropogene kontaminacije zemljišta hromom njegova povećana koncentracija prisutna je samo u tankom površinskom sloju zemljišta, u zoni korena biljaka (Bogdanović, 2007a).

Nikl je u prirodi prisutan u više sopstvenih minerala iz grupe sulfida (milerit, NiS), antimonida (brajhauptit, NiSb) i arsenida (nikolit, NiAs), a takođe ga ima i u feromagnezijskim mineralima kada zamenjuje gvožđe. Nikl se može javiti i u asocijaciji sa silikatima, karbonatima ili fosfatima (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Najveće koncentracije nikla javljaju se u ultrabazičnim stenama (do 2000 ppm) dok su u granitima koncentracije niske, od 5 ppm do 15 ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). U uslovima površinskog raspadanja stena nikl lako odlazi u životnu sredinu, kada najčešće biva istaložen zajedno sa Fe i Mn oksidima. U kojim će koncentracijama nikl biti prisutan u zemljištu zavisice od sastava stene na kojoj je zemljište formirano (Bogdanović, 2007b). S druge strane, povećane koncentracije nikla u površinskom sloju zemljišta najčešće ukazuju na antropogeni izvor kontaminacije (industrijska aktivnost). Prema Kabata-Pendias & Pendias (1984) opseg koncentracija nikla u različitim tipovima zemljišta u svetu je širok i kreće se od 0,2 ppm do 450 ppm, odnosno izračunata srednja vrednost koja se može smatrati fonskom koncentracijom je 22 ppm. U vodenim rastvorima Ni^{2+} je relativno stabilan i može migrirati na velikim rastojanjima.

Arsen se u Zemljinoj kori pojavljuje u više od 200 minerala, među kojima se kao glavni mineralni nosioci arsena izdvajaju: realgar (As_2S_3), auripigment (As_2S_3) i arsenopirit (FeAsS). Pored neorganskih jedinjenja (arsenata – jedinjenja trovalentnog arsena i arsenita – jedinjenja petovalentnog arsena) ovaj metaloid može da gradi i organska jedinjenja (monometilarsenska kiselina i dimetilarsenska kiselina). Organski oblici arsena mogu nastati dejstvom mikroorganizama na neorganske arsenske vrste (Yun et al., 2018). Trovalentni arsen je 25–60 puta toksičniji i pokretljiviji od petovalentnog arsena u zemljištu i podzemnim vodama (Hsu et al., 2008), a

⁴ Fonska koncentracija je definisana kao prosečna koncentracija supstance geološkog i pedogenog porekla u ispitivanom zemljištu (SRPS ISO 11074-1:2001).

organska jedinjenja arsena su generalno manje toksična od njegovih neorganskih jedinjenja (Bissen & Frimmel, 2003). Iako su minerali i jedinjenja arsena uglavnom rastvorni, njegova migracija i biodostupnost su ograničene fizičko-hemijskim parametarima (pH, sadržaj vlage, redoks potencijal) i adsorpcijom koju vrše gline, Fe-oksidi/hidroksidi (uglavnom getit), Mn- i Al-oksidi i organska materija (Lee et al., 2015). Arsen je poznat kao dobar indikator u geohemijskoj prospekciiji jer je povezan sa ležištima mnogih metala (Cu, Zn, Pb, Fe, Sb) (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Tercijarne magmatske stene na području Republike Srbije sadrže 3,1 ppm arsena, dok je koncentracija arsena u zemljištu veća i iznosi 10 ppm (Dangić & Dangić, 2007). Povećane koncentracije arsena zabeležene su u rudarskim oblastima, na jalovištima i raskrivkama (500-5000 ppm), kao i u kiselim rudničkim drenažama (2-25 mg/l) (Dangić & Dangić, 2007). U metalogenetskim provincijama centralne Srbije (Šumadija) zabeleženo je široko variranje koncentracije As u zemljištima u zavisnosti od pedogeohemijskih procesa, sa vrednostima između 5,3 ppm i 87 ppm, i evidentnim porastom u zemljištu u neposrednoj okolini sulfidnih mineralizacija (Dangić & Dangić, 2007).

Cink se u Zemljinoj kori pretežno javlja u vidu minerala sfalerita (Zn,Fe)S, mada može biti prisutan i u silikatima kada zamenjuje Mg^{2+} . Rastvaranje faza koje sadrže cink u uslovima površinskog raspadanja dovodi do oslobađanja cinka u vidu mobilnih dvovalentnih jona (Zn^{2+}), naročito u kiselim sredinama. Smatra se da je Zn^{2+} najmobilniji jon, mada postoje i druge vrste veoma mobilnih jona cinka koji su prisutni u zemljištu. U različitim zemljama sveta srednji sadržaj Zn u iznosi od 17 do 125 ppm, što se uzima kao fonska koncentracija sadržaja cinka (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Kadmijum retko gradi svoje minerale (grinokit – CdS). U geohemijskom smislu, kadmijum se u Zemljinoj kori nalazi u asocijaciji sa cinkom, s tim da je njegov afinitet prema sumporu veći od afiniteta cinka, a osim toga pokazuje i veću mobilnost. Osnovni faktor koji određuje prisustvo Cd i njegov sadržaj u zemljištu jeste hemijski sastav matične stene. U površinskim slojevima različitih tipova zemljišta u svetu izmeren je sadržaj kadmijuma koji iznosi između 0,06 ppm i 1,1 ppm. Kao normalni nivo koncentracije kadmijuma uzima se prosečna vrednost od 0,53 ppm, na osnovu čega se sve vrednosti koje prelaze ovu granicu notiraju kao mogući antropogeni doprinos ovog metala u površinskom sloju zemljišta (eng. *topsoil*) (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Kadmijum se, ukoliko je prisutan u povećanim koncentracijama, smatra najozbiljnijim zagađivačem i najotrovnijim metalom po zdravlje čoveka (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Bakar u prirodi gradi više vrsta minerala, od kojih su najzastupljeniji prosti i složeni sulfidi (kovelin – CuS, halkozin Cu_2S , halkopirit $CuFeS_2$ i drugi). U uslovima površinskog raspadanja, posebno u kiseloj sredini, ovi minerali se lako rastvaraju i oslobađaju bakar. U površinskim procesima bakar je među mobilnijim jonima teških metala, dok je u zemljištima prilično nepokretan i prilagodljiv jon, jer ima sposobnost vezivanja za mineralne i organske faze zemljišta kao i taloženja u vidu karbonata ili hidroksida (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Mineralne faze različitih tipova zemljišta, kao što su Fe i Mn oksidi, amorfni Fe i Al hidroksidi i minerali glina adsorbuju znatne količine bakra, zbog čega je on obilan metal u zemljištima. Prema Kabata-Pendias & Pendias (1984) srednje vrednosti sadržaja bakra u različitim zemljištima sveta, koje se smatraju fonskim vrednostima, variraju od 13 do 24 ppm, sa maksimalno izmerenim koncentracijama koje ne prelaze 140 ppm. Generalno, kod distribucije bakra u zemljišnim profilima izdvaja se površinski sloj sa bogatijim sadržajem bakra u odnosu na dublje slojeve. Ovo je pre svega direktna posledica bioakumulacije metala, a zatim i uticaja aktivnog antropogenog izvora. U neposrednoj blizini industrijskog ili agrikulturnog izvora ovog metala, zemljišta su zagađena ekstremno visokim sadržajem bakra koji iznosi do oko 3500 ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Živa se u Zemljinoj kori javlja kao samorodan element u tečnom agregatnom stanju, ili u čvrstom stanju kada ulazi u sastav najčešće sulfidnih minerala (HgS – cinabarit). Sadržaj žive u nekontaminiranim zemljištima je litogenetskog porekla, nasleđen od matične stene, mada postoje i izvori otrovnih isparenja žive kao što je termalna aktivnost Zemlje koja ne može biti kontrolisana i sprečena. Fenska koncentracija žive u zemljištu ne može se lako odrediti zbog velike varijabilnosti sadržaja. Ipak, podaci prikupljeni za različite tipove zemljišta na svetskom nivou pokazuju da maksimalna koncentracija Hg ne prelazi 400 ppb (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

2.5.3 Remedijacija

Već je pomenuto da kontaminacija zemljišta i voda toksičnim elementima stvara potencijalno ozbiljne ekološke probleme za ljude, biljni i životinjski svet. Stoga, da bi se sprečilo širenje zagađenja, neophodno je tretirati izvor kontaminacije pre nego što ovi elementi migriraju u zemljište i vodeni sistem, odnosno pristupiti remedijaciji. Remedijacija podrazumeva postupke kojima se smanjuje i/ili sprečava širenje zagađenja prodiranjem rastvora koji sadrže potencijalno toksične elemente, kroz zemljište do podzemnih voda i ulazak ovih elemenata u lanac ishrane. U zavisnosti od vrste prisutnih elemenata, prirode terena i drugih faktora razlikuju se i postupci remedijacije. Postoje brojni tehnološki postupci za smanjenje koncentracije potencijalno toksičnih elemenata. Neki od postupaka podrazumevaju: „pranje“ tla, hemijske tretmane, mehaničku i pirometaluršku separaciju, biohemijske procese, fitoremedijaciju i druge (Mulligan et al., 2001; Jang et al., 2005).

U daljem tekstu biće opisan samo postupak pranja tla, s obzirom da je to najčešće primenjivan tip remedijacije. Sama primena ove metode detaljnije je opisana na primeru kontaminiranih zemljišta arsenom, kao jednog od najopasnijih elemenata po zdravlje ljudi. Pored toga, zbog rasprostranjene kontaminacije voda za piće i podzemnih voda arsenom širom sveta (Mohan & Pittman, 2007) razmotrena je problematika odabira najefikasnijih metoda remedijacije kada je u pitanju ovaj element.

Pranje tla, kao jedna od metoda remedijacije, je postupak koji podrazumeva tretiranje kontaminiranih zemljišta različitim hemijskim sredstvima što dovodi do fizičko-hemijske ekstrakcije teških metala ili metaloida adsorbovanih u zemljištu. Zbog brze kinetike, operativne lakoće i ekonomske efikasnosti može se primeniti na velike kontaminirane površine (USEPA, 2001). U okviru ovih metoda na odlagalištima ili zemljištima, za ekstrakciju toksičnih elemenata mogu se koristiti različite vrste ekstrakata: neorganske soli (kalijum fosfat – K_3PO_4 , kalijum hlorid - KCl, kalijum nitrat – KNO_3 , kalijum sulfat - K_2SO_4 ili natrijum perhlorat – $NaClO_4$) (Alam et al., 2001), neorganske kiseline (sumporna – H_2SO_4 , azotna – HNO_3 , fosforna – H_3PO_4 , hlorovodonična - HCl) (Tokunaga & Hakuta, 2002), organske kiseline (limunska – $C_6H_8O_7$ ili sirćetna – CH_3COOH) (USEPA, 2002) i alkalna sredstva (npr. natrijum hidroksid - NaOH) (Legiec et al., 1997; Jackson & Miller, 2000).

Kod arsenom kontaminiranih zemljišta, primenom različitih vrsta soli Alam et al. (2001) postigli su najuspešnije sanaciju primenom kalijum fosfata, čime je iz zemljišta ekstrahovano više od 40 % arsena u opsegu pH od 6 do 8. S druge strane, primenom različitih kiselina u različitim koncentracijama, najefikasniju ekstrakciju arsena iz zemljišta postigli su Tokunaga & Hakuta (2002) korišćenjem fosforne kiseline u širokom rasponu koncentracija. Međutim, prema (Jang et al., 2005) u uslovima jako kisele sredine ($pH < 2$) selektivno ekstrahovanje arsena neorganskim kiselinama nije efikasno, jer se iz zemljišta usled jonizacije izvlače istovremeno i drugi elementi. Za selektivno ekstrahovanje arsena najefikasnija je upotreba alkalnih agenasa. Ekstrahovanje arsena iz čvrstih materija u tečnu fazu odvija se kroz jonsku izmenu s obzirom da hidroksilni joni imaju veći afinitet od drugih anjonskih grupa (na primer AsO_4^{4-}) (Johnston & Heijnen, 2001).

Za sanaciju arsenom kontaminiranih voda, pored osnovnih metoda koje podrazumevaju oksidaciju, membransku filtraciju, taloženje ili koagulaciju, razvijeni su i drugi tehnološki postupci, među kojima su postupci adsorpcije, jonske izmene, elektrolize, reverzne osmoze, modifikovane filtracije/koagulacije, aktivirane glinice i drugi (Mohan & Pittman, 2007; Jiang et al, 2013). Prema Mohan & Pittman (2007), izbor tehnološkog postupka remedijacije arsenom kontaminiranih voda je složen proces koji je pre svega uslovljen ispitivanjem oksidacionih stanja prisutnog arsena (trovalentni ili petovalentni arsen), a čije stabilnosti zavise od parametara sredine (pH i Eh sredine). Trovalentni arsen (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-}) je stabilan u redukcionoj sredini, u opsegu pH od 0 do 9, dok je šestovalentni arsen (H_3AsO_4 , AsO_4^{3-} , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) stabilan u oksidacionoj sredini, u uslovima pH od ekstremno kisele do ekstremno alkalne. S obzirom da su u prirodi faktori sredine nestabilni, odnos $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ takođe može varirati. U tom smislu, odabrani postupak remedijacije može biti dopunjen nekim dodatnim tretmanom kako bi se postigao što bolji efekat sanacije voda. Na primeru metode sorpcije trovalentnog arsena, koji se nalazi u redukcionoj sredini, neophodno je promeniti pH sredine kontaminirane vode i prevesti sredinu u oksidacionu (Jiang et al, 2013). S druge strane, prema istim autorima, samo prisustvo hidroksida gvožđa ili mangana dovoljno je za imobilizaciju arsena adsorpcijom, čak i u redukcionim uslovima. Takođe, ustanovljeno je da su i različiti gvožđeviti materijali pogodni za adsorpciju As. U poređenju sa jonskom izmenom i metodom elektrolize metod adsorpcije arsena predstavlja efikasniji i isplativiji način za sanaciju vode (Mohan & Pittman, 2007; Cui et al., 2010).

2.6 Sekundarni minerali

Stene i minerali površinskog sloja Zemljine kore trpe manje ili veće izmene u svom sastavu i osobinama pod uticajem klimatskih, bioloških i drugih faktora. Te izmene počinju mehaničkim usitnjavanjem i zamenom pojedinih jona na površini kristalne rešetke minerala, a završavaju se potpunim hemijskim raspadanjem primarnih i obrazovanjem sekundarnih minerala.

Uslovi u kojima dolazi do oksidacionog rastvaranja primarnih minerala su pogodni za formiranje čitavog spektra sekundarnih minerala, a koji se međusobno razlikuju u odnosu na vreme i mesto nastanka. Još jednom treba naglasiti da se pod **sekundarnim mineralima** (eng. *secondary minerals*) podrazumevaju minerali koji su nastali na račun primarnih minerala pod uticajem vode i kiseonika. Oni mogu nastati u uslovima koji vladaju u oksidaciono-cementacionim zonama ležišta, ali mogu nastati i u uslovima obilja kiseonika i vode (površinski uslovi) na odlagalištima. U ovoj doktorskoj disertaciji je za sekundarne minerale nastale na odlagalištima korišćen termin **recentni sekundarni minerali** (eng. *weathering*) pod kojim se podrazumevaju novoformirani sekundarni minerali nastali nakon ljudske delatnosti, izlaganjem primarnih i sekundarnih faza površinskim uslovima (Zdravković et al., 2017).

Recentni sekundarni minerali su karakteristični po specifičnom načinu pojavljivanja u vidu iscvetavanja, kora ili tankih skrama po površini drugih zrna i/ili duž pukotina otpadnog materijala (Harris et al., 2003; Piatak et al., 2004).

Postojanje recentnih sekundarnih minerala pre svega odražava reaktivnost materijala na kome su formirani (Piatak et al, 2004). U tom smislu, očekivano je da su u manjoj ili većoj meri prisutni na veštačkim tvorevinama kakva su odlagališta otpadnog rudnog materijala, s tim da se i faze koje se formiraju na šljacištima, odnosno na šljaci kao antropogenoj tvorevini, takođe mogu svrstati u ovu grupu. Bril et al. (2008) su definisali dve vrste sekundarnih faza na šljaci. Prvoj vrsti sekundarnih minerala odgovaraju faze koje su iskristalisale očvršćavanjem i hlađenjem šljake, dok drugu vrstu sekundarnih minerala čine faze nastale raspadanjem šljake pod dejstvom atmosferskih faktora, što upravo predstavlja opisani recentni tip sekundarnih faza.

U oksidacionoj zoni ležišta Rudnik od sekundarnih minerala prisutni su kovelin (CuS), halkozin (Cu₂S), ceruzit (PbCO₃), smitsonit (ZnCO₃), skrutinit (PbO₂), minijum (Pb₃O₄), monhejmit (smitsonit sa Fe), viljemit (Zn₂SiO₄), hemimorfit (Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O), hidrocinkit Zn₅(CO₃)₂·(OH)₆, limonit (mFe₂O₃·nH₂O), getit (FeO(OH)), lepidokrokit, malahit (Cu₂(CO₃)(OH)₂), kuprit (Cu₂O), opal (SiO₂·nH₂O) i drugi (Tomanec, 2011; Tomanec i Lazić, 2012). S druge strane, osim sekundarnih faza oksidaciono-cementacione zone, determinisanje recentnih sekundarnih faza koje se formiraju u supergenim uslovima na odlagalištima nije bilo obuhvaćeno ranijim istraživanjima vezanim za ovo ležište.

U narednom poglavlju je dat pregled recentnih sekundarnih mineralnih faza koje se javljaju na otpadnom materijalu različitih polimetalnih rudnih ležišta u svetu, uz detaljniji opis različitih vrsta sulfatnih soli kao najšire rasprostranjenih recentnih mineralnih faza uopšte.

2.6.1 Mineraloške karakteristike recentnih sekundarnih faza

Hemijski sastav recentnih faza na odlagalištima različitih polimetalnih ležišta direktno zavisi od hemijskog sastava prisutnih primarnih faza, odnosno minerala koji se raspadaju. U mnogim studijama, u vidu recentnih sekundarnih faza (eng. *weathering minerals*), na odlagalištima je utvrđeno prisustvo minerala iz grupe karbonata, silikata, hidroksida, oksihidroksida, arsenata, sulfoarsenata, oksida, samorodnih elemenata kao i različitih amorfnih faza (Langmuir et al, 2006; Marescotti et al., 2010; Vriens et al., 2019).

Generalno, u vidu recentnih sekundarnih faza pojavljuju se minerali/mineraloidi: malahit, azurit (Cu₃(CO₃)₂(OH)₂), hidrocinkit (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆), hemimorfit, hrizokola (Cu_{2-x}Al_x(H_{2-x}Si₂O₅)(OH)₄·nH₂O), getit, ferihidrit (Fe₂O₃·0,5H₂O), limonit, skorodit (FeAsO₄·2H₂O), kuprit, hematit (α-Fe₂O₃) i drugi. Međutim, najčešće i najšire rasprostranjene recentne sekundarne faze su sulfatne soli. U tabeli 2.5 i daljem tekstu prikazane su asocijacije sekundarnih sulfatnih minerala različitog stepena hidratacije koje se pojavljuju na rudnim odlagalištima različitih sulfidnih ležišta u svetu.

2.6.1.1 Alunitska grupa minerala

Alunitska grupa sadrži više od 50 predstavnika, zbog čega se naziva i supergrupom, a obuhvata složene serije čvrstih rastvora koje imaju sposobnost ugradnje teških metala, metaloida i radioaktivnih elemenata u svoju rešetku (Maubec et al., 2012). Minerali iz ove grupe imaju opštu hemijsku formulu AB₃(XO₄)₂(OH)₆, gde se u položaju A nalaze katjoni poput K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Ag²⁺, U⁴⁺, REE³⁺, NH₄⁺ sa koordinacionim brojem 9 ili većim. Položaj B zauzimaju katjoni Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ u oktaedarskoj koordinaciji, dok je položaj X pretežno okupiran arsenom, fosforom i sumporom u tetraedarskoj koordinaciji (Dill, 2001). Minerali alunitske supergrupe kristališu romboedarski sa prostornom grupom R3m, pri čemu je zabeležen manji broj odstupanja (Jambor, 1999). S obzirom na to da su minerali alunitske supergrupe stabilni u širokom opsegu fizičko-hemijskih uslova (Eh, pH, temperature), njihovo prisustvo je zabeleženo u mnogim geološkim sredinama uključujući magmatsko-hidrotermalni, metamorfni i sedimentni sistem (Stoffregen & Alpers, 1987) odnosno, oni nastaju kako hipogenim tako i supergenim procesima. Alunit, jarozit i beaverit su najzastupljeniji predstavnici ove grupe.

Pojave alunita su u našoj zemlji zabeležene su u ležištima bakra Borske metalogenetske zone (Pačevski et al., 2014) i u Pb-Zn-Au ležištu Lece, a u Bosni, na području Srebrenice u limonitskim masama oksidacione zone Pb-Zn ležišta.

Tabela 2.5. Mineralne grupe recentnih sulfatnih soli

Grupa	Mineral	Hemijska formula
Alunitska grupa	Alunit	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Jarozit	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Natrojarozit	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Hidronijumjarozit	$(H_3O)Fe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Plumbojarozit	$Pb_{0,5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Beaverit-(Cu)	$Pb(Fe_2Cu)(SO_4)_2(OH)_6$
	Beaverit-(Zn)	$Pb(Fe_2Zn)(SO_4)_2(OH)_6$
	Osarizavait	$Pb(Al_2Cu)(SO_4)_2(OH)_6$
Melanteritska grupa	Melanterit	$Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$
	Cinkmelanterit	$(Zn,Cu,Fe)SO_4 \cdot 7H_2O$
Heksahidritska grupa	Bjančit	$(Zn,Fe)SO_4 \cdot 6H_2O$
	Feroheksahidrit	$FeSO_4 \cdot 6H_2O$
Rozenitska grupa	Rozenit	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
	Bojleit	$(Zn,Mg)SO_4 \cdot 4H_2O$
Kopiapitska grupa	Kopiapit	$Fe^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$
	Kuprokopiapit	$CuFe_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$

Jarozit je hidratizirani sulfat kalijuma i gvožđa, teorijskog hemijskog sastava 9,40 % K_2O , 47,83 % Fe_2O_3 , 10,79 % H_2O i 31,97 % SO_3 ⁵. On je najzastupljeniji član alunitske supergrupe u prirodi. Retko se pojavljuje u obliku kristala, već je njegovo pojavljivanje najčešće u vidu skrama i prevlaka od ćilibar-žute do braon-crvene boje. Nastaje u uslovima površinskog raspadanja, oksidacijom gvožđevitih sulfida. Delovanje bakterija tipa *Acidithiobacillus ferrooxidans* takođe dovodi do stvaranja ovog teško rastvornog minerala (Nowaczyk et al., 1999). Pojava jarozita ukazuje na postojanje kisele rudničke drenaže, kao i kiselih zemljišta u životnoj sredini. Jarozit takođe može nastati i kao nusprodukt topljenja i prerade rude cinka, kada uglavnom sadrži gvožđe, cink, sumpor, kalcijum, olovo, hrom, kadmijum i aluminijum, te predstavlja glavni izvor zagađenja sredine (Pappu et al, 2005). U uslovima površinskog raspadanja naročito su prisutni jarozit i natrojarozit koji nastaju daljom transformacijom alunita i natroalunita, što dovodi do delimičnog zadržavanja aluminijuma. Količina aluminijuma je veća u jarozitu koji nastaje ovim procesom, a manja ako je nastao direktnim oksidacionim rastvaranjem pirita (Scott, 1990).

U oksidacionoj zoni Pb-Zn rudnika Srebrenica gde se oksidacijom sulfida na jalovištima i starim rudištima obrazuju fero-sulfatne vode koje oksidišu u limonitske mase pored ferihidrita sporadično se pojavljuje jarozit kao nosilac gvožđa i kalijuma. U ovakvim uslovima jarozit može biti i nosilac olova (kada se naziva plumbojarozit), a može sadržati i arsen ili druge mikroelemente (Dangić i Dangić, 1996).

Beaverit je hidratizirani sulfat olova, bakra i gvožđa sa teorijskim hemijskim sastavom: 33,71 % PbO , 18,09 % Fe_2O_3 , 12,01 % CuO , 24,18 % SO_3 , 8,16 % H_2O i 3,85 % Al_2O_3 ⁶. Pripada alunitskoj supergrupi minerala. Kao sekundarni mineral obično se javlja u oksidacionoj zoni različitih Pb-Cu

⁵ <http://webmineral.com/data/Jarosite.shtml> - pristupljeno 13.08.2018.

⁶ <http://webmineral.com/data/Beaverite.shtml> - pristupljeno 13.08.2018.

ležišta. Kristališe heksagonalno, u prostornoj grupi 32/m. Pojavljuje se najčešće u vidu heksagonalnih pločastih kristala debljine do 0,5 mm kao i u obliku sitnozrnih i zemljastih agregata ili finih skrama. Boja mu varira od svetložute preko oker-žute do svetlobraon.

2.6.1.2 Kopiajitska grupa minerala

Kopiajitska grupa minerala je kompleksna grupa od sedam članova koja predstavlja jednu od najzastupljenijih Fe-sulfatnih grupa (Jambor et al., 2000; Jamieson et al., 2005). Minerali ove grupe imaju opštu hemijsku formulu $AR^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot nH_2O$, gde se u položaju A nalaze katjoni: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} ili Fe^{3+} , u položaju R je uglavnom Fe^{3+} koje može biti zamenjeno aluminijumom, dok je broj molekula vode (n) u opsegu od 18 do 20, ali najčešće 20 (Jamieson et al., 2005). Metal(II)gvožđe(III) sulfati kopiajitske grupe su generalno prisutni u oksidacionoj zoni sulfidnih ležišta kao i na rudnim odlagalištima (Jambor et al., 2000). Minerali ove grupe često se javljaju u asocijaciji sa drugim fero-sulfatima kao što su na primer melanterit i/ili somolnokit - $Fe^{2+}SO_4 \cdot H_2O$, dvovalentno-trovalentnim gvožđe sulfatima, feri-sulfatima kao i Fe-oksihidroksidima (Jamieson et al., 2005). Kristališu u okviru triklinične sisteme i osim u obliku pločastih kristala žute do narandžaste boje, mogu se pojaviti i u vidu skrama i iscvetavanja. Skrame se najčešće sreću na rudnim odlagalištima i to na površini sulfidnih zrna, zaštićenim od dejstva atmosferskih padavina, dok su sulfatne soli koje se pojavljuju u vidu iscvetavanja vezane za rudničku kiselu drenažu (Nordstrom & Alpers, 1999). Razlikovanje minerala kopiajitske grupe moguće je jedino metodom rendgenske difrakcione analize.

Kopiajipit je fero-feri sulfat, najčešći član kopiajitske grupe minerala sa teorijskim hemijskim sastavom 5,75 % FeO, 25,55 % Fe_2O_3 , 30,27 % H_2O i 38,43 % SO_3 ⁷. Tipičan je sekundarni mineral koji nastaje u uslovima površinskog raspadanja Fe sulfida. Kao i ostali članovi kopiajitske grupe, kristališe triklinično. Retko se pojavljuje u vidu kristala koji mogu biti narandžaste boje, dok sitnozrni i masivni agregati mogu biti zelenkasto-žute do svetložute boje, slično samorodnom sumporu.

2.6.1.3 Melanteritska grupa minerala

Melanteritska grupa minerala obuhvata šest članova heptahidratiranih metal(II) sulfata sa opštom formulom $M(SO_4) \cdot 7H_2O$, gde je M = Mg, Fe, Mn, Co, Cu, Zn. Minerali melanteritske grupe koji se formiraju na rudnim odlagalištima najčešće sadrže značajne količine bakra i cinka (Jambor et al. 2000).

Melanterit, po kome ova grupa nosi naziv, je sekundarni mineral teorijskog hemijskog sastava 25,84 % FeO, 45,36 % H_2O i 28,80 % SO_3 ⁸. Nastaje oksidacionim razlaganjem pirita ili drugih sulfida gvožđa u uslovima površinskog raspadanja. Kristališe monoklinično, može biti bezbojan do beo ili zelen, a ukoliko sadrži povećane količine bakra boja mu postaje plavo-zelena. Često je prisutan i kao sekundarni produkt u uslovima povećane vlage na zidovima i tavanicama rudnika. Prisustvo melanterita ukazuje na moguće prisustvo sumporne kiseline. Gubitkom vode, odnosno dehidratacijom, melanterit koji sadrži bakar može preći u siderotil - Fe-sulfid sa pet molekula vode, član halkantitske grupe, dok u istim uslovima melanterit bez sadržaja bakra može preći u rozenit - Fe-sulfid sa četiri molekula vode (Hammarstrom et al, 2004).

⁷ <http://webmineral.com/data/Copiapite.shtml> - pristupljeno 13.08.2018.

⁸ <http://www.webmineral.com/data/Melanterite.shtml> - pristupljeno 13.08.2018.

2.6.1.4 Rozenitska grupa minerala

Rozenitska grupa minerala obuhvata izomorfnu seriju od šest članova koji su po sastavu tetrahidratirani sulfati opšte formule $\text{MSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gde je $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$. Minerali u okviru rozenitske grupe kristališu monoklinočno. Kao i mnogi sulfati metala, i minerali rozenitske grupe prisutni su u oksidacionim zonama polimetaličnih ležišta. Osim direktnom evaporacijom iz veoma kiselih sulfatnih rastvora nastalih oksidacijom pirita (Buckby et al., 2003), minerali rozenitske grupe mogu biti proizvod postupne dehidracije postojećih hepta- i heksa-hidratiranih sulfata (Zidarov & Petrov, 2010).

Rozenit je čest sekundarni mineral teorijskog hemijskog sastava 32.08 % FeO, 32.17 % H_2O i 35.75 % SO_3 ⁹. Najčešće je beo do bezbojan, a može biti i bledozelen. Rozenit nastaje alteracijom gvožđevitih sulfida (pirita, pirotina, markasita), odnosno dehidracijom njihovog alteracionog produkta melanterita na temperaturama do 21°C uz relativnu vlažnost vazduha od 59 %. Pojavljuje se u obliku loptastih konkrecija i nodula kao i u vidu finog praškastog iscvetavanja, najčešće po površini melanterita¹⁰.

2.6.1.5 Heksahidritska grupa minerala

Heksahidritska grupa minerala predstavlja izomorfnu seriju od šest krajnjih članova opšte hemijske formule $\text{MSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gde je M dvovalentni katjon metala: Mg, Mn, Fe, Co, Ni i Zn. Članovi heksahidritske grupe kristališu monoklinočno.

Heksahidrit je mineral po kome je grupa dobila naziv, a u skladu sa šest molekula vode koje sadrži. Prema teorijskom hemijskom sastavu heksahidrit sadrži 17,64 % MgO, 47,31 % H_2O i 35,05 % SO_3 ¹¹. Retko se pojavljuje u obliku kristala, koji su najčešće igličastog habitusa. Njegovo pojavljivanje je češće u vidu masivnih agregata kao i u obliku fibroznih ili bubrežastih agregata koji mogu biti bezbojni, beli do svetlozeleni. Takođe, heksahidrit se može pojaviti i u vidu skrama po površini drugih minerala¹².

Pored opisanih predstavnika grupa koje su prikazane u tabeli 2.5 postoje i drugi sulfatni minerali koji se mogu javiti kao recentne sekundarne faze, na primer gvožđeviti sulfati (somolnokit - $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, romboklas - $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bakarni sulfati (halkantit - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bonatit - $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, brošantit - $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$), olovni sulfat (PbSO_4), olovno-bakarni sulfat (linarit - $\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$), kao i gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Jedan od najčešćih sulfata iz grupe bakarnih sulfata koji se javlja na odlagalištima je brošantit. Brošantit je hidratirani sulfat bakra sa teorijskim hemijskim sastavom - 70,35 % CuO, 17,70 % SO_3 , 11,95 % H_2O ¹³. Kristališe monoklinočno, a može se pojaviti u obliku debeloprizmatičnih do tankoprizmatičnih kristala, dužine do 5 cm. Osim u obliku kristala, pojavljuje se i u vidu zrnastih i masivnih agregata, druza, kao i u vidu skrama zelene, smaragdnozelene, crno-zelene i svetlozelene boje. Javlja se u asocijaciji sa karbonatima i oksidima bakra, kao i sa linaritom ($\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$), kaledonitom ($\text{Pb}_5\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$), ceruzitom (PbCO_3), atakamitom ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), hrizokolom ($(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$), cijanotrihitom ($\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i oksidima gvožđa¹⁴.

⁹ <http://www.webmineral.com/data/Rozenite.shtml> - pristupljeno 07.08.2018.

¹⁰ <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/rozenite.pdf> - pristupljeno 07.08.2018.

¹¹ <http://www.webmineral.com/data/Hexahydrite.shtml> - pristupljeno 07.08.2018.

¹² <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/hexahydrite.pdf> - pristupljeno 06.08.2018.

¹³ <http://www.webmineral.com/data/Brochantite.shtml> - pristupljeno 06.08.2018.

¹⁴ <http://www.webmineral.com/data/Brochantite.shtml#.W8hz9WgzbDc> - pristupljeno 08.08.2018.

3. Specijalni deo

3.1 Uzorci

Postavljeni ciljevi ove studije, odnosno utvrđivanje mehanizma formiranja recentnih sekundarnih faza na materijalu sa odlagališta, kao i njihov uticaj na životnu sredinu zahtevali su da se sa ispitivanog područja prikupe i ispituju različite vrste materijala.

Sa područja polimetaličnog ležišta Rudnik, u kome postoje različiti izvori zagađenja (eksploatacija rude, odlagališta rudnog materijala, šljake), ali i različiti nosioci zagađenja (zemljište, voda, vazduh) prikupljeno je četiri vrste materijala:

1) uzorci stena sa aktivnih i napuštenih odlagališta, različitog stepena raspadanja sa makroskopski vidljivim recentnim sekundarnim fazama;

2) uzorci zemljišta iz neposredne okoline ispitivanih odlagališta, kao i uzorci zemljišta koja se nalaze na višoj nadmorskoj visini u odnosu na ležište i odlagališta;

3) uzorci voda iz potoka i reka u neposrednoj okolini ispitivanih odlagališta, uzorci voda prikupljeni van područja rudarske aktivnosti, kao i uzorci voda iz rudničkih jama (otpadne vode);

4) uzorci srednjovekovnih šljaka u oblasti reke Jasenice.

U daljem tekstu dat je detaljan opis ispitivanih uzoraka, koordinate lokacija sa kojih su uzorci prikupljeni, kao i način njihovog uzorkovanja.

3.1.1 Uzorci stena sa aktivnih i napuštenih odlagališta

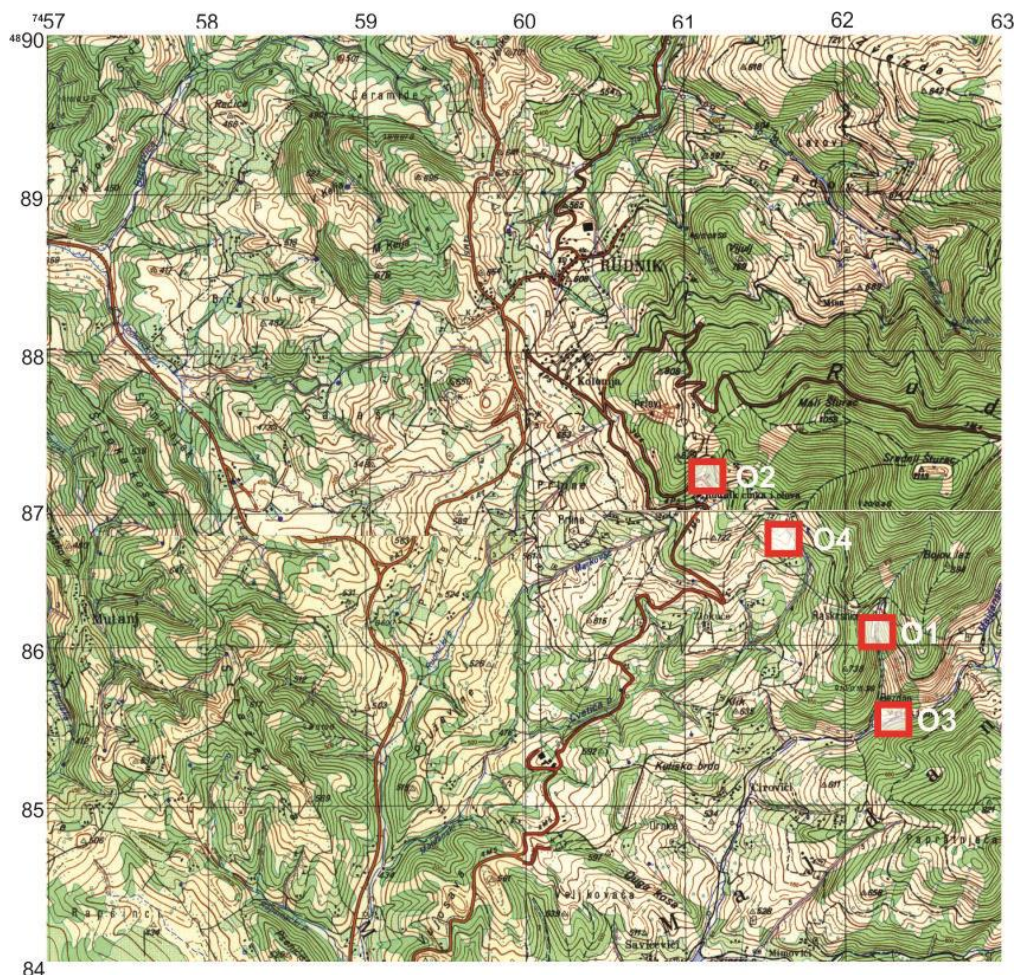
Ukupno 70 uzoraka otpadnog rudnog materijala, odnosno slabo mineralizovanih stena iz raskrivke prikupljeno je sa četiri glavna rudna odlagališta (između 16 i 20 uzoraka sa svakog odlagališta) sa jasno uočljivim produktima površinskog raspadanja. Odlagališta su u ovoj disertaciji označena velikim slovom „O“ i brojevima od 1 do 4.

Prema vremenu poslednjeg odlaganja materijala odlagališta su podeljena na aktivna i napuštena (slika 3.1). Poslednje odlaganje rudnog materijala na prvom aktivnom odlagalištu (O1) bilo je tri meseca pre uzorkovanja, dok je na drugom aktivnom odlagalištu (O2) odlaganje bilo pre deset meseci. Na prvom napuštenom odlagalištu (O3) materijal je odlagan 19 godina pre uzorkovanja, a na drugom (O4) 24 godine pre uzorkovanja.



Slika 3.1. Fotografije odlagališta sa kojih su prikupljeni uzorci otpadnog materijala (aktivna odlagališta O1 i O2 i napuštena odlagališta O3 i O4).

Uzorci stena prikupljeni sa opisanih odlagališta obeleženi su brojem posle oznake odlagališta (na primer: uzorak jedan sa aktivnog odlagališta O1 ima oznaku O1-1) – tabela 3.1. Lokacije odlagališta otpadnog rudnog materijala sa kojih su prikupljeni uzorci prikazani su na slici 3.2, dok su njihove koordinate prikazane u tabeli 3.1. Za određivanje lokacija uzorkovanja korišćen je portabl GPS uređaj marke Garmin, kojim su dobijene Gaus-Krigerove koordinate.

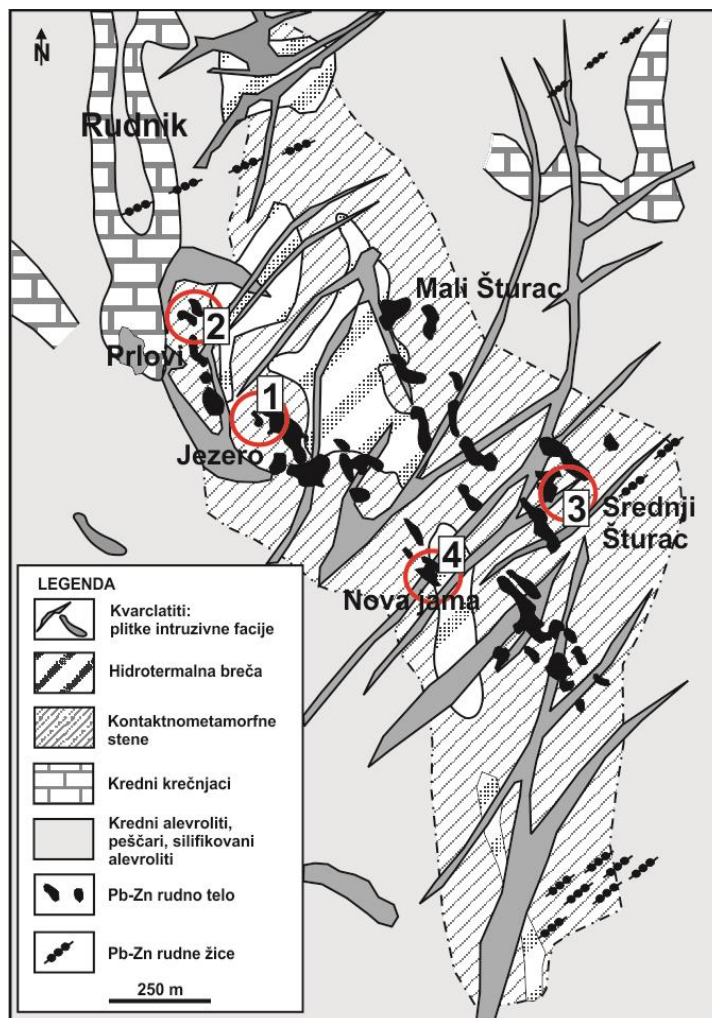


Slika 3.2. Lokacije uzorkovanja otpadnog rudničkog materijala prikazani na topografskoj karti (1:25000) ispitivanog područja.

Tabela 3.1. Koordinate uzorkovanja i oznake uzoraka prikupljenih na odlagalištima O1 do O4

Odlagalište	Oznake uzorka	Koordinate	
O1	O1-1 do O1-17	od 7462119 do 7462305	od 4886010 do 4886250
O2	O2-1 do O2-18	od 7461128 do 7461293	od 4887221 do 4887337
O3	O3-1 do O3-18	od 7462175 do 7462313	od 4885556 do 4885682
O4	O4-1 do O4-17	od 7461691 do 7461799	od 4886852 do 4886921

Materijal koji je uzorkovan na odlagalištima potiče iz različitih rudnih tela (slika 3.3). Tako, materijal koji je deponovan na odlagalište O1 potiče iz rudnog tela Jezero, kod koga su matične stene uglavnom predstavljene slabo mineralizovanim kontaktno-metamornim stenama. Materijal odlagališta O2 je prostorno vezan za oksidacionu zonu otvorenog kopa Prlovi. Otpadni rudnički materijal na napuštenim odlagalištima potiče iz istočnih delova rudnog polja Rudnik. Na odlagalištu O3 deponovan je materijal iz okoline rudnog tela Srednji Šturac, dok je na odlagalištu O4 materijal iz rudnog tela Nova jama.



Slika 3.3. Rudna tela sa kojih potiče materijal deponovan na četiri odlagališta (rudna tela obeležena su brojevima prema broju odlagališta).

3.1.1.1 Selekcija uzoraka za detaljna ispitivanja

Uzorci otpadnog rudničkog materijala sa svih odlagališta (tabela 3.1) su preliminarno pregledani binokularnom lupom da bi se utvrdile njihove sličnosti i razlike u stepenu alterisanosti, morfologiji¹⁵ i boji sekundarnih faza, kao i prisustvu relikata primarnih sulfida.

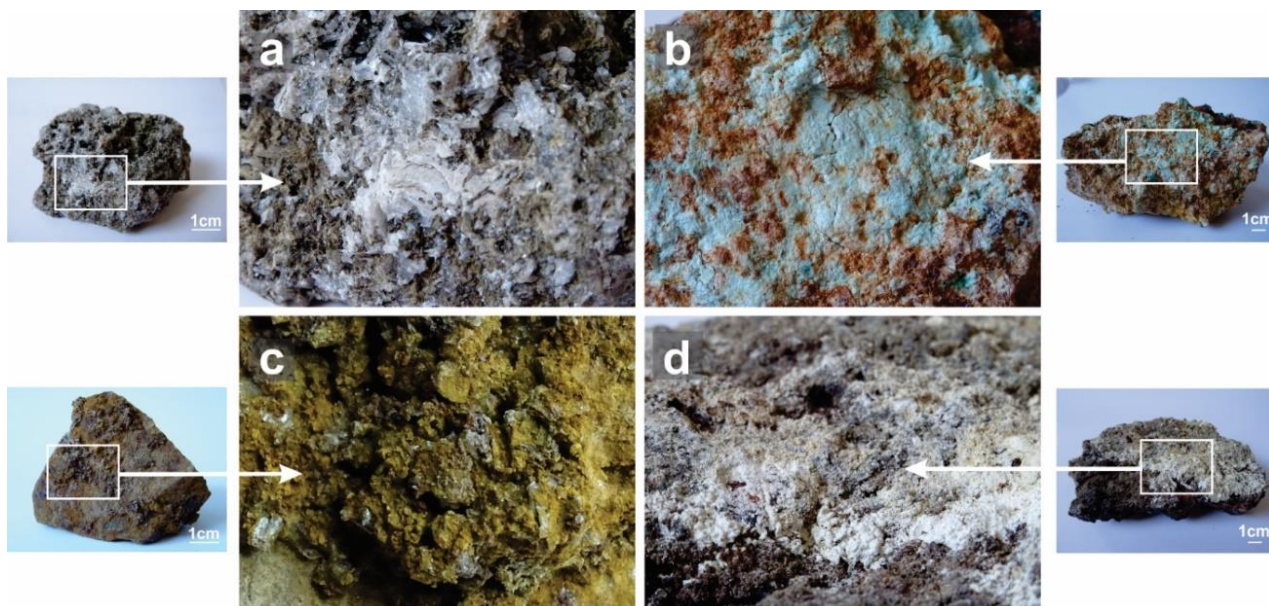
¹⁵ Karakteristika recentnih sekundarnih minerala je njihova specifična forma pojavljivanja u vidu takozvanih iscvetavanja, kora ili tankih skrama po površini otpadnog materijala (Harris et al., 2003). Pod skramama se podrazumevaju tanji slojevi koje čine recentne sekundarne faze, dok kore predstavljaju deblje i tvrđe slojeve recentnih sekundarnih faza.

Na osnovu ovog pregleda, za detaljna ispitivanja izabrano je po pet reprezentativnih uzoraka sa svakog odlagališta čiji je opis prikazan u tabeli 3.2. Ovi uzorci nose oznake odlagališta sa dodatim slovima A, B, C, D i E (na primer: prvi izabrani uzorak sa odlagališta O1 u daljem tekstu ima oznaku **O1-A** – tabela 3.2).

Tabela 3.2. Opis i oznake odabranih uzoraka otpadnog rudničkog materijala

Oznaka	Opis
O1-A	Belo-sive skrame na slabo mineralizovanoj kontaktno-metamorfnoj matičnoj steni
O1-B	Sive skrame na delimično mineralizovanoj kontaktno-metamorfnoj matičnoj steni
O1-C	Bele skrame na slabo mineralizovanoj kontaktno-metamorfnoj matičnoj steni
O1-D	Bele skrame i slabo vezana iscvetavanja na slabo mineralizovanoj kontaktno-metamorfnoj matičnoj steni
O1-E	Sive skrame na slabo mineralizovanoj kontaktno-metamorfnoj matičnoj steni
O2-A	Oker skrame na delimično mineralizovanoj i potpuno alterisanoj matičnoj steni
O2-B	Plavo-zelene skrame na slabo mineralizovanoj i potpuno alterisanoj matičnoj steni
O2-C	Svetloplave skrame na slabo mineralizovanoj i potpuno alterisanoj matičnoj steni
O2-D	Svetlozelene skrame na slabo mineralizovanoj i potpuno alterisanoj matičnoj steni
O2-E	Bele skrame na delimično mineralizovanoj i potpuno alterisanoj matičnoj steni
O3-A	Svetložute skrame na veoma mineralizovanoj hidrotermalno izmenjenoj matičnoj vulkanskoj steni
O3-B	Plavo-zelene skrame na delimično mineralizovanoj kontaktno-metamorfnoj matičnoj steni
O3-C	Žute do mrke skrame na delimično mineralizovanoj hidrotermalno izmenjenoj matičnoj vulkanskoj steni
O3-D	Žute skrame na veoma mineralizovanoj hidrotermalno izmenjenoj matičnoj vulkanskoj steni
O3-E	Svetlozelene skrame na delimično mineralizovanoj hidrotermalno izmenjenoj matičnoj vulkanskoj steni
O4-A	Bele do svetložute kore bez vidljivih ostataka matične stene
O4-B	Oker do mrke kore bez vidljivih ostataka matične stene
O4-C	Mrke kore bez vidljivih ostataka matične stene
O4-D	Oker kore bez vidljivih ostataka matične stene
O4-E	Bele kore bez vidljivih ostataka matične stene

Na slici 3.4 prikazane su skrame i kore na uzorcima sa različitih odlagališta koje se međusobno razlikuju po boji prisutnih recentnih sekundarnih faza.



Slika 3.4. Prikaz skrama i kora na reprezentativnim uzorcima: a) belo-sive skrame na uzorku O1-A, b) plavo-zelene skrame na uzorku O2-B, c) žute do mrke skrame na uzorku O3-C i d) bele do svetložute kore O4-A.

3.1.1.2 Klimatski uslovi i dužina izloženosti uzoraka na odlagalištima

Klimatski faktori određene oblasti se ne mogu zanemariti kada su u pitanju procesi površinskog raspadanja. Variranja temperature i vlažnosti vazduha, smenjivanje kišnih i sušnih perioda kao i dužina udruženog delovanja ovih faktora, naročito u oblastima intenzivne rudarske aktivnosti, mogu značajno uticati na: intenzitet raspadanja sulfidnih minerala, stvaranje kiselih rastvora, obogaćivanje rastvora teškim metalima kao i na evaporaciju, kada se iz zasićenih rastvora talože recentni sekundarni minerali.

Iako je nemoguće pratiti sve klimatske faktore, neophodno je radi tumačenja mehanizma formiranja recentnih sekundarnih faza imati uvid u oscilovanja temperature, kišnih i sušnih perioda, posebno ukoliko se formiranje sekundarnih faza vrši u kratkom vremenskom periodu. U ovoj disertaciji klimatski uslovi su posebno važni kod formiranja recentnih sekundarnih faza na aktivnim odlagalištima, jer je moguće pratiti mesečna ili sezonska variranja mikroklimatskih uslova. S druge strane, uticaj klimatskih faktora na napuštenim odlagalištima može se razmatrati samo kroz višegodišnje prosečne vrednosti temperature i padavina.

Podaci o padavinama su takođe važni, s obzirom da se sadržaj mikroelemenata u vodama i zemljištima bitno razlikuje u kišnim i sušnim periodima. Zbog toga je uzorkovanje voda i zemljišta izvršeno dve godine zaredom, ali u istom mesecu (jul 2014. i jul 2015.), odnosno sličnim uslovima u pogledu temperature vazduha i količine padavina.

Klimatski uslovi za određene vremenske periode, odnosno višemesečne srednje vrednosti (aktivna odlagališta O1 i O2) i višegodišnje srednje vrednosti (napuštena odlagališta O3 i O4) prikazani su u tabeli 3.3.

Podaci o vremenu izloženosti materijala pojedinačnih odlagališta uslovima životne sredine (vreme odlaganja) preuzete su iz dokumentacije Pb-Zn rudnika Rudnik, dok su podaci o klimatskim uslovima preuzeti sa sajta Republičkog hidrometeorološkog zavoda (<http://www.hidmet.gov.rs/>).

Tabela 3.3. Klimatske karakteristike za vreme izloženosti ispitivanih uzoraka

Odlagalište	Vreme izloženosti	Klimatski uslovi
O1	tri meseca (april 2014 - jun 2014)	srednja temperatura vazduha: min 10/max 17 °C relativna vlažnost: 61-89 % ukupne padavine: 707 mm
O2	deset meseci (septembar 2013 – jun 2014)	srednja temperatura vazduha: min 2/max 20 °C relativna vlažnost: 63-92 % ukupne padavine: 1045 mm maksimalna visina snežnog pokrivača: 20 cm
O3	≈ 19 godina (septembar 1995 – jun 2014)	Opšti klimatski uslovi ispitivane oblasti (Rudnik)
O4	≈ 24 godine (juli 1990 – jun 2014)	srednja temperatura vazduha: 7,7 °C maks. 25 °C (leto), min. -18 °C (zima) relativna vlažnost: 70 - 90 % maksimalno trajanje snežnog pokrivača: 30 dana

3.1.2 Uzorci zemljišta

Zemljište je prikupljeno sa sedam lokacija na kojima su sa površine od oko 10 m² uzete po tri probe koje čine jedinstveni uzorak. Svaka proba dobijena je zasecanjem zemljišta ašovom površine 30 x 30 cm i do dubine od 30 cm (slika 3.5a). Površinski humusni sloj debljine do oko 5 cm je odbačen, dok je ostatak podeljen na dva zasebna dela uzorka. Prvi deo predstavlja **gornji sloj zemljišta** (eng. *topsoil*) debljine oko 5 cm (uzet sa dubine od 5 do 10 cm), a drugi deo čini **donji sloj zemljišta** (eng. *subsoil*), debljine oko 20 cm (uzet sa dubine od 10 do 30 cm).

Tako je ukupno dobijeno sedam uzoraka gornjeg sloja zemljišta i sedam uzoraka donjeg sloja zemljišta. Uzorci zemljišta obeleženi su slovom **Z**, brojem lokacije i dodatnom oznakom za slojeve (**a** - gornji sloj, **b** - donji sloj).

Primer: gornji sloj uzorka zemljišta sa prve lokacije ima oznaku **Z1a**.

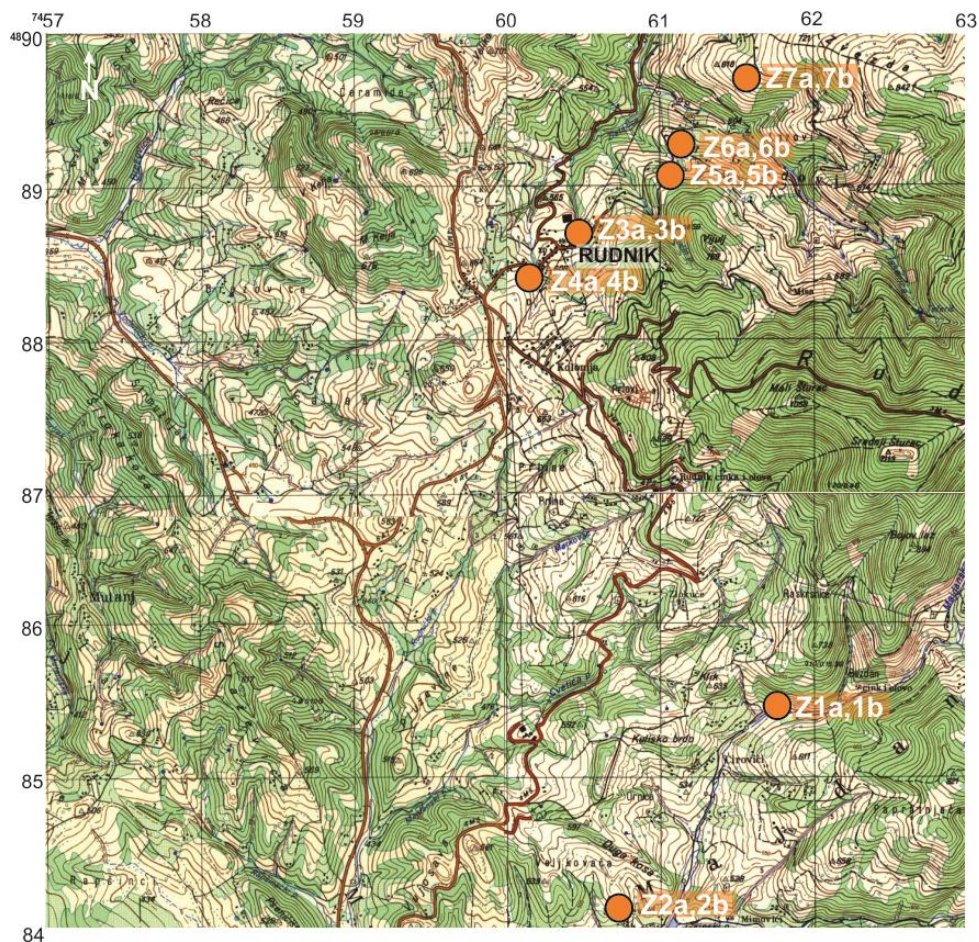
Prikupljeni uzorci spakovani su i transportovani u obeleženim polietilenskim vrećama. Pre hemijskih analiza, uzorci su osušeni prirodnim putem, kvadrirani (srednja proba) i sprašeni u ahatnom avanu.

Uzorci su prema lokaciji uzorkovanja podeljeni u dve grupe. Prvu grupu čine uzorci prikupljeni sa lokacija 1, 2, 3 i 4 koji su u neposrednoj blizini rudnih odlagališta i samog rudnika Rudnik. Drugu grupu čine uzorci zemljišta čije se lokacije uzorkovanja nalaze na severozapadnim padinama planine Rudnik gde nema rudarske aktivnosti i odlagališta (prikupljeni sa lokacija 5, 6 i 7). Uzorci prve grupe prikupljeni su sa tri lokacije neobradivog (1-livada; 3-raskrsnica; 4-park u centru varošice Rudnik) i jedne lokacije obradivog zemljišta (2-voćnjak, šljive). Svi uzorci druge grupe prikupljeni su sa lokacija obradivih zemljišta (5-kukuruzište; 6-voćnjak, jabuke; 7-voćnjak, kupine).

Fotografije nekih mesta uzorkovanja date su na slici 3.5b, c. Mesta uzorkovanja prikazana su na topografskoj karti (1:25000) za ispitivano područje (slika 3.6), a njihove koordinate i opis lokacija uzorkovanja dati su u tabeli 3.4.



Slika 3.5. Fotografije uzorkovanja zemljišta: (a) zasecanje zemljišta ašovom, b) mesto uzorkovanja – livada (uzorci Z1a i Z1b) i c) mesto uzorkovanja – kupinjak (uzorci Z7a i Z7b) .



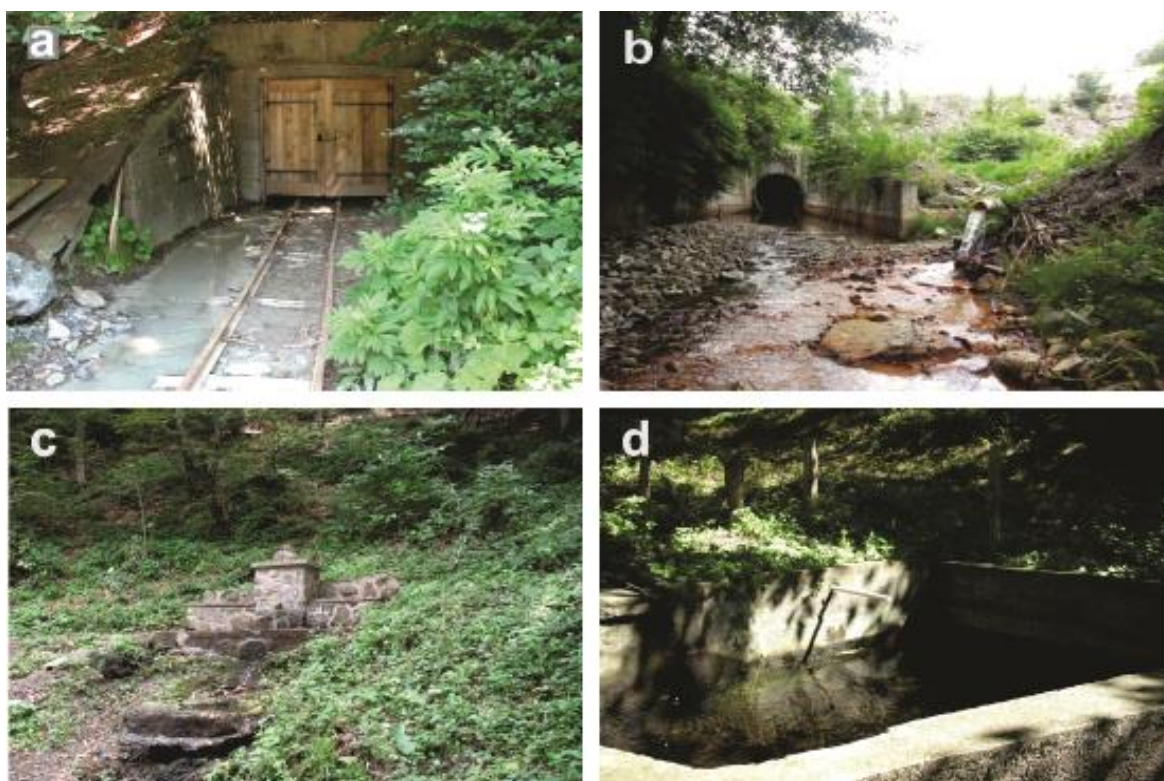
Slika 3.6. Lokacije uzorkovanja zemljišta prikazana na topografskoj karti (1:25000) ispitivanog područja.

Tabela 3.4. Oznake uzoraka zemljišta sa opisom lokacija i koordinatama uzorkovanja

Uzorci zemljišta	Opis lokacija uzorkovanja	Koordinate	
Z1a, Z1b	Livada iznad Majdanske reke	7461768	4885425
Z2a, Z2b	Voćnjak u selu Majdan - (šljive)	7460762	4884022
Z3a, Z3b	Raskršće puteva za „Vazdušnu banju“ i apartmane „Gradovi“	7460707	4888925
Z4a, Z4b	Centar varoši Rudnik	7460209	4888426
Z5a, Z5b	Kukuruzište	7461013	4889149
Z6a, Z6b	Voćnjak gazdinstva Radojević - (jabuke)	7461111	4889363
Z7a, Z7b	Voćnjak kod vazdušne banje - (kupine)	7461520	4889814

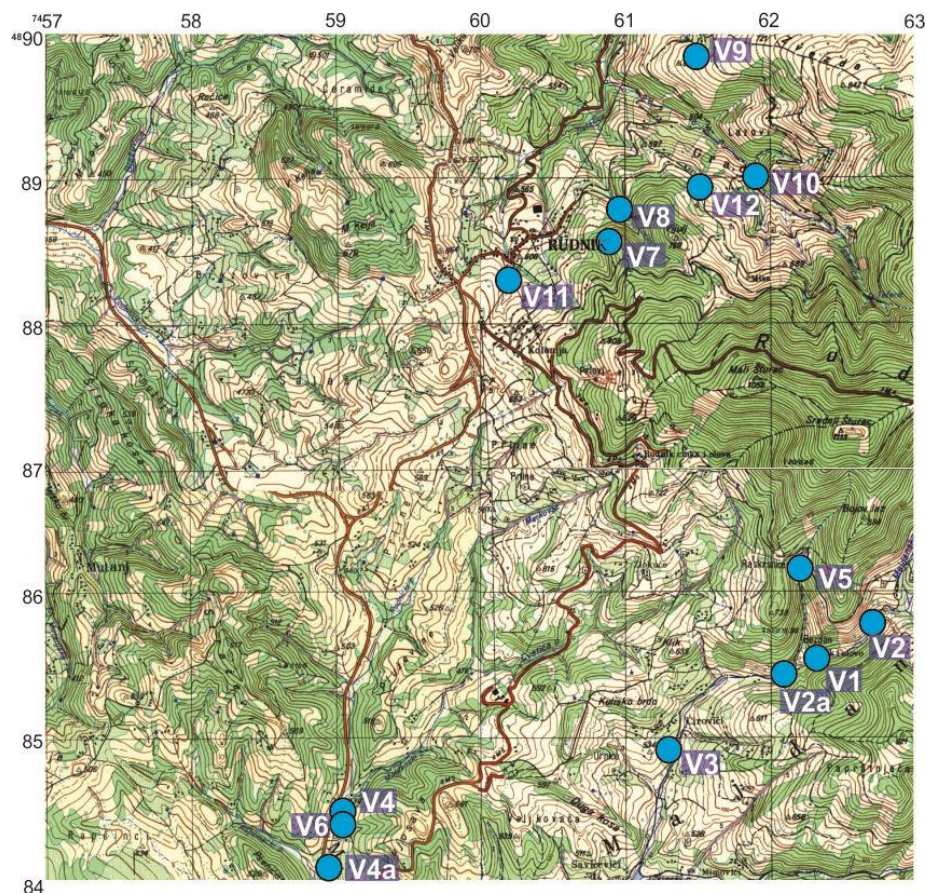
3.1.3 Uzorci voda

Ukupno 14 uzoraka voda prikupljeno je na ispitivanom području u leto 2014. i 2015. godine (slika 3.7) prema SRPS ISO 5667-6:2014 i SRPS ISO 5667-3:2012 standardima. Prema ovim standardima voda je prikupljena u čistim polietilenskim bočicama, uz prethodno filtriranje vode kroz membranski filter sa dodatkom koncentrovane HNO₃ (2 cm³ u 0.5 L). Uzorci su transportovani do laboratorije u tamnim kontejnerima. Pre dodatka azotne kiseline, izvršeno je merenje pH vrednosti kod prikupljenih uzoraka vode pH-metrom marke Cyber-Scan pH 11/110 eutech Instruments. Lokacije uzorkovanja voda prikazane su na slici 3.8, a oznake uzoraka, opis lokacija uzorkovanja i koordinate date su u tabeli 3.5.



Slika 3.7.a-d. Fotografije nekih lokacija uzorkovanja vode: a) područje oko jame blizu odlagališta O1 (uzorak V5), b) otpadna flotacijska voda (uzorak V6), c) česma pored lokalnog puta (uzorak V8) i d) kolektor površinske i plitke podzemne vode (uzorak V9).

Uzorci voda obeleženi su slovom **V** i brojem lokacije uzorkovanja. Izuzetno, uzorci vode iz Majdanske reke i reke Despotovice uzeti su sa dve lokacije, uzvodno i nizvodno od priliva otpadne vode. Uzorci prikupljeni nizvodno od priliva otpadne vode imaju dodatnu oznaku **a**. Tako na primer, uzorak Majdanske reke uzet pre priliva otpadne vode ima oznaku **V2**, a uzorak iste reke nizvodno od priliva otpadne vode ima oznaku **V2a**.



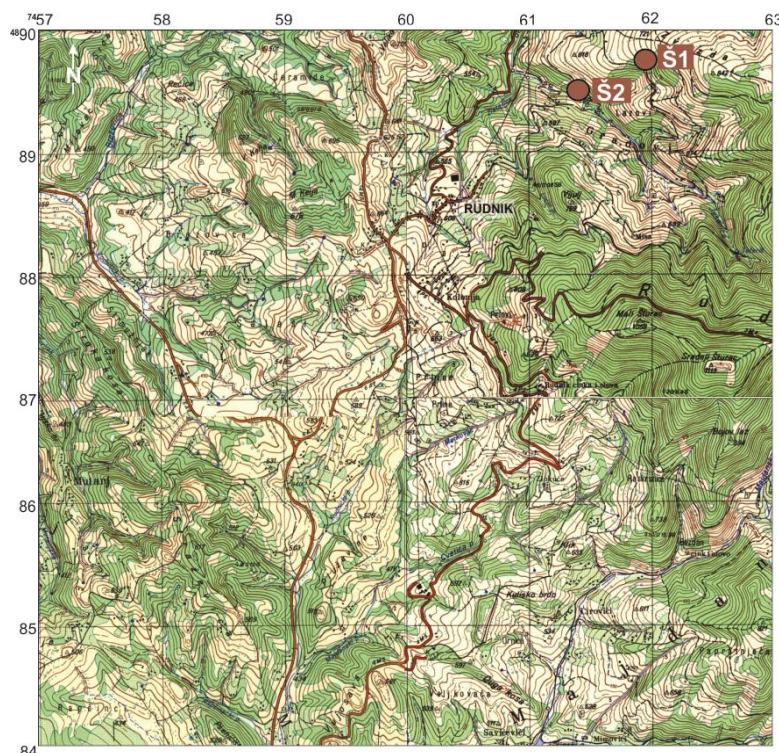
Slika 3.8. Mesta uzorkovanja voda prikazana na topografskoj karti (1:25000).

Tabela 3.5. Uzorci vode, opis lokacija i koordinate uzorkovanja

Uzorak vode	Opis lokacija uzorkovanja	Koordinate	
V1	površinska i plitka podzemna voda kod odlagališta O3	7462313	4885556
V2	Majdanska reka uzvodno od odlagališta O3	7462689	4885787
V2a	Majdanska reka nizvodno od odlagališta O3	7462166	4885499
V3	potok kod vodenice	7461314	4884893
V4	reka Despotovica uzvodno od flotacijskog jalovišta	7459042	4884597
V4a	reka Despotovica nizvodno od flotacijskog jalovišta	7458976	4884043
V5	otpadna voda iz jame kod odlagališta O1	7462219	4886162
V6	otpadna voda iz cevi flotacijskog jalovišta	7459039	4884495
V7	jaruga – potok pored puta	7460854	4888525
V8	česma pored puta	7460981	4888788
V9	voda iz kolektora površinske i plitke podzemne vode sa farme, sa više nadmorske visine u odnosu na rudnik	7461535	4889894
V10	Jasenička reka, na višoj nadmorskoj visini u odnosu na rudnik i odlagališta	7461878	4889047
V11	potok u centru varoši Rudnik	7460209	4888426
V12	česma pored puta	7461550	4888906

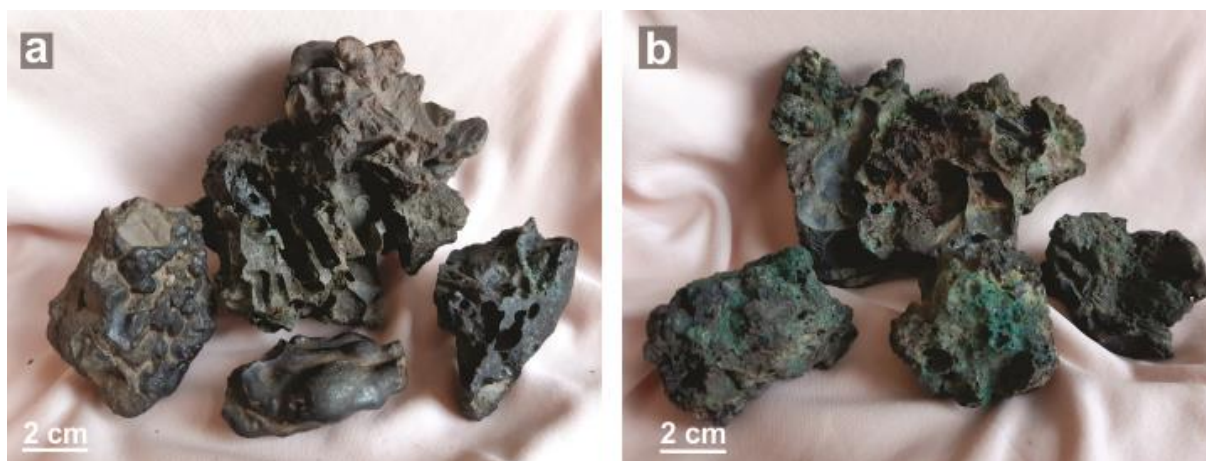
3.1.4. Uzorci srednjovekovne šljake

Uzorci masivne ili delimično šupljikave šljake nepravilnog oblika uzeti su na severozapadnim padinama Rudnika, u okolini gornjeg toka reke Jasenice. Prema Vuković, (1980) šljake Rudnika su srednjovekovnog porekla, odnosno nastale kao produkti topljenja rude u periodu od poslednje decenije XIII do druge decenije XVI veka. Uzorci šljake (grupa Š1) prikupljeni su uglavnom na samom lokalnom putu prema turističkom lokalitetu „Vazдушna banja“, gde je ovaj materijal zbog svoje čvrstoće obilno korišćen za nasipanje ovog puta. Uzorci šljake (grupa Š2) sa vidljivim sekundarnim fazama plavo-zelene i žuto-mrke boje prikupljeni su na bočnim padinama korita reke Jasenice (slika 3.9).



Slika 3.9. Pozicije uzorkovanja ispitivanih šljaka (1:25000).

Uzorci prikupljene šljake, veličine od oko 5x7 cm do 7x10 cm su tamnomrke do crne boje, čvrsti, pločastog do nepravilnog oblika sa karakterističnim šupljinama i oblicima tečenja. Na pojedinim uzorcima zapažaju se produkti raspadanja u vidu jasno razvijenih sekundarnih mineralnih vrsta koje su uglavnom zelene, plave, plavo-zelene i žuto-mrke boje (slika 3.10).



Slika 3.10. Makroskopski izgled uzoraka srednjovekovne šljake a) grupa Š1 i b) grupa Š2.

3.1.5. Dodatni uzorci

Osim uzoraka koji su prikupljeni direktno na terenu, u okviru ove disertacije korišćeni su i rudni preparati uzoraka sulfidne mineralizacije iz rudnih tela polimetaličnog ležišta Rudnik i to: dva rudna preparata iz rudnog tela Jezero (horizont I - uzorak 1, horizont II – uzorak 2), jedan uzorak iz rudnog tela Srednji Šturac (uzorak 3) iz zbirke preparata za rudnu mikroskopiju (UB-RGF, Departman MKPG) i jedan uzorak iz rudnog tela Nova Jama (uzorak 4) ustupljen od strane kolege dr Jovice Stojanovića (ITNMS).

3.2 Metode ispitivanja

Karakterizacija svake vrste uzorkovanog materijala zahtevala je primenu seta različitih metoda. Vrste primenjenih metoda u odnosu na vrste ispitivanih uzoraka prikazane su u tabeli 3.6.

Ispitivanja su obuhvatila:

- 1) optičke metode (polarizaciona mikroskopija za propuštenu i odbijenu svetlost),
- 2) metodu rendgenske difrakcije praha (eng. *X-ray powder diffraction - XRPD*),
- 3) metodu skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetsko disperzivnom spektrometrijom (eng. *scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometry - SEM-EDS*) i
- 4) metode kvantitativnih hemijskih analiza:
 - a) metodu masene spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (eng. *inductively coupled plasma mass spectrometry - ICPMS*),
 - b) metodu optičke emisije spektrometrije indukovane spregnutom plazmom (eng. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry - ICP-OES*) i
 - c) metodu masene spektrometrije indukovane spregnutom plazmom sa laserskom ablacijom (eng. *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry - LA-ICP-MS*)

3.2.1 Optička ispitivanja

Primenjene su dve optičke metode: polarizaciona mikroskopija za propuštenu svetlost i polarizaciona mikroskopija za odbijenu svetlost. Sva optička ispitivanja urađena su na Univerzitetu u Beogradu - Rudarsko-geološkom fakultetu na Departmanu za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geochemiju.

Determinacija uzoraka stena sa ispitivanih odlagališta izvršena je pregledom petrografskih preparata, dok je determinacija neprovidnih mineralnih vrsta istih uzoraka, kao i uzoraka šljake izvršena pregledom rudnih preparata.

Analiza petrografskih preparata urađena je pomoću polarizacionog mikroskopa za propuštenu svetlost tipa Leica DMLSP koji je povezan sa digitalnom kamerom Leica DFC 290HD. Korišćena je standardna procedura za optička petrografska ispitivanja koja je podrazumevala izradu tankih izbrusaka stena debljine oko 0,03 mm zalepljenih kanada-balzomom na staklenu pločicu i lepljenjem pokrovnog stakla.

Optička ispitivanja neprovidnih minerala izvršena su na poliranim odsečcima stena i šljaka u polarizacionom mikroskopu za odbijenu svetlost tipa Leitz wetlzar – ORTOLUX II pol-MK. Za rudno-mikroskopska ispitivanja izvršena je izrada rudnih preparata prečnika 3 cm, utapanjem komada stena u epoksidnu smolu, a zatim poliranjem dijamantskim pastama (15, 9, 6, 3 i 1 μm) do dobijanja izuzetno ravne površine.

3.2.2 Rendgenska analiza praha - XRPD

Rendgenska analiza praha uzoraka kora i skrama skinutih sa površine reprezentativnih uzoraka sa odlagališta, kao i sa odabranih uzoraka šljaka urađena je na difraktometru Philips PW-1710. Uzorci su analizirani u opsegu od 3° do 60° 2θ korišćenjem zračenja dobijenog sa bakarne antikatode $\text{CuK}\alpha$ (1,54178 Å). Jačina struje iznosila je 30 mA, a napon 40 kV. Snimanje je vršeno pri koraku od 0.02° 2θ (2,45°/min) i vremenskom zadržavanju od 0.5 s. Rendgenskom analizom praha mogu se identifikovati samo faze koje se u ispitivanom materijalu javljaju u količinama većim od 2 %. Analize su urađene u Laboratoriji za kristalografiju na Univerzitetu u Beogradu - Rudarsko-geološkom fakultetu.

Tabela 3.6. Primenjene metode na ispitivanim uzorcima

Uzorak	Optičke metode		LA-ICP-MS	SEM-EDS	XRPD	
	propuštena	odbijena				
Uzorci otpadnog materijala	O1-A	+	+	+		
	O1-B	+	+		+	
	O1-C		+	+	+	
	O1-D		+		+	
	O1-E		+		+	
	O2-A	+	+		+	
	O2-B	+	+		+	
	O2-C		+		+	
	O2-D		+		+	
	O2-E		+		+	
	O3-A	+	+	+	+	
	O3-B	+	+	+	+	
	O3-C	+	+		+	
	O3-D		+	+	+	
	O3-E		+	+	+	
	O4-A	+	+		+	
	O4-B	+	+		+	
O4-C	+	+		+		
O4-D		+		+		
O4-E		+		+		
Šljaka	grupa Š1		+	+	+	
	grupa Š2		+	+	+	
Uzorak	ICP-OES ICP-MS	SEM-EDS	Uzorak	ICP-OES		
Zemljišta	Z1a	+	+	Vode	V1	+
	Z1b	+			V2	+
	Z2a	+			V2a	+
	Z2b	+			V3	+
	Z3a	+			V4	+
	Z3b	+			V4a	+
	Z4a	+	+		V5	+
	Z4b	+			V6	+
	Z5a	+			V7	+
	Z5b	+			V8	+
	Z6a	+	+		V9	+
	Z6b	+			V10	+
	Z7a	+			V11	+
	Z7b	+			V12	+
dodatni uzorci		preparati uzoraka rudnih tela		LA-ICP-MS		
1		Jezero – horizont 1		+		
2		Jezero – horizont 2		+		
3		Srednji Šturac		+		
4		Nova Jama		+		

3.2.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM-EDS

Skenirajućim elektronskim mikroskopom tipa JEOL 6610LV koji je povezan sa energetske-disperzivnim spektrometrom X-Max (Oxford Instruments) na nepoliranim uzorcima kora i skrama analizirani su morfologija i hemijski sastav prisutnih recentnih sekundarnih faza, dok je na poliranim uzorcima analiziran hemijski sastav primarnih sulfida i faza koje se javljaju u šljakama. Pored toga, analiziran je hemijski sastav prisutnih faza u uzorcima zemljišta (frakcija $\leq 0,250$ mm, uzorci 1a, 4b i 6a). Radi provodnosti, uzorci zemljišta i nepolirani uzorci kora i skrama su prekriveni slojem zlata, a polirani uzorci slojem ugljenika na neparivaču tipa BALTEC-SCD-005. Rezultati su dobijeni u uslovima visokog vakuuma i sa naponskim ubrzanjem zraka od 20 kV. Za dobijanje kvantitativnog sadržaja elemenata u sulfidima korišćeni su spoljašnji standardi (prirodni minerali i čisti metali). Granica detekcije bila je 0,1 težinskih %. Ovom metodom nije bilo moguće determinisati sadržaj prvih pet elemenata iz Periodnog sistema hemijskih elemenata.

Analize su urađene u Laboratoriji za SEM (slika 3.11) na Univerzitetu u Beogradu - Rudarsko-geološkom fakultetu.



Slika 3.11. Skenirajući elektronski mikroskop - Laboratorija za SEM (UB-RGF).

3.2.4 Kvantitativne hemijske analize

3.2.4.1 Hemijske analize uzoraka vode

Kvantitativna hemijska analiza sadržaja/koncentracije 23 hemijska elementa (metala i metaloida) u uzorcima voda urađena je metodom optičke emisije spektrometrije indukovane spregnutom plazmom (ICP-OES). Merenja su obavljena upotrebom spektrofotometra Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, United Kingdom) opremljenim sa RACID86 Charge Injector Device detektorom, koncentričnim raspršivačem, aluminijumskim ubrizgivačem i kvarcnom lampom. Optički sistem je očišćen argonom, a Ešlonov polihromator (eng. *Echelle polychromator*) termostatiran na 38 °C. Instrumentalni uslovi su bili optimizovani za dobijanje dovoljne osetljivosti i preciznosti.

Kalibracija je izvršena pomoću standardnih rastvora (Multi-Element Plasma standard solution 4, Sprecpure®, 1000 µg/ml; Titanium, plasma standard solution, Sprecpure® Ti 1000 µg/ml; Silicon, plasma standard solution, Sprecpure® 1000 µg/ml) koji su sertifikovali Alfa Aeser GmbH i Co KG iz Nemačke.

Analize su urađene u Laboratoriji instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM) Univerziteta u Beogradu.

3.2.4.2 Test rastvorljivosti Fe-sulfoarsenata

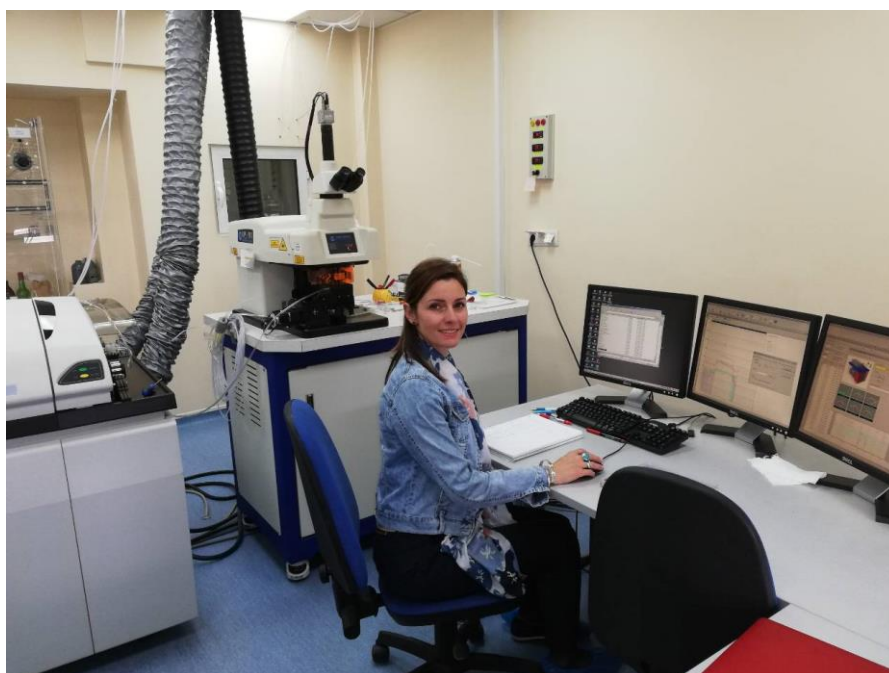
Rastvorljivost sekundarnih faza koje su nosioci arsena (Fe-sulfoarsenati) ispitana je preko jednostavnog laboratorijskog testa.

U dve staklene čaše sa po 1 g sprasenog uzorka kore (O3-A) sa sekundarnim fazama dodato je po 100 cm³ slabo kiselog rastvora (pH = 6,2). Regulacija pH sredine dobijena je dodavanjem H₂SO₄ u destilovanu vodu. Tretmani rastvaranja obavljani su u trajanju od 30 minuta, kao i u trajanju od 5 dana. Posle predviđenog vremena rastvor je isfiltriran, a filtrat je analiziran na sadržaje Fe, As, Pb i Cu. Ispitivani uzorak se sastojao od gipsa, beaverita, kvarca i manje od 5 % amorfnih Fe-sulfoarsenata.

Test je urađen u laboratoriji za Mineralogiju na Univerzitetu u Beogradu - Rudarsko-geološkom fakultetu.

3.2.4.3 Hemijske analize sulfida (sadržaj mikroelemenata)

Sadržaj mikroelemenata u primarnim sulfidima (pirotin, pirit, sfalerit, arsenopirit i halkopirit) u uzorcima otpadnog materijala i dodatnim uzorcima (preparati rudnih tela) određen je LA-ICP-MS metodom. Analitički sistem LA-ICP-MS sastoji se od 193 nm ArF *excimer* lasera koji je povezan sa ELAN DRC-e ICP kvadropolnim masenim spektrometrom. Za kontrolisanu ablaciju korišćena je gustina energije iznad 10 J/cm² na uzorku i frekvencija laserskog impulsa od 10 Hz. Analize su izvršene sa prečnikom snopa od 50 ili 75 µm. Spoljna standardizacija na NIST standardu stakla SRM-610 daje relativne koncentracije elemenata, koje su unutrašnjom standardizacijom (poznata koncentracija elemenata određena elektronskom mikrosondom (eng. *electron probe microanalyzer* - EMPA)) prevedene u prave vrednosti. Analize su urađene u Laboratoriji za LA-ICP-MS Geološkog instituta Bugarske akademije nauka u Sofiji (slika 3.12).



Slika 3.12. LA-ICP-MS laboratorija (GIBAN – Sofija).

3.2.4.4 Hemijske analize uzoraka zemljišta

Sadržaji glavnih oksida i sadržaji mikroelemenata u uzorcima zemljišta urađeni su u laboratoriji Bureau Veritas (prethodno ime ACME) iz Vankuvera, Kanada. Glavni sadržaji oksida su determinisani primenom ICP-AES¹⁶ metode posle fuzije uzorka sa litijum boratom (agresivno rastvaranje, efikasno u rastvaranju vatrootalnih i rezistentnih minerala). Koncentracije mikroelemenata determinisane su ICP-MS metodom. Prilikom analiziranja korišćeni su sertifikovani standardni materijali: STD-GS-11-1, STD-GS-10-4, SD-DS-10, STD-OREAS-45EA i STD-SO-18.

Donja i gornja granica detekcije za pojedinačne okside i elemente u tragovima ICPMS metode prikazane su u tabeli 3.7.

Tabela 3.7. Donji detekcioni limit (DDL) i gornji detekcioni limit (GDL) analiziranih oksida i elementa u tragovima (analize zemljišta - ICP-AES i ISPMS metode)

Oksid	DDL (%)	GDL (%)	Element	DDL (ppm)	GDL (ppm)	Element	DDL (ppm)	GDL (ppm)
SiO ₂	0,01	100	Ba	1	50000	Nd	0,3	10000
Al ₂ O ₃	0,01	100	Be	1	10000	Sm	0,05	10000
Fe ₂ O ₃	0,04	100	Co	0,2	10000	Eu	0,02	10000
MgO	0,01	100	Cs	0,1	1000	Gd	0,05	10000
CaO	0,01	100	Ga	0,5	10000	Tb	0,01	10000
Na ₂ O	0,01	100	Hf	0,1	10000	Dy	0,05	10000
K ₂ O	0,01	100	Nb	0,1	1000	Ho	0,02	10000
TiO ₂	0,01	10	Rb	0,1	1000	Mo	0,1	2000
P ₂ O ₅	0,01	100	Sn	1	10000	Cu	0,1	10000
MnO	0,01	30	Sr	0,5	50000	Pb	0,1	10000
Cr ₂ O ₃	0,002	10	Ta	0,1	1000	Zn	1	10000
Element	DDL(ppb)	GDL(ppb)	Th	0,2	10000	Ni	0,1	10000
Au	0,5	100000	U	0,1	10000	As	0,5	10000
			V	8	10000	Cd	0,1	2000
			W	0,5	10000	Sb	0,1	2000
			Zr	0,1	50000	Bi	0,1	2000
			Y	0,1	50000	Ag	0,1	100
			La	0,1	50000	Hg	0,01	50
			Ce	0,1	50000	Tl	0,1	1000
			Pr	0,02	10000	Se	0,5	100

¹⁶ Atomska emisiona spektrometrija indukovana kuplovanom plazmom (ICP-AES) takođe poznata kao optička emisiona spektrometrija induktivno spregnute plazme (ICP-OES).

4. Rezultati

Rezultati karakterizacije prikupljenih uzoraka prikazani su prema vrsti ispitivanog materijala. Prvo su prikazane karakteristike otpadnog materijala prikupljenog sa dva aktivna i dva napuštena odlagališta, zatim karakteristike uzorkovanih zemljišta i voda i na kraju karakteristike uzoraka srednjovekovne šljake.

4.1 Karakteristike otpadnog materijala

Rezultati ispitivanja otpadnog materijala obuhvatili su mineraloško-petrografsku karakterizaciju stena domačina (eng. *host rock*), zatim karakterizaciju rudne mineralizacije i na kraju karakterizaciju produkata raspadanja prisutnih u skramama i korama na uzorcima otpadnog materijala sa ispitivanih odlagališta.

4.1.1 Mineraloško-petrografske odlike stena sa odlagališta

Optičkim ispitivanjima uzoraka sa odlagališta u propuštenoj svetlosti definisane su vrste stena i utvrđen je relativni stepen alterisanosti silikatnih mineralnih vrsta u stenama koje su nosioci siromašne rudne mineralizacije. Na ispitivanim odlagalištima determinisane su dve grupe stena: kvarclatiti i kontaktno-metamorfne stene kojima pripadaju i potpuno alterisane vrste. Kvarclatiti i kontaktno-metamorfne stene prisutni su na svim ispitivanim odlagalištima, dok se potpuno alterisane stene javljaju uglavnom kod uzoraka prikupljenih na napuštenom odlagalištu O4.

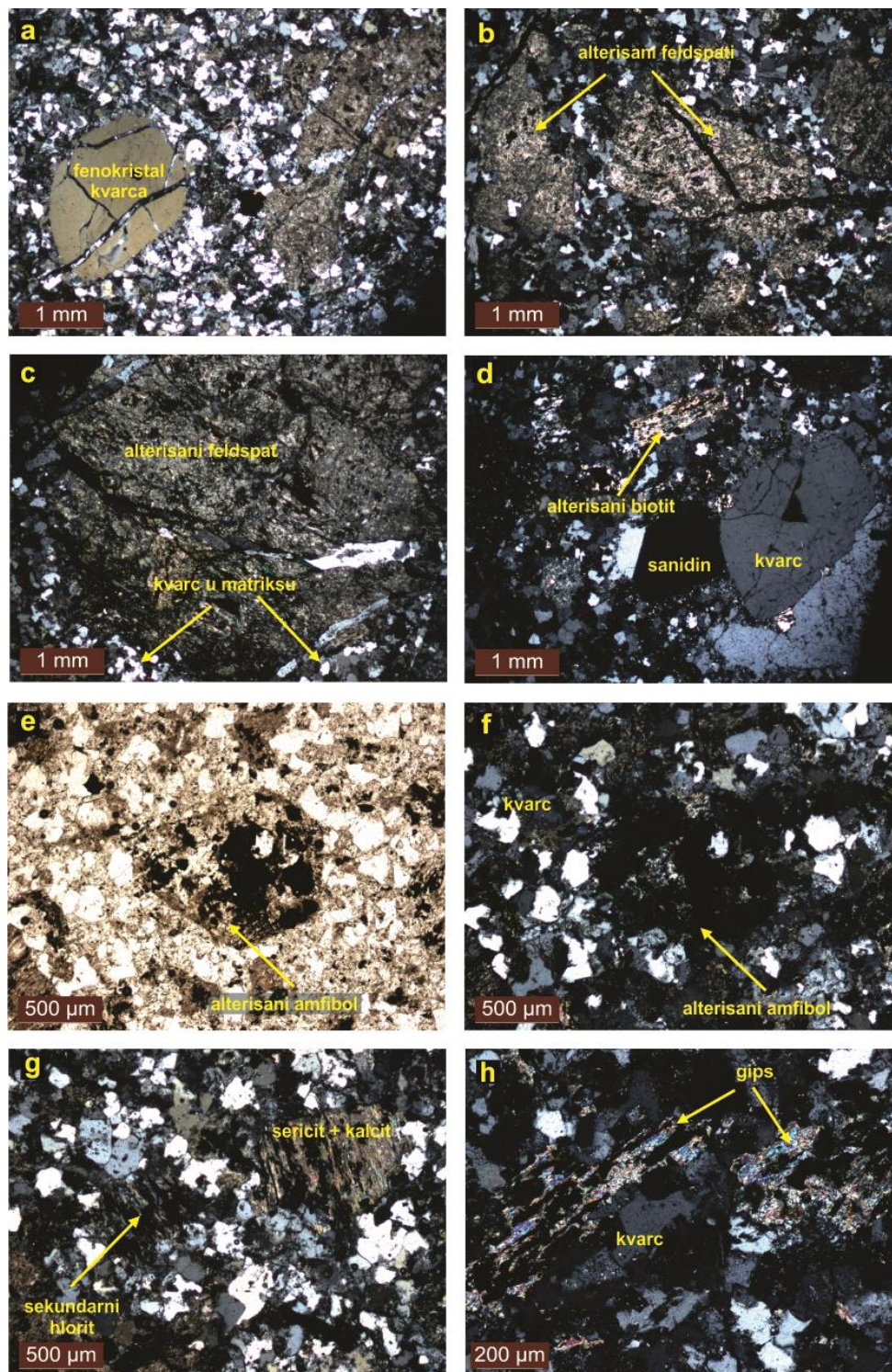
Kvarclatite karakteriše porfiriska struktura sa prisutnim fenokristalima kvarca, plagioklasa, sanidina i femskim mineralima.

Kvarc je prisutan u vidu zaobljenih, resorbovanih i ispucalih fenokristala ili u obliku nepravilnih zrna koja čine osnovnu masu (slika 4.1a). Plagioklasi se javljaju u vidu polisintetičkih blizanaca. Zastupljeniji su od sanidina. Retki, sveži kristali sadrže inkluzije vulkanskog stakla u centralnim delovima što je karakteristika sitaste strukture (Nelson & Montana, 1992). Sanidin se javlja u vidu krupnih fenokristala dužine do oko 3 cm. Zrna sanidina i plagioklasa su uglavnom potpuno alterisana, odnosno sericitisana (slike 4.1b, c), a samo mali broj zrna je relativno svež, sa izraženom alteracijom samo u obodnim delovima. Bojeni minerali su potpuno izmenjeni (amfibol i/ili biotit) i mogu se ponegde prepoznati jedino prema očuvanoj primarnoj morfologiji (slika 4.1d-f). Oni su transformisani u hlorit i fino-zrne agregate neprovidnih mineralnih faza. Osnovna masa je najverovatnije bila hipokristalasta, ali je procesom alteracije, vulkansko staklo rekristalisalo dajući fino-zrnu mikropoikilitsku osnovnu masu. Glavne sekundarne faze su kalcit, mešavina hlorita i kalcita i uglavnom predstavljaju produkte alteracije plagioklasa (slika 4.1g). Pored toga, u osnovnoj masi prisutni su anhidrit i/ili gips (slika 4.1h), sericit, hlorit i neprovidne mineralne faze.

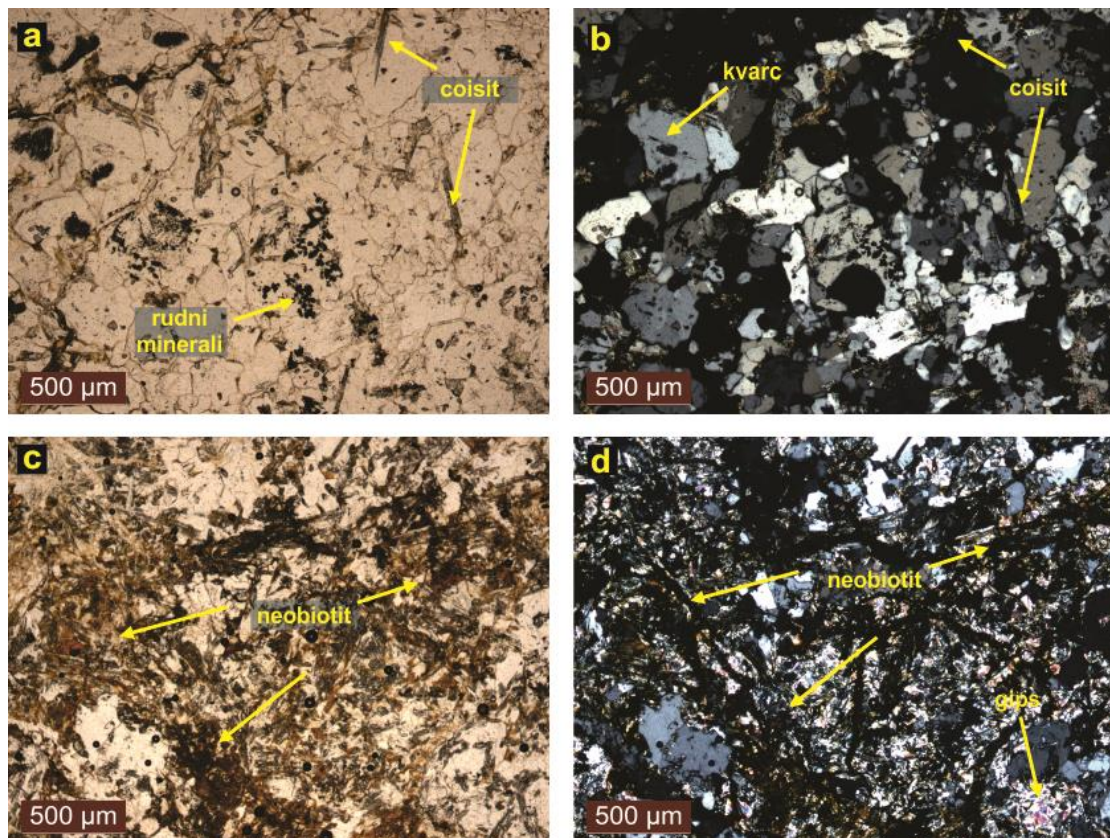
Kontaktno-metamorfne stene su predstavljene coisit-kvarc hornfelsom, epidozitom i meta-alevrolitom.

Najzastupljenije kontaktno-metamorfne stene su coisit-kvarc hornfelsi koji su najverovatnije nastali kontaktnim metamorfizmom između olistolita krečnjaka i peščara krednog fliša i magme kvarclatitskog sastava. Hornfelsi su granoblastične strukture i masivne teksture, izgrađeni uglavnom od fino-zrnog kvarcnog matriksa u kome se javljaju igličasti kristalni agregati coisita (slika 4.2a, b). Pored coisita, u kvarcnom matriksu ređe se javljaju i igličasti agregati epidota ili mrke zone sa neobiotitom (slike 4.2c, d i 4.3a). Takođe, u osnovnoj masi prisutan je gips (slike 4.2d i 4.3b), porfiroblastična zrna granata i sitnozrna nagomilanja neprovidnih, metalinih minerala (slika 4.3c, d).

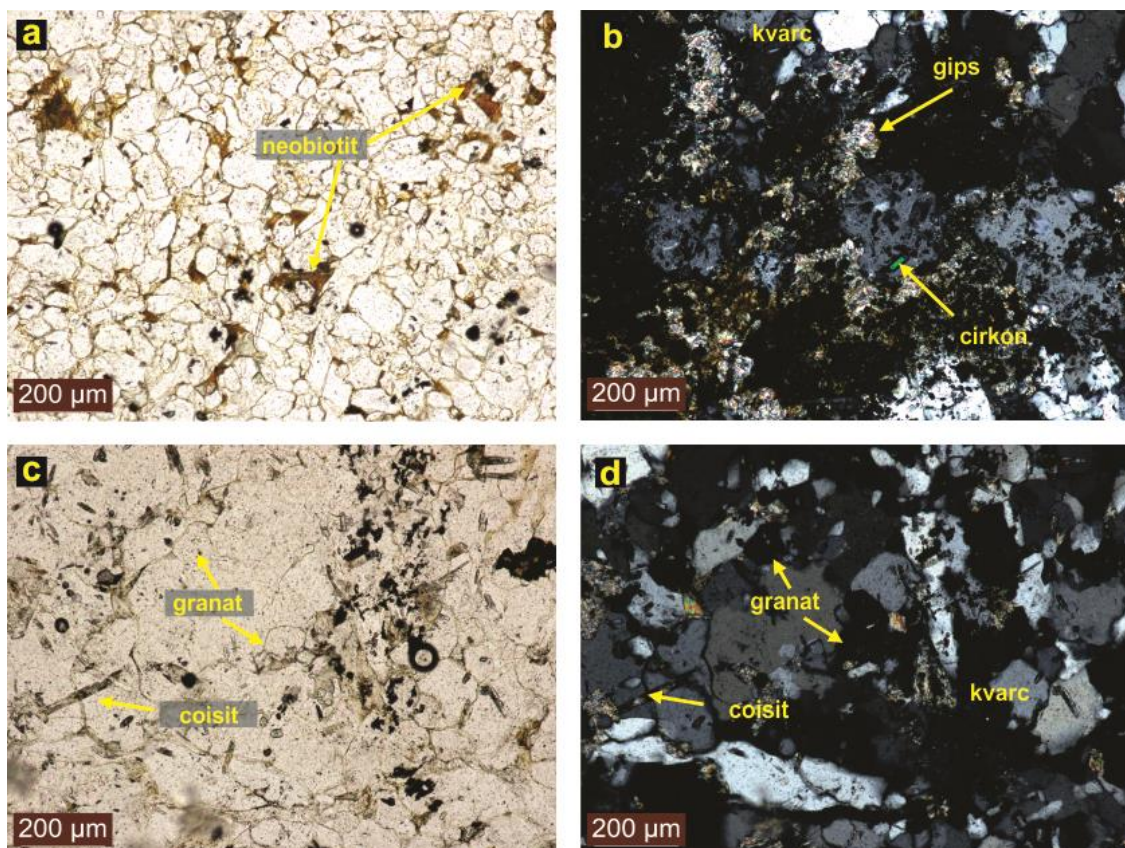
Potpuno alterisane stene iz grupe kontakno-metamorfni stena su predstavljene epidozitima i metaalevrolitima. Intenzitet promena ovih stena je toliko visok, da nije moguće detaljnije dati njihov opis opserviran pod mikroskopom. Najgrublje se može konstatovati da su epidoziti stene u kojima dominira epidot koji je udružen sa retkim alotriomornim agregatima kvarca. Treba istaći da je u ovim stenama prisustvo agregata rudnih minerala u značajnoj količini. Metaalevroliti su blastoalevrolitske strukture, uglavnom izgrađeni od kvarca, feldspata, epidota i kalcita..



Slika 4.1. Fotomikrografije kvarclatita: a) fenokristal kvarca, b,c) sericitisana zrna sanidina i plagioklasa, d-f) izmenjeni bojeni minerali (hornblenda i biotit), g) produkti alteracije plagioklasa - mešavina kalcita i sericita i h) gips (e – paralelni nikoli $\parallel N$, ostale fotomikrografije – ukršteni nikoli $+N$).



Slika 4.2. Fotomikrografije coisit-kvarc hornfelsa: a, b) igličasti coisit u kvarcnom matriksu, c, d) mrke zone sa neobiotitom (a, c - ||N; b, d - +N).



Slika 4.3. Petrografske karakteristike coisit-kvarc hornfelsa: a) mrke zone sa neobiotitom, b) gips, c) i d) porfiroblasti granata i nagomilanja metalčnih minerala (propuštena svetlost: a, c - ||N; b, d - +N).

4.1.2 Karakteristike rudne mineralizacije u otpadnom materijalu sa ispitivanih odlagališta

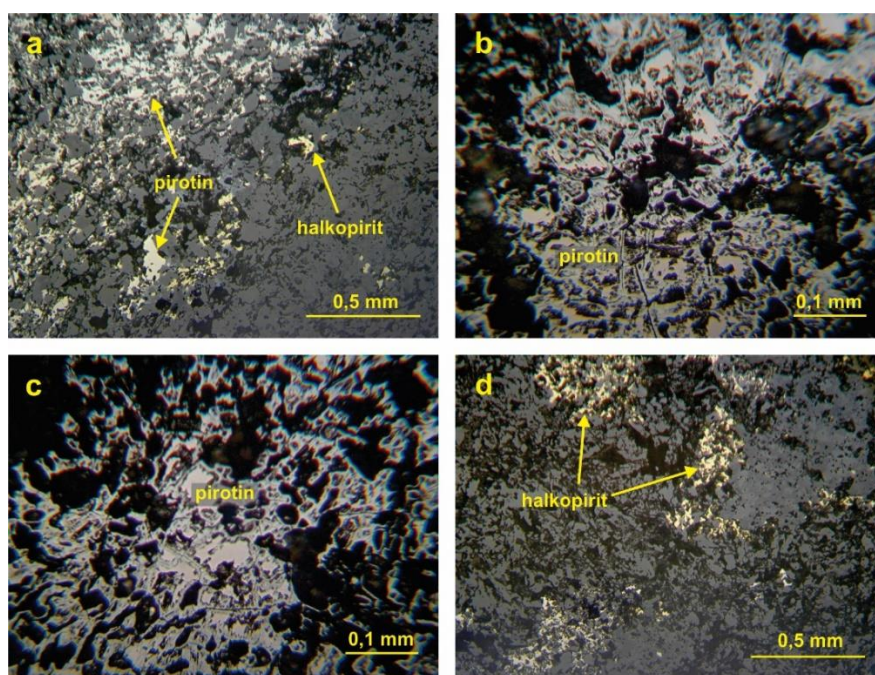
Rezultati prikazani u ovom poglavlju vezani su za karakterizaciju rudne mineralizacije u uzorcima otpadnog stenskog materijala sa ispitivanih odlagališta, odnosno karakterizaciju mineralnih vrsta nastalih u različitim fazama formiranja polimetalnog ležišta Rudnik. Kroz rezultate optičkih ispitivanja i rezultate SEM-EDS analiza prikazane su karakteristike *primarnih sulfida* i *mineralnih faza iz oksidacione zone* u uzorcima otpadnog materijala za svako ispitivano odlagalište pojedinačno. Prisustvo primarnih sulfida i/ili mineralnih faza iz oksidacione zone vezano je za poreklo materijala na ispitivanim odlagalištima (vidi poglavlje 3.1.1).

U posebnom potpoglavlju prikazani su i rezultati sadržaja mikroelemenata u sulfidima iz uzoraka sa ispitivanih odlagališta, kao i rezultati sadržaja mikroelemenata u sulfidima iz odgovarajućih rudnih tela, odnosno uzoraka koji nisu bili izloženi atmosferskim uslovima na odlagalištima.

4.1.2.1 Rudna mineralizacija u materijalu sa aktivnog odlagališta O1

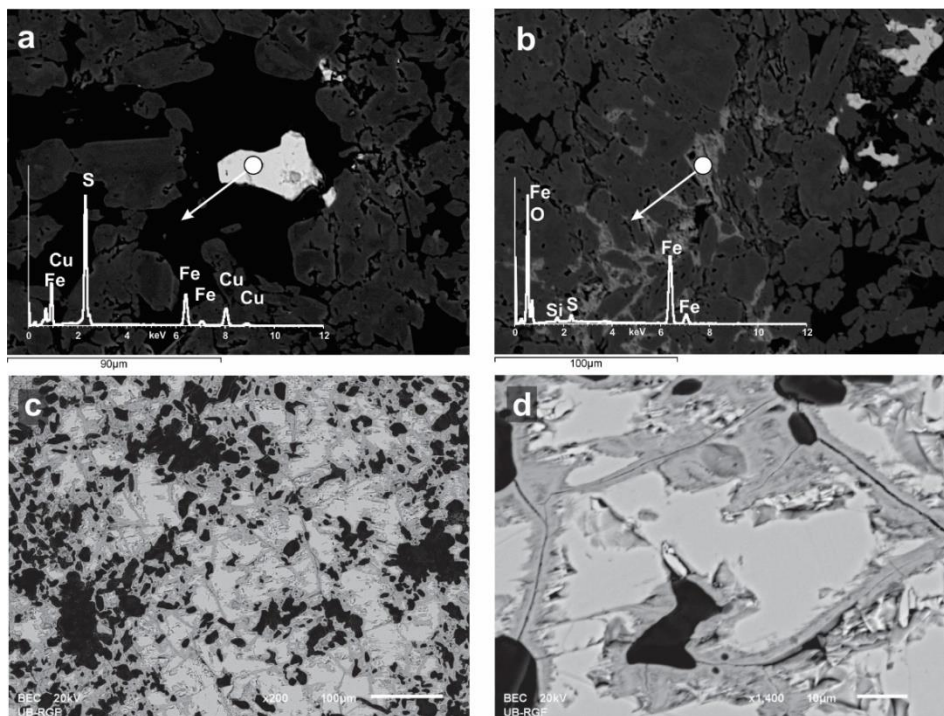
Optičkim ispitivanjima u uzorcima otpadnog materijala sa aktivnog odlagališta **O1** identifikovani su primarni sulfidi: pirotin, halkopirit i galenit.

Pirotin je dominantna mineralna faza koja ima karakterističnu krem boju (slika 4.4a) i pokazuje izrazitu anizotropiju u plavo-sivoj do mrko-žutoj boji, bez unutrašnjih refleksa. Pirotin se javlja u obliku nepravilnih agregata koji formiraju nagomilanja (slika 4.4a). Površina zrna nije homogena, već se jasno uočavaju „češljaste“ forme koje su karakteristične za procese transformacije pirotina (Ramdohr, 1980) (slika 4.4b, c). Zapravo, po rubovima kao i u centralnim delovima zrna pirotina uočavaju se tanke anizotropne žilice faze koja nastaje u procesu njegove transformacije. Halkopirit je zastupljen u podređenim količinama. Prisutan je uglavnom u vidu nepravilnih zrna, žute boje, slabo anizotropan do izotropan. I kod ove sulfidne faze zapažaju se značajne promene koje ukazuju na procese raspadanja, odnosno ne postoje kompaktna zrna, već se javlja u obliku skeletnih formi koje prorastaju sa recentnim sekundarnim fazama (slika 4.4d). Galenit je prisutan u značajno manjim količinama i to uglavnom u obliku delimično pravilnih zrna veličine do oko 0,5 mm.



Slika 4.4. Primarni sulfidi u uzorcima sa odlagališta O1: a) nagomilanja pirotina sa retkim zrnima halkopirita, ||N; b, c) češljaste forme transformacije pirotina, ulje, ||N; d) nagomilanja halkopirita ||N.

Rezultati SEM-EDS analiza istih uzoraka ukazuju da se pored opisanih skeletnih formi halkopirit javlja i u obliku delimično pravilnih zrna, veličine do oko 60 μm (slika 4.5a). Pomenute sekundarne faze koje ispunjavaju prostor između zrna halkopirita, kao i silikatnih faza prema hemijskom sastavu odgovaraju Fe-oksidima i/ili Fe-hidroksidima (slika 4.5b). Faza transformacije pirotina koja se javlja u vidu žilica, širine do oko 5 μm , uglavnom je prisutna po obodnim ili ređe u centralnim delovima zrna (slika 4.5c, d), a hemijski odgovara disulfidu gvožđa. Naime, prema EDS analizama, sadržaj gvožđa u delovima „čistog“ pirotina je između 61,8 i 62,5 tež.%, dok je njegov sadržaj u analiziranim žilicama između 46,5 i 49,0 tež.%. Ovaj disulfid gvožđa je zbog pomenute anizotropije (optička ispitivanja) identifikovan kao markasit.



Slika 4.5. BSE snimci uzoraka sa odlagališta O1: a) delimično pravilan halkopirit sa EDS spektrom, b) prostor između silikatnih zrna ispunjen Fe-oksidima/hidroksidima sa EDS spektrom, c,d) žilice markasita na obodnim delovima zrna pirotina.

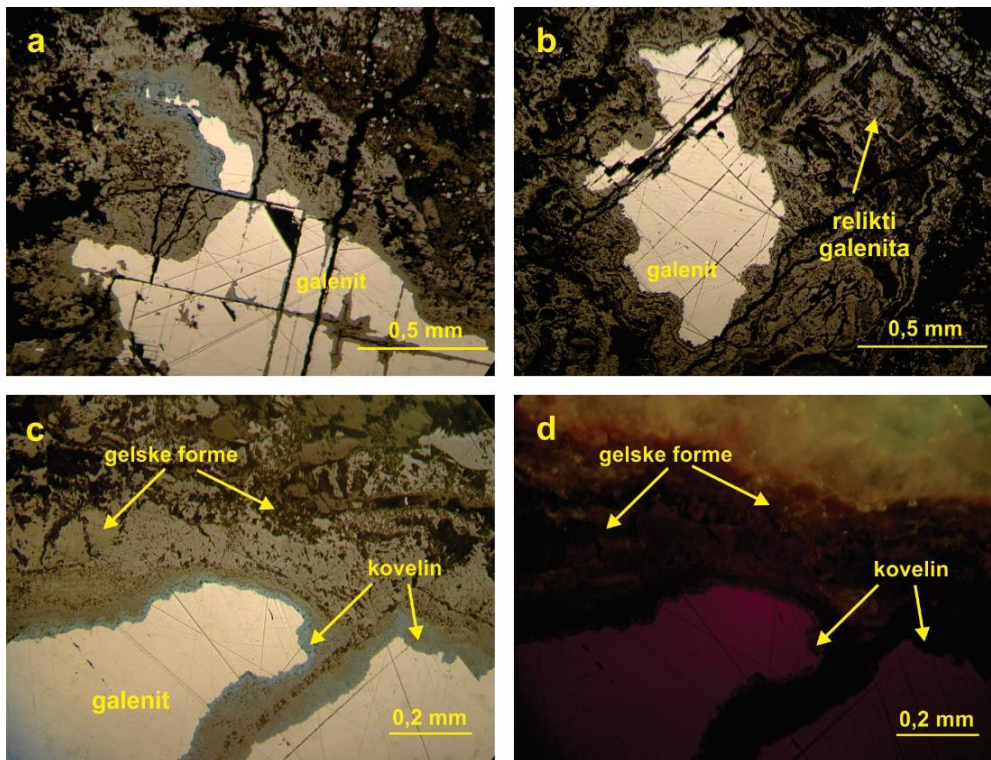
4.1.2.2 Rudna mineralizacija u materijalu sa aktivnog odlagališta O2

U uzorcima sa aktivnog odlagališta **O2** javljaju se uglavnom mineralne faze iz oksidacione zone ležišta Rudnik, zapravo iz rudnog tela Prlovi.

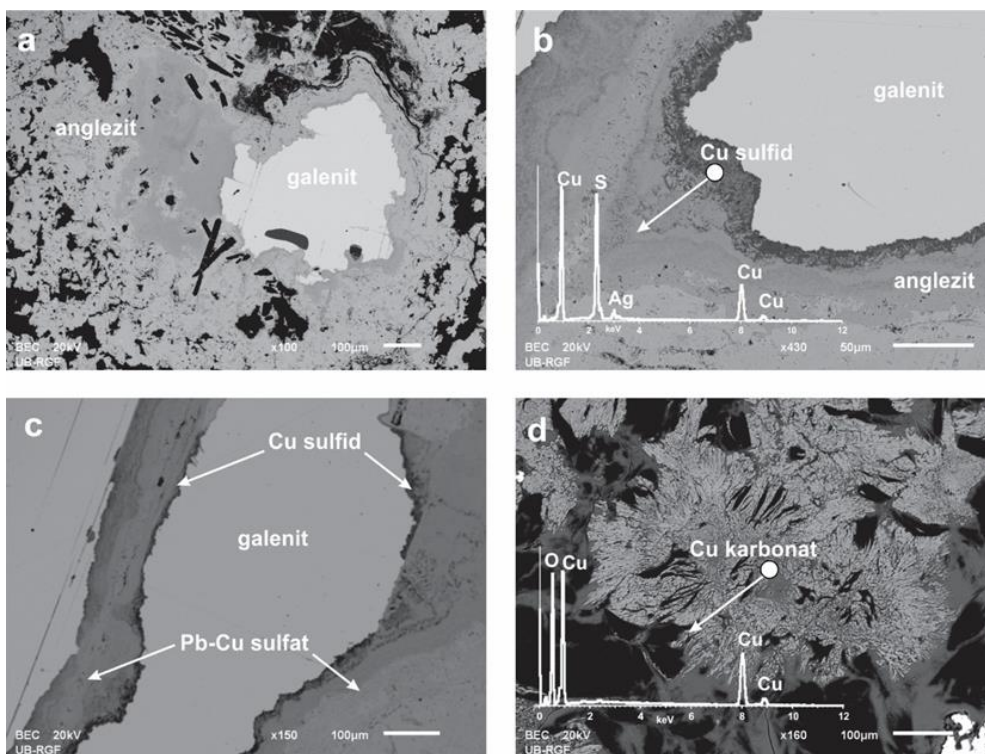
Optičkim ispitivanjima od primarnih sulfida determinisan je samo galenit. Galenit se javlja u obliku nepravilnih, krupnih zrna, veličine do 5 mm sa jasno izraženom cepljivošću i produktima alteracije (slika 4.6a, b). Na pojedinim mestima u uzorcima mogu se uočiti relikti bivših kvadratnih formi galenita koji su potpuno izmenjeni (slika 4.6b). Osim toga, zrna galenita su često oivičena sekundarnim kovelinom tipične plave boje (slika 4.6c), sa živim interferentnim bojama pri ukrštenim nikolima. U širem delu oboda oko galenita prisutna je gelska nehomogena faza sa mrkim unutrašnjim refleksima. Ova faza najverovatnije predstavlja hidrokside gvožđa (slika 4.6d).

SEM-EDS analizama istih uzoraka potvrđeno je prisustvo primarnog galenita. Oko većine zrna galenita javljaju se tri hemijski različite zone. Prva, najtanja zona sastoji se od sulfida bakra sa visokim sadržajem srebra (do 6 tež.%). Ovaj sulfid bakra najverovatnije odgovara kovelinu. Druga zona oko zrna galenita sastoji se od olovnog sulfata koji na pojedinim mestima sadrži povećane količine bakra (najverovatnije anglezit – PbSO_4 i/ili kuproanglezit - $(\text{Pb,Cu})\text{SO}_4$), dok je najšira, treća zona predstavljena ceruzitom – PbCO_3 (slika 4.7a-c). Pored navedenih faza koje se javljaju u vidu zona oko galenita u ovim uzorcima je identifikovan i hidratizirani silikat bakra - plančait

($\text{Cu}_8(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Oko zrna plančeitita često se javljaju igličasti agregati karbonata bakra (slika 4.7d), koji najverovatnije predstavljaju malahit – $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (makroskopski zelene boje). Treba naglasiti da u svim analiziranim uzorcima sa ovog odlagališta dominiraju mineralne vrste iz oksidacione zone, pre svega ceruzit i plančeit.



Slika 4.6. Rudnomikroskopski snimci uzoraka sa odlagališta O2: a,b) alteracija galenita i njegove reliktna forme, (N); c,d) galenit ovičen kovelinom i gelskim formama, c (N) d (+N).

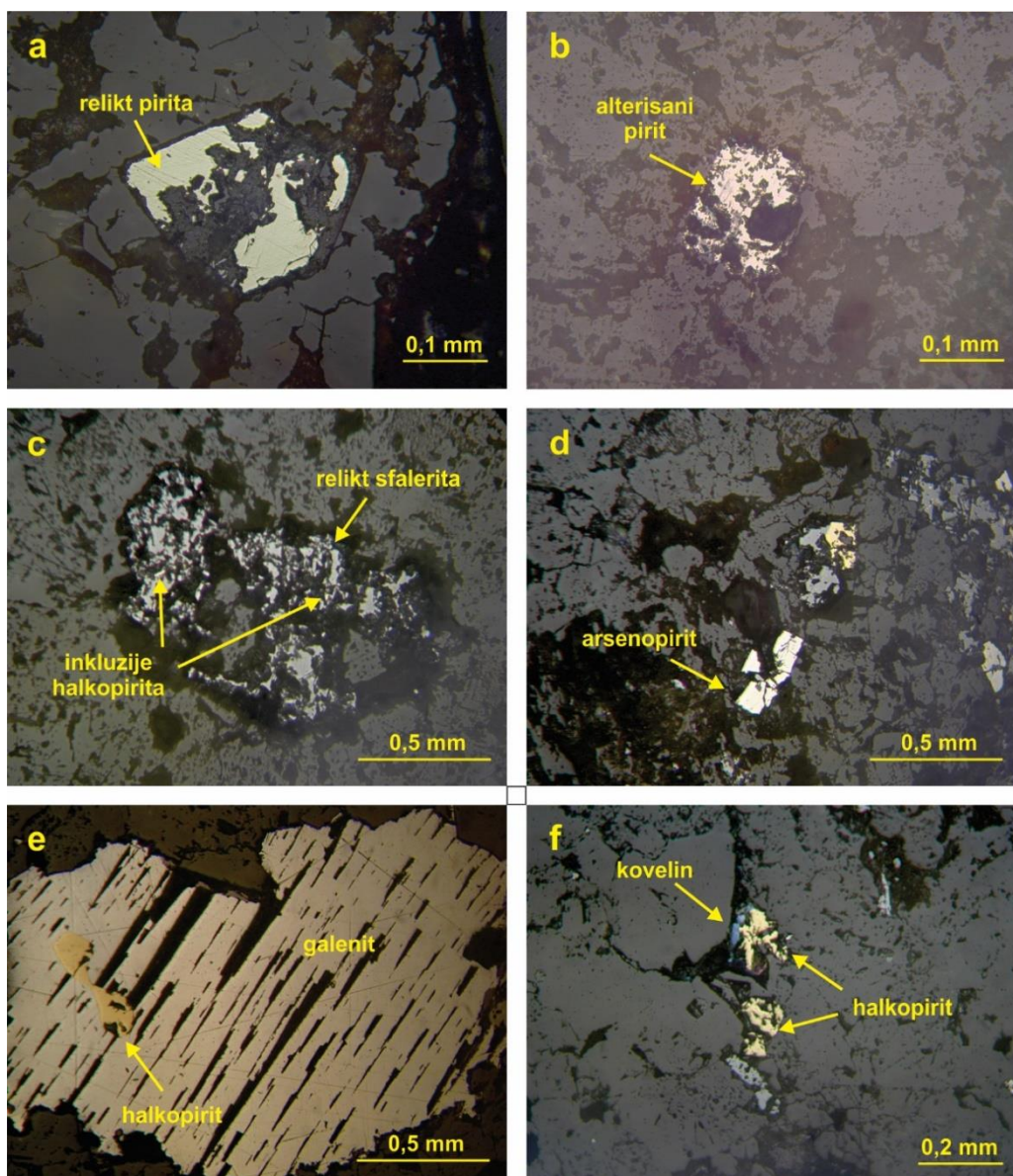


Slika 4.7. BSE snimci uzoraka sa odlagališta O2: a) reliktni galenit okružen anglezitom, b) zona sulfida bakra bogata srebrom sa EDS spektrom, c) faze oko galenita i d) igličasti agregat karbonata bakra sa EDS spektrom.

4.1.2.3 Rudna mineralizacija u materijalu sa napuštenog odlagališta O3

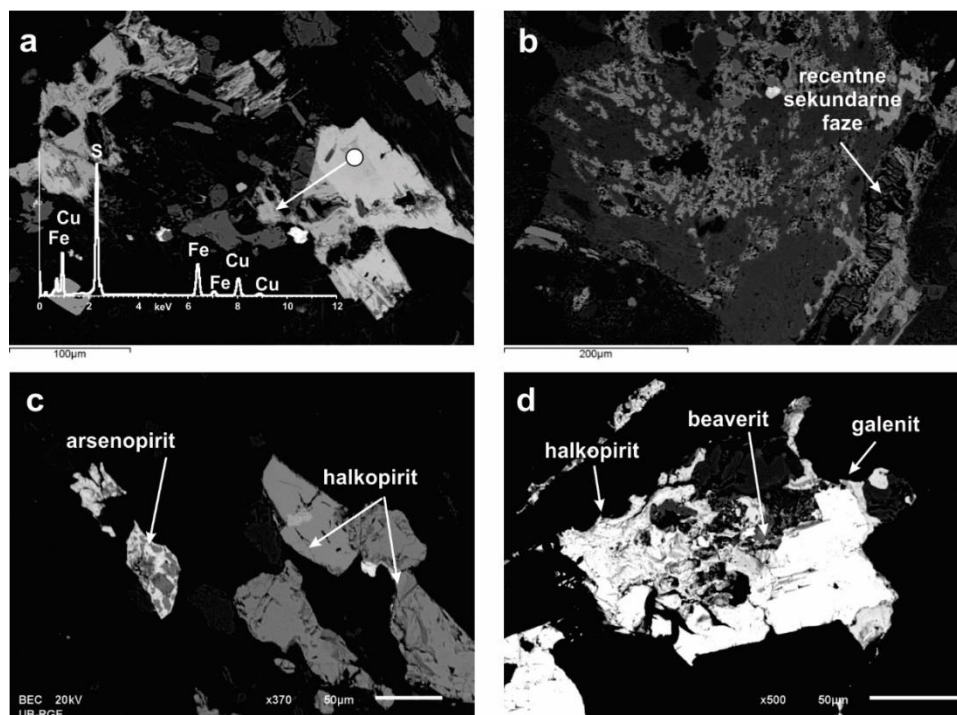
U uzorcima sa napuštenog odlagališta **O3** od primarnih sulfidnih minerala optičkim ispitivanjima determinisani su pirotin, pirit, galenit, sfalerit, halkopirit i arsenopirit. Većina faza je prisutna uglavnom u vidu reliktnih zrna, koja su parcijalno zamenjena i cementovana recentnim sekundarnim mineralnim fazama.

Pirit se uglavnom pojavljuje u vidu sitnih alterisanih zrna veličine do oko 0,05 mm, ređe su to krupniji relikti pravilnih formi, takođe značajno alterisani (slika 4.8a, b). U pojedinim uzorcima sfalerit se javlja u obliku reliktnih formi sa sitnim inkluzijama halkopirita (slika 4.8c). Arsenopirit je zastupljen u manjim količinama i javlja se u vidu pravilnih kristalnih formi dužine od oko 0,1 do oko 0,5 mm (slika 4.8d). Galenit se javlja u obliku delimično pravilnih alterisanih zrna koja su u pojedinim uzorcima značajno krupnija i alterisana po pravcima cepljivosti (slika 4.8e). Zrna halkopirita su nepravilnih formi, veličine do oko 0,2 x 0,1 mm. U pojedinim uzorcima uočava se njegova transformacija u sekundarni kovelin (slika 4.8f).



Slika 4.8. Rudnomikroskopski snimci uzoraka sa odlagališta O3: a, b) relikti alterisanog pirita, ||N; c) relikti sfalerita sa inkluzijama halkopirita, ||N; d) pravilna zrna arsenopirita, ||N; e) krupna zrna galenita sa izraženim pravcima cepljivosti, ||N; f) kovelin po halkopiritu, ||N.

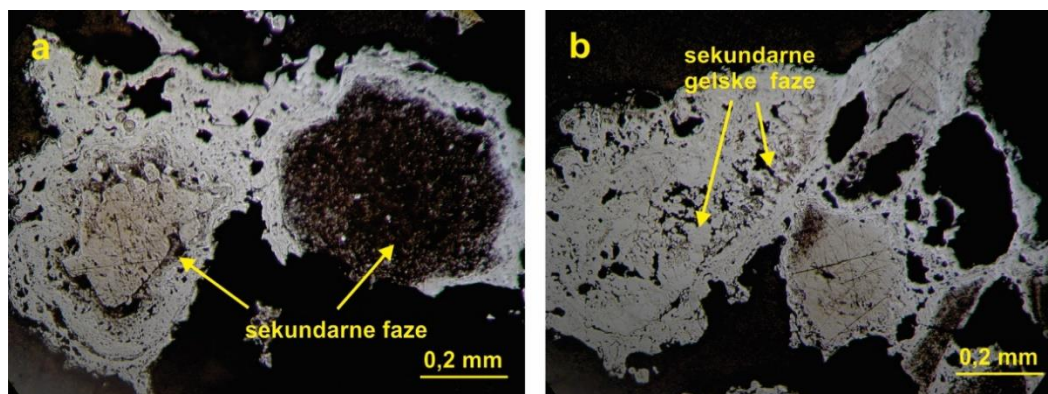
SEM-EDS analizama istih uzoraka potvrđeno je prisustvo relikata primarnih sulfida: pirofina, galenita, sfalerita, halkopirita, arsenopirita i pirita. U pojedinim uzorcima (O3-B i O3-E) u nešto povišenoj količini u odnosu na ostale sulfide javlja se halkopirit u obliku delimično pravilnih zrna (slika 4.9a). U ovim uzorcima recentne sekundarne mineralne vrste su formirane i u dubljim delovima uzoraka, uglavnom duž pukotina (slika 4.9b). U ostalim uzorcima od primarnih sulfida dominira pirofina, a u značajnijim količinama javljaju se galenit, halkopirit i arsenopirit (slika 4.9c). Na kontaktu delimično raspadnutih zrna galenita i halkopirita javljaju se nepravilna zrna sekundarnog beaverita - $\text{PbCu}(\text{Fe},\text{Al})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (slika 4.9d). Treba naglasiti da analizirani sulfidi u svim uzorcima sadrže i značajne količine kiseonika (do maksimalno 7 tež.%).



Slika 4.9. BSE snimci uzoraka sa odlagališta O3: a) delimično pravilan halkopirit sa EDS spektrom, b) recentne sekundarne faze u pukotinama, c) zrna arsenopirita i halkopirita i d) beaverit na kontaktu galenita i halkopirita.

4.1.2.4 Rudna mineralizacija u materijalu sa napuštenog odlagališta O4

Optičkim i SEM-EDS ispitivanjima u uzorcima sa odlagališta O4 nisu determinisani primarni sulfidni minerali i mineralne faze oksidacione zone. Uočavaju se samo recentne sekundarne faze prisutne u obliku nepravilnih nagomilanja ili gelskih, kolomorfnih forme (slika 4.10a,b).



Slika 4.10. Rudnomikroskopski snimci uzoraka sa odlagališta O4: a,b) kolomorfne forme i nepravilna nagomilanja recentnih sekundarnih faza IN.

4.1.2.5 Sadržaj mikroelemenata u primarnim sulfidima

Sadržaj mikroelemenata u primarnim sulfidima (pirotin, sfalerit, pirit, halkopirit i arsenopirit) u uzorcima sa aktivnih i napuštenih odlagališta dobijen je LA-ICP-MS metodom. Radi poređenja sadržaja mikroelemenata u reliktima sulfida (uzorci sa odlagališta) i neraspadnutim primarnim sulfidima urađene su i analize sulfida u uzorcima iz rudnih tela koji nisu bili izloženi na odlagalištima, odnosno ekstremnim uticajima atmosferskih faktora (dodatni uzorci – tabela 3.5). Tako su pored sulfida iz otpadnog materijala sa odlagališta prikazani i rezultati LA-ICP-MS analiza dominantnih sulfida u rudnom telu Jezero (uzorci 1 i 2), rudnom telu Srednji Šturac (uzorak 3) i rudnom telu Nova Jama (uzorak 4).

U uzorku sa aktivnog odlagališta O1-A analizirana su zrna pirotina (Pyrr) i arsenopirita (AsPy), dok su kod uzorka O1-C urađene samo analize pirotina. Rezultati su prikazani u tabeli 4.1. Rezultati ukazuju da pirotin u uzorcima sa aktivnog odlagališta O1 ima visoke i ujednačene sadržaje nikla ($\approx 620 - 720$ ppm), kao i visoke i ujednačene sadržaje kobalta ($\approx 270 - 390$ ppm). Međutim sadržaji arsena u ovim pirotinima značajno variraju od minimilnih oko 3 ppm do maksimalnih 660 ppm (tabela 4.1 **bold**). U arsenopiritu iz materijala sa istog odlagališta javljaju se visoki sadržaji kobalta (≈ 2790 ppm) i nikla (≈ 1150 ppm).

Sadržaji mikroelemenata u ovim pirotinima pre izlaganja atmosferskim uslovima u uzorcima sa prvog (uzorak 1) i drugog horizonta (uzorak 2) rudnog tela Jezero prikazani su u tabeli 4.2. Pirotin u uzorku iz rudnog tela Jezero sa prvog horizonta ima ekstremno visoke sadržaje nikla (≈ 2380 do 2940 ppm) i visoke sadržaje kobalta (≈ 300 do 330 ppm), dok su sadržaji arsena izrazito niski (maksimalno do oko 5 ppm) - tabela 4.2 **bold**. Pirotin iz istog rudnog tela sa drugog horizonta pokazuje variranje u sadržajima nikla ($\approx 140 - 970$ ppm), kao i kobalta ($\approx 51 - 132$ ppm) - tabela 4.2 **bold**.

U uzorcima sa aktivnog odlagališta O2 od primarnih sulfida prisutan je uglavnom galenit. Već je naglašeno da LA-ICP-MS metoda nije pogodna za analizu minerala sa visokim sadržajem olova, tako da galenit iz ovih uzoraka nije analiziran.

U različitim uzorcima sa napuštenog odlagališta O3 (O3-A, O3-B, O3-D i O3-E) analiziran je sadržaj mikroelemenata u više primarnih sulfida (pirotin, pirit, halkopirit, arsenopirit i sfalerit). Rezultati su prikazani u tabelama 4.3 i 4.4. U analiziranim pirotinima sa ovog odlagališta sadržaji nikla su izrazito niski (do oko 5 ppm), a sadržaji kobalta pokazuju variranje ($\approx 1 - 130$ ppm), dok se varijabilni sadržaji telura ($\approx 1 - 650$ ppm) i bizmuta ($\approx 2 - 125$ ppm) javljaju u analiziranim piritima. Izrazito visoki sadržaji nikla, bakra i cinka javljaju se samo u jednom analiziranom zrnu pirita. Halkopiriti u uzorcima sa ovog odlagališta karakterišu varijabilni sadržaji cinka ($\approx 590 - 10700$ ppm), srebra ($\approx 5 - 665$ ppm) i antimona ($\approx 0,6 - 320$ ppm). Arsenopirit u materijalu iz ovog odlagališta pokazuje visoke sadržaje bakra ($\approx 308 - 1385$ ppm), telura ($\approx 1280 - 3605$ ppm) i bizmuta ($\approx 52 - 2115$ ppm). Svi analizirani sfaleriti pokazuju izrazito visoke sadržaje kadmijuma ($\approx 3280 - 3660$ ppm), indijuma ($\approx 3318 - 3666$ ppm) i mangana ($\approx 3174 - 4087$ ppm) - tabele 4.3 i 4.4 **bold**. Pirotini koji se javljaju u uzorku rudnog tela Srednji Šturac pokazuju ujednačeno visoke sadržaje kobalta ($\approx 133 - 143$ ppm) i nikla ($\approx 565 - 604$ ppm) – tabela 4.5 **bold**.

Kako se primarni sulfidi ne javljaju u uzorcima sa napuštenog odlagališta O4, urađene su samo analize pirotina iz rudnog tela Nova Jama (uzorak 4) koji je nekada deponovan na ovom odlagalištu (tabela 4.5.). Analizirani pirotini u ovom uzorku rudnog tela Nova Jama pokazuju ujednačeno visoke sadržaje kobalta ($\approx 225 - 256$ ppm) i nikla ($\approx 1102 - 1207$ ppm) – tabela 4.5 **bold**.

Tabela 4.1. Sadržaj mikroelemenata (ppm) u zrnima pirotina (Pyrr) i arsenopiritu (AsPy) - uzorci sa odlagališta O1

element	uzorak O1-A													uzorak O1-C		
	Pyrr-01	Pyrr-02	Pyrr-03	Pyrr-04	Pyrr-05	Pyrr-06	Pyrr-07	Pyrr-08	Pyrr-09	Pyrr-10	Pyrr-11	Pyrr-12	AsPy01	Pyrr-01	Pyrr-02	Pyrr-03
V	0,859	0,717	0,966	3,390	1,162	2,682	4,199	1,518	5,512	1,774	1,313	1,348	12,099	<0,867	<1,117	5,660
Cr	52,230	53,680	56,750	68,500	55,680	46,969	56,925	46,865	63,673	59,102	42,361	52,253	43,648	64,000	56,140	74,220
Mn	107,040	73,280	70,140	133,110	65,680	165,127	282,909	75,401	104,630	70,905	75,955	66,959	666,305	110,890	76,060	416,850
Co	331,980	314,180	319,080	322,420	305,090	308,177	277,193	318,685	359,930	313,962	318,322	336,791	2793,423	338,160	334,380	387,720
Ni	683,500	694,410	688,250	688,200	630,750	645,682	669,569	669,126	698,426	624,182	691,651	696,552	1150,853	690,440	723,700	627,770
Cu	2,493	2,974	2,818	3,355	4,229	3,503	2,374	2,206	3,527	2,553	2,569	3,022	<4,066	<2,312	<4,435	<15,271
Zn	8,097	6,869	6,806	7,644	7,914	8,778	8,050	6,857	8,155	7,031	6,664	6,545	<12,166	<6,417	<8,575	<26,563
Ga	1,203	1,037	1,244	2,090	1,458	1,815	1,678	1,640	1,765	1,788	1,444	1,499	<2,448	<0,983	<1,292	<4,310
Ge	2,010	1,115	1,126	1,162	1,517	1,334	<0,950	<0,911	<1,271	<1,124	0,986	<1,103	36,177	<0,975	<1,376	<1,450
As	3,733	3,374	4,386	219,440	138,470	12,550	20,201	<12,634	14,345	660,452	257,526	166,691	g.e.	<3,659	<4,084	<15,114
Se	10,520	14,030	12,474	14,212	16,878	<18,462	<13,693	17,706	17,544	19,204	<15,241	<14,103	<21,636	19,930	23,830	54,670
Mo	1,852	1,591	1,693	2,043	1,987	<2,365	<1,249	<1,740	<1,865	<2,238	<1,552	<1,852	18,350	<1,828	<2,425	<7,202
Ag	4,170	0,730	0,280	0,480	1,590	19,614	5,092	2,367	1,468	<0,231	2,359	1,826	0,573	0,270	0,350	1,290
Cd	1,520	1,860	1,329	1,057	1,420	1,636	2,252	1,756	1,676	1,503	1,404	2,300	1,341	<1,167	2,670	<4,607
In	0,056	0,064	0,105	0,073	0,122	<0,067	<0,056	<0,059	<0,070	<0,061	<0,049	<0,055	<1,472	<0,063	<0,065	<0,259
Sn	0,889	0,716	1,148	1,140	1,287	<1,043	<0,939	<0,861	10,806	<0,812	<0,762	<0,871	0,493	1,010	<1,074	<3,889
Sb	0,581	0,478	0,658	0,632	0,806	<0,420	0,934	<0,516	0,916	<0,485	<0,605	<0,485	5,831	<0,662	<0,633	4,340
Te	2,609	2,980	3,553	3,044	4,540	3,453	<2,067	<1,485	<2,726	<3,215	<1,817	<2,680	137,605	<1,982	<3,660	<11,875
W	0,347	0,318	0,493	0,574	0,652	<0,439	<0,306	<0,424	3,518	<0,256	<0,267	<0,437	42,352	<0,334	<0,384	<1,685
Au	0,111	0,116	0,142	0,153	0,202	<0,182	<0,141	<0,147	<0,162	<0,147	<0,182	<0,137	0,891	<0,173	<0,185	0,500
Hg	0,719	0,808	0,806	0,910	0,964	<1,045	<0,968	<0,801	<0,981	<1,112	<1,277	<0,986	<0,378	0,550	0,530	<1,588
Tl	0,220	0,164	0,216	0,199	0,280	0,328	0,307	<0,148	<0,181	<0,106	<0,151	<0,156	<1,466	<0,277	<0,201	1,400
Pb	2,870	1,610	0,430	1,920	3,230	78,209	99,881	7,017	8,820	0,608	4,037	0,802	<0,222	1,870	1,340	21,840
Bi	2,790	2,350	0,200	1,790	8,320	78,588	24,225	13,608	8,653	0,265	6,311	0,572	35,939	0,730	2,360	12,500

g.e. – glavni element.

Tabela 4.2. Sadržaj mikroelemenata (ppm) u pirotinima (Pyrr) - uzorci iz rudnog tela Jezero

element	uzorak 1 – horizont 1					uzorak 2 – horizont 2								
	Pyrr-01	Pyrr-02	Pyrr-03	Pyrr-04	Pyrr-05	Pyrr-06	Pyrr-07	Pyrr-08	Pyrr-09	Pyrr-10	Pyrr-11	Pyrr-12	Pyrr-13	
V	<0,863	<0,660	<0,949	<0,847	<1,026	<0,715	<1,012	<0,966	<0,943	<1,213	<0,970	<0,933	<1,002	
Cr	53,710	61,250	49,020	56,360	52,880	49,310	58,480	57,050	59,150	49,550	56,340	60,300	58,400	
Mn	83,050	82,870	81,130	85,670	76,420	73,150	76,170	71,180	76,490	70,350	75,620	70,930	75,910	
Co	330,280	303,430	306,990	305,440	298,620	132,400	112,150	116,130	120,170	52,560	51,500	59,600	52,100	
Ni	2934,310	2379,280	2826,030	2907,230	2927,160	638,570	966,180	538,230	602,430	196,290	225,400	140,960	207,830	
Cu	<2,422	<2,101	<2,877	<2,257	<2,846	<3,211	<2,630	<3,674	<3,304	<2,701	<2,910	3,160	<2,207	
Zn	<6,813	<6,940	<8,371	<6,506	<7,880	<10,072	<6,554	<9,057	8,790	<11,095	<10,904	<5,895	<9,726	
Ga	<1,336	<1,133	<1,210	<1,017	<1,416	<1,402	<1,122	<1,343	<1,493	<1,419	<1,335	<1,103	<1,324	
Ge	<1,227	<1,008	<1,404	<1,113	<1,149	<1,270	<1,078	<1,336	<1,475	<1,491	<1,244	<1,174	<0,978	
As	<3,455	<3,287	<3,379	<3,302	<5,361	14,060	15,650	10,180	17,980	14,260	<9,944	<11,265	15,290	
Se	39,310	19,700	19,680	33,940	<18,809	42,110	33,560	41,550	57,660	23,300	<14,967	<11,673	<12,798	
Mo	<1,650	<1,522	<1,703	<1,722	<1,858	<1,895	<1,695	<2,173	<1,980	<2,460	<1,699	<1,289	<1,496	
Ag	4,760	0,940	<0,275	1,330	<0,264	0,630	0,740	0,560	1,670	<0,265	<0,278	<0,256	<0,252	
Cd	<1,146	<1,136	<1,249	<1,082	<1,704	<1,429	<1,108	<1,409	<1,277	<1,917	<1,571	<1,371	<1,134	
In	<0,059	<0,078	<0,083	<0,081	<0,072	<0,071	<0,097	<0,089	<0,076	<0,083	<0,080	<0,065	<0,094	
Sn	<0,869	<0,807	<0,934	<0,955	<1,161	<1,341	<1,124	<1,092	<1,313	<1,182	<0,905	<0,772	<0,727	
Sb	<0,588	<0,457	<0,594	<0,550	<0,581	<0,611	<0,416	<0,624	<0,879	<0,455	<0,774	<0,526	<0,423	
Te	3,590	<2,762	<3,206	<3,317	<4,831	<6,182	<3,727	<3,248	<5,524	<2,393	<4,666	<3,500	<3,247	
W	<0,149	<0,419	<0,288	<0,239	0,240	<0,538	<0,433	<0,342	<0,581	<0,473	<0,301	<0,372	<0,559	
Au	<0,095	<0,114	0,120	<0,175	<0,217	<0,157	<0,173	<0,169	<0,159	<0,189	<0,213	<0,181	<0,132	
Hg	<0,711	<0,677	0,680	<0,515	0,830	<0,901	<0,862	<0,843	<0,885	<1,114	<0,907	<0,948	0,660	
Tl	0,200	<0,177	<0,174	<0,182	<0,290	<0,181	<0,175	<0,189	<0,187	<0,349	<0,255	<0,151	<0,159	
Pb	626,150	128,430	0,500	1,740	0,630	0,570	<0,263	0,420	1,570	<0,264	0,470	0,250	<0,266	
Bi	30,310	3,360	0,740	2,650	0,440	0,870	0,440	0,800	0,670	<0,131	0,160	0,410	0,140	

Tabela 4.3. Sadržaj mikroelemenata (ppm) u zrnima pirita (Py), halkopirita (Cpy), sfalerita (Sph) i arsenopirita (AsPy) – uzorci sa odlagališta O3

element	uzorak O3-A									uzorak O3-B					
	Py-01	Cpy-01	Cpy-02	Py-02	Sph-01	Sph-02	Py-03	Py-04	Cpy-03	Cpy-01	Sph-01	Sph-02	AsPy-01	AsPy-02	AsPy-03
V	<0,732	<1,449	<1,065	10,602	<1,078	<1,041	<0,594	<0,705	<1,792	<1,4546	<1,331	<1,106	12,327	5,246	2,828
Cr	44,686	21,888	24,794	44,333	<12,549	16,656	42,632	33,279	26,836	30,072	<15,569	20,534	35,871	51,924	41,727
Mn	64,763	39,4	35,544	57,938	3380,663	3174,182	74,973	88,142	39,005	33,867	3586,568	3651,254	42,387	41,631	42,483
Co	22,841	2,726	1,394	0,373	205,752	226,480	12,466	16,65	1,724	<0,72	149,628	145,255	353,373	6,802	11,607
Ni	3126,374	<4,316	<3,494	<2,213	<3,646	<2,725	77,964	113,989	<4,514	<4,783	<3,595	<3,048	63,106	<7,354	<7,928
Cu	1473,086	g.e.	g.e.	32,452	193,222	116,055	5,517	66,934	g.e.	g.e.	107,081	539,567	1384,719	308,417	884,356
Zn	7316,526	8442,935	2455,193	45,464	g.e.	g.e.	5,611	186,759	8972,009	589,278	g.e.	g.e.	54,837	<14,247	45,834
Ga	<0,907	<1,621	2,432	<0,863	1,378	<1,394	<0,685	<0,653	<1,746	2,075	2,594	<1,142	<1,158	<2,704	<2,447
Ge	0,427	<0,887	1,703	<0,547	<0,683	<0,625	0,787	1,032	<0,958	1,484	<0,837	<0,632	39,045	30,945	30,158
As	<1,143	<1,639	<2,71	24,144	<1,69	<2,294	27,17	30,902	<1,966	2,717	<1,427	<1,239	493072,2	362736,3	368611,7
Se	16,949	<9,368	<11,133	<5,338	26,757	27,724	42,973	54,177	<13,889	16,023	17,595	27,322	58,225	29,109	31,51
Mo	<0,968	<1,376	<1,257	15,791	<1,12	<1,568	<0,705	<0,664	<1,943	<2,678	<1,438	<1,277	6,924	<2,325	<3,242
Ag	8,545	463,082	443,727	1,034	0,748	0,769	18,312	8,648	396,799	561,132	0,634	1,981	2,285	0,67	1,4
Cd	46,510	53,303	16,418	1,104	3657,237	3658,734	<0,355	0,919	54,968	4,623	3514,021	3652,497	3,675	<1,66	2,696
In	45,301	55,626	17,168	1,015	3620,973	3605,057	0,427	0,715	55,602	5,566	3496,729	3675,516	3,952	<1,49	<2,045
Sn	10,701	10,335	10,998	<0,027	6,23	7,895	0,015	0,031	9,991	6,121	12,798	14,207	0,423	0,337	0,917
Sb	44,666	60,376	321,025	<0,44	<0,634	<0,666	<0,304	<0,333	53,437	145,059	0,687	<0,544	1,313	1,484	1,081
Te	23,488	1,755	0,965	20,758	<0,234	<0,371	654,553	518,888	0,936	2,749	<0,404	<0,269	1280,323	2597,468	3604,883
W	<1,362	<1,538	<2,171	<0,978	<1,683	<2,007	<0,687	<1,295	<2,364	<3,478	<1,263	<2,475	171,015	59,367	74,129
Au	<0,164	<0,366	<0,189	0,297	<0,339	<0,263	0,195	0,141	<0,237	<0,633	<0,371	<0,196	1,745	<0,382	<0,485
Hg	<0,065	<0,143	<0,12	<0,081	<0,158	<0,125	<0,06	<0,078	<0,163	<0,134	<0,099	<0,106	10,535	5,393	4,463
Tl	<0,299	0,76	0,694	0,288	16,557	14,765	<0,273	<0,226	0,669	0,597	16,890	20,040	1,509	0,987	1,477
Pb	0,144	<0,113	<0,124	3,485	<0,079	<0,072	18,763	11,053	<0,096	<0,167	0,084	<0,048	0,378	<0,214	3,104
Bi	112,807	2,469	6,571	37,732	0,245	<0,146	16,667	125,532	2,684	3,521	0,396	<0,151	166,272	52,007	2114,742

g.e. – glavni element.

Tabela 4.4. Sadržaj mikroelemenata (ppm) u zrnima pirita (Py), halkopirita (Cpy), sfalerita (Sph) i pirotina (Pyrr) – uzorci sa odlagališta O3

element	uzorak O3-D											uzorak O3-E		
	Cpy-01	Cpy-02	Pyrr-01	Pyrr-02	Pyrr-03	Sph-01	Sph-02	Sph-03	Pyrr-03	Pyrr-04	Cpy-03	Py-01	Py-02	Cpy-01
V	<1,489	<1,267	<0,821	<1,269	<1,406	<1,475	<1,638	<1,110	2,150	1,370	<0,546	<1,277	<0,923	4,972
Cr	26,865	24,706	44,647	41,578	44,364	<16,441	<17,445	13,353	61,830	53,130	26,890	31,674	41,497	33,346
Mn	36,843	32,511	72,354	75,036	72,028	3957,960	3832,369	4087,195	88,990	78,250	32,820	49,747	54,002	63,486
Co	8,939	4,137	56,117	38,054	1,326	172,457	186,219	162,532	129,940	18,090	3,420	172,789	172,381	82,020
Ni	<3,072	<2,508	<2,600	<2,823	<3,324	<5,074	<3,908	<2,667	5,080	1,640	<1,996	221,847	227,832	194,179
Cu	g.e.	g.e.	2,329	23,728	<3,243	1733,623	661,250	1225,102	37,180	11,870	g.e.	<3,167	383,900	g.e.
Zn	10705,21	6598,894	<4,276	8,128	<7,179	g.e.	g.e.	g.e.	39,980	13,420	797,130	<7,188	175,488	4436,604
Ga	<1,3279	<1,629	<0,787	<1,811	<1,253	<1,740	2,018	<1,124	<0,560	<0,551	<0,929	<1,133	<0,833	3,623
Ge	<0,724	<0,646	<0,558	<0,819	1,009	<1,006	<1,030	<0,688	<0,585	<0,606	<0,929	0,765	<0,827	<1,162
As	60,886	51,576	14,331	<8,498	<9,141	<11,298	<11,962	9,463	<5,959	<5,356	<8,170	13,711	32,411	414,505
Se	24,771	22,123	10,578	<13,131	<17,735	26,256	21,101	24,572	7,400	<6,364	<9,113	<18,374	<15,836	<21,630
Mo	<1,592	<1,382	<1,331	<1,456	<2,018	<1,994	<1,538	<1,186	2,040	0,640	<1,211	<1,232	<1,213	2,179
Ag	176,430	655,505	0,198	15,021	<0,176	5,326	2,481	3,674	11,830	1,060	285,040	0,285	0,186	5,647
Cd	65,606	37,726	0,429	0,844	<0,902	3339,887	3285,017	3623,245	<0,744	<0,718	5,950	<0,754	3,161	17,605
In	69,905	36,372	<0,561	0,871	<0,961	3405,600	3318,056	3666,652	<0,034	<0,028	14,330	1,507	2,881	16,471
Sn	9,294	7,946	<0,026	0,033	<0,047	17,897	17,949	17,134	<0,517	<0,420	120,210	<0,045	<0,046	<0,058
Sb	46,301	89,836	0,512	<0,810	<1,028	<0,966	<0,844	<0,564	23,890	26,650	0,840	<0,655	<0,635	<0,674
Te	4,591	1,991	64,072	13,614	28,136	<0,329	<0,428	<0,296	<1,719	<1,771	<2,175	0,908	4,241	10,396
W	<2,592	<1,786	<1,231	<2,461	<2,837	<1,790	<1,385	<1,922	<0,145	<0,247	<0,144	<2,092	<2,813	<3,420
Au	<0,399	<0,307	<0,255	0,539	<0,281	<0,265	<0,286	<0,366	<0,059	<0,073	<0,118	<0,187	<0,229	<0,233
Hg	<0,098	<0,195	<0,099	<0,075	0,096	<0,209	<0,145	<0,136	<0,416	<0,341	<0,508	<0,066	<0,160	<0,146
Tl	<0,958	<0,905	<0,615	<0,782	<0,743	9,258	8,101	8,304	2,830	4,290	<0,149	1,531	1,581	3,896
Pb	<0,157	<0,138	4,124	1,098	2,451	<0,221	<0,116	<0,067	30,540	11,630	1,710	<0,086	0,225	4,394
Bi	5,717	3,983	7,641	13,714	7,542	1,457	0,967	0,368	<0,059	0,100	<0,089	1,930	120,815	785,359

g.e. – glavni element.

Tabela 4.5. Sadržaj mikroelemenata (ppm) u zrnima pirofena (Pyrr) – uzorci iz rudnih tela Srednji Šturac i Nova Jama

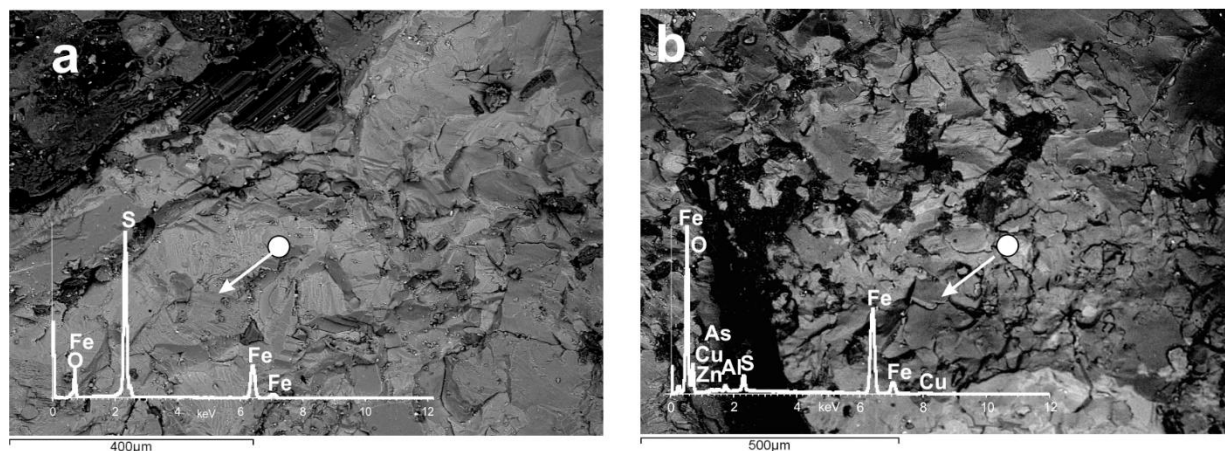
element	Srednji Šturac – uzorak 3					Nova Jama – uzorak 4				
	Pyrr-01	Pyrr-02	Pyrr-03	Pyrr-04	Pyrr-05	Pyrr-01	Pyrr-02	Pyrr-03	Pyrr-04	Pyrr-05
V	<0,791	<0,781	<0,759	<0,886	<0,921	<1,049	<1,100	<0,785	<0,839	<0,946
Cr	49,640	63,950	60,530	56,050	43,460	44,560	46,050	43,620	46,590	57,370
Mn	80,600	77,500	82,440	88,320	85,860	76,180	76,140	72,350	75,810	71,010
Co	135,670	143,010	137,910	133,380	135,040	232,710	230,810	238,520	225,090	256,350
Ni	596,680	604,290	583,960	564,950	573,210	1102,330	1207,130	1156,950	1178,540	1198,250
Cu	<3,445	<2,549	<2,919	<3,591	<2,804	<3,038	<3,474	3,430	<2,990	<2,364
Zn	<13,809	<10,583	7,900	<10,159	<8,824	<9,009	<8,933	<9,658	<7,353	<9,805
Ga	<1,304	<1,063	<0,876	<1,455	<1,026	<1,324	<1,184	<1,311	<1,223	<1,168
Ge	<1,274	<1,218	<0,967	<1,339	<1,219	<1,178	<1,293	<1,398	<1,179	<1,342
As	<12,349	9,800	<9,554	<10,558	11,770	8,090	<8,126	<8,687	<6,836	<9,043
Se	<18,016	<15,103	19,580	43,720	20,150	<12,136	<14,081	14,850	<11,153	16,870
Mo	<1,936	<1,504	<1,692	<1,827	<1,802	<1,743	<2,569	<1,626	1,250	<1,616
Ag	<0,234	<0,291	0,340	<0,301	<0,251	<0,211	<0,297	<0,257	<0,192	0,260
Cd	<1,271	<1,573	1,850	2,020	<1,060	<1,503	<1,354	<1,627	<1,428	<1,538
In	<0,063	<0,059	<0,090	<0,078	<0,079	<0,069	<0,080	<0,089	<0,083	<0,062
Sn	<0,940	<0,831	<0,744	<0,809	<0,667	<0,774	<1,126	<1,079	<0,862	<0,879
Sb	<0,601	0,770	<0,496	<0,548	<0,601	0,690	<0,436	<0,587	<0,386	<0,539
Te	<4,222	<3,057	<2,774	<3,623	<3,331	<4,992	<3,378	<5,648	1,910	<3,583
W	<0,358	<0,301	<0,291	<0,782	<0,317	<0,418	<0,481	<0,316	<0,494	<0,637
Au	<0,139	<0,112	<0,174	<0,198	<0,188	<0,205	<0,312	<0,178	0,150	<0,221
Hg	<1,008	<0,816	<0,731	<0,734	<0,718	0,840	<0,793	1,020	0,840	1,230
Tl	<0,259	<0,264	<0,169	<0,211	<0,202	<0,203	<0,171	<0,241	<0,181	<0,235
Pb	<0,319	0,650	0,450	0,710	0,370	3,590	1,490	0,330	1,230	4,480
Bi	<0,146	<0,126	<0,140	<0,134	<0,118	0,640	<0,1634	0,170	<0,1584	<0,189

4.1.3 Mineraloške karakteristike skrama i kora

Mineraloške karakteristike skrama i kora skinutih sa površine uzoraka prikupljenih na ispitivanim odlagalištima prikazane su kroz rezultate SEM-EDS i rendgenskih analiza. Treba naglasiti da su pored recentnih sekundarnih faza u uzorcima većine ispitivanih skrama i kora prisutni i primarni sulfidi i/ili sekundarne faze iz oksidacione zone.

4.1.3.1 Mineraloške karakteristike skrama na uzorcima sa odlagališta O1

Na uzorcima iz aktivnog odlagališta **O1** prisutne su samo tanke skrame, a sastoje se od mešavine primarnih sulfida i recentnih sekundarnih faza. Od primarnih sulfida u ovim skramama su determinisani pirotin, sfalerit i male količine galenita i halkopirita. U analiziranim pirotinima se pored gvožđa i sumpora javlja i značajna količina kiseonika (slika 4.11a). Šupljine i prostor između zrna primarnih sulfida zapunjeni su Fe-oksidi/hidroksidima (slika 4.11b).

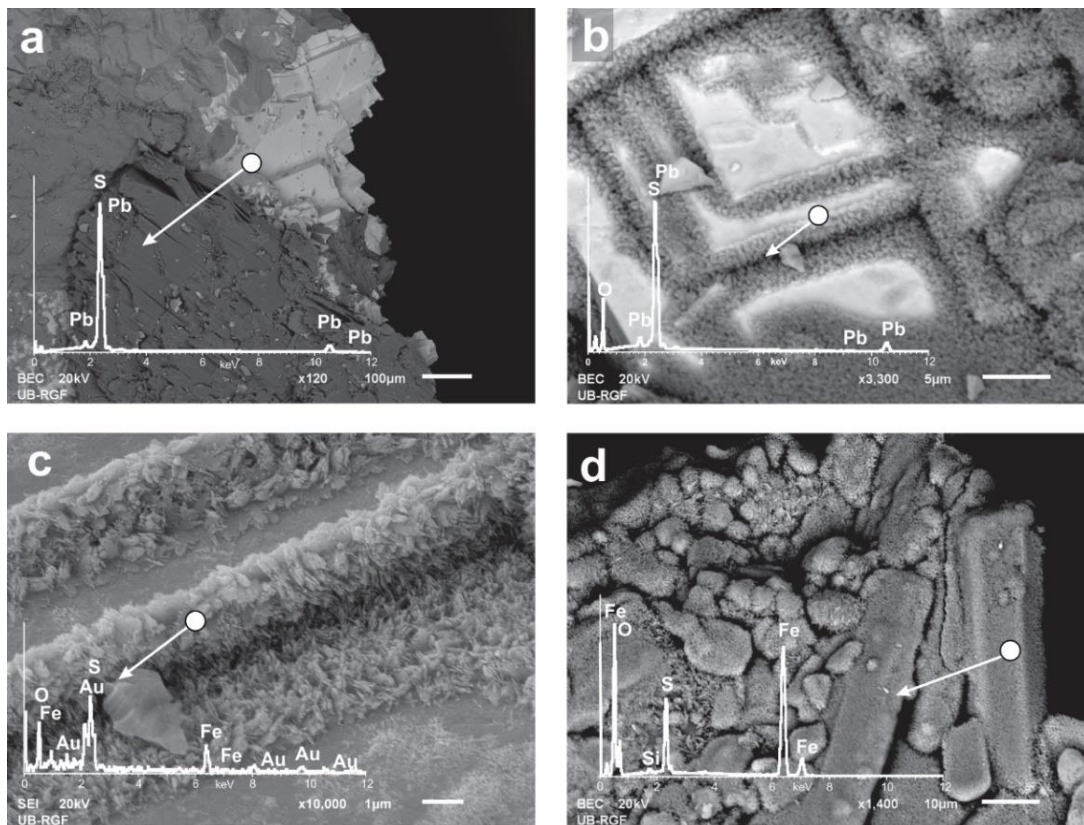


Slika 4.11. BSE snimci identifikovanih faza sa spektrima hemijskih analiza, iz nepoliranih uzoraka sa odlagališta O1: a) početak oksidacije pirotina, b) Fe-oksidi/hidroksidi između sulfidnih zrna.

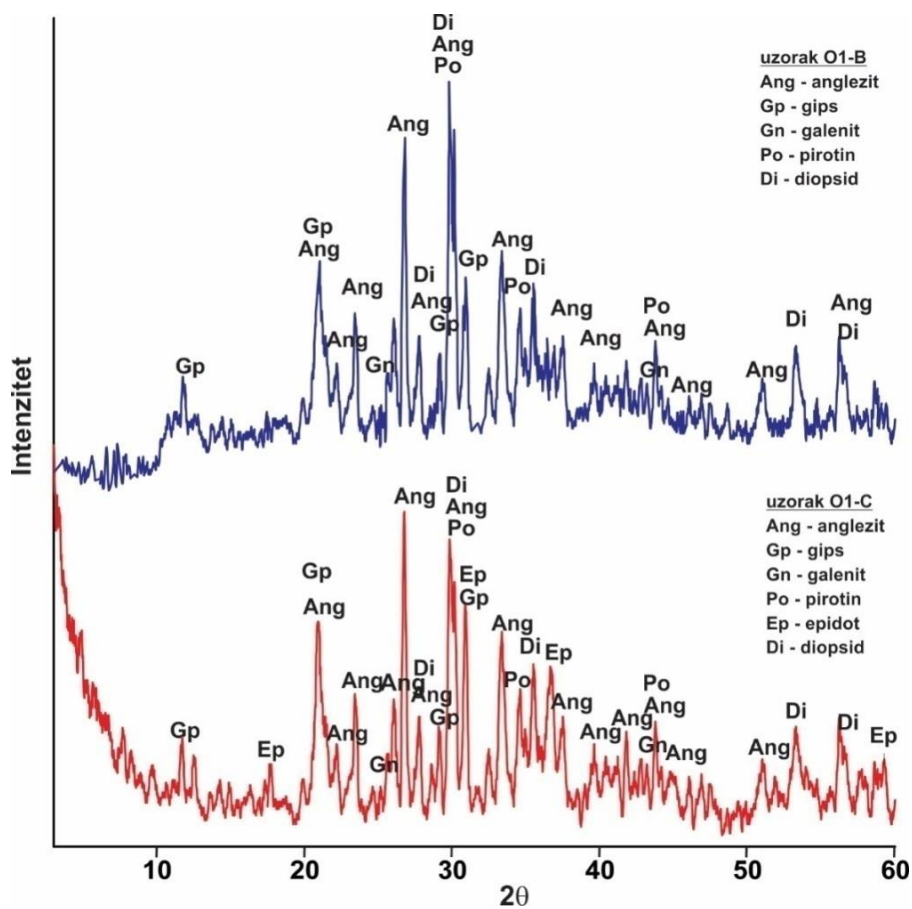
Galenit se javlja u obliku delimično pravilnih kristala zajedno sa tabličastim i/ili pritkastim kristalima gipsa (slika 4.12a). Osim dominantnog gipsa, recentne sekundarne mineralne vrste su i anglezit, gvožđeviti sulfati i Fe-oksidi/hidroksidi. Anglezit se uglavnom javlja u vidu pseudomorfoze po galenitu (slika 4.12b), dok se gvožđeviti sulfati javljaju u obliku ljustastih agregata nano- do mikroveličine (slika 4.12c). Ovi sulfati javljaju se po pravcima cepljivosti bivšeg galenita ili oblažu kristale epidota (slika 4.12d).

Rendgenskim analizama praha uzoraka skrama sa aktivnog odlagališta O1 potvrđeno je prisustvo mineralnih faza koje su identifikovane metodama optičke mikroskopije i SEM-EDS analizama. Naime, u analiziranim uzorcima identifikovani su primarni sulfidi - galenit i pirotin, zatim silikati diopsid i epidot, dok su recentne sekundarne mineralne vrste gips i anglezit. Sulfati gvožđa koji su determinisani SEM-EDS metodom nisu potvrđeni metodom rendgenske difrakcije praha, najverovatnije zbog niskog sadržaja koji je ispod detekcionog limita.

Reprezentativni dijagrami praha izdvojenih skrama sa uzoraka odlagališta O1 prikazani su na slici 4.13 (uzorci O1-B i O1-C). Treba napomenuti da se u svim analiziranim uzorcima javljaju iste faze, stim što bele skrame (O1-A, O1-C i O1-D) sadrže gips u većim količinama u odnosu na uzorke sivih skrama (O1-B i O1-E).



Slika 4.12. BSE snimci sa spektrima identifikovanih faza nepoliranih uzoraka sa odlagališta O1: a) galenit i gips, b) pseudomorfoza anglezita po galenitu, c) SEI snimak Fe-sulfata razvijenih po pravcima cepljivosti galenita i d) BSE snimak mikrokrystalnih agregata Fe-sulfata.

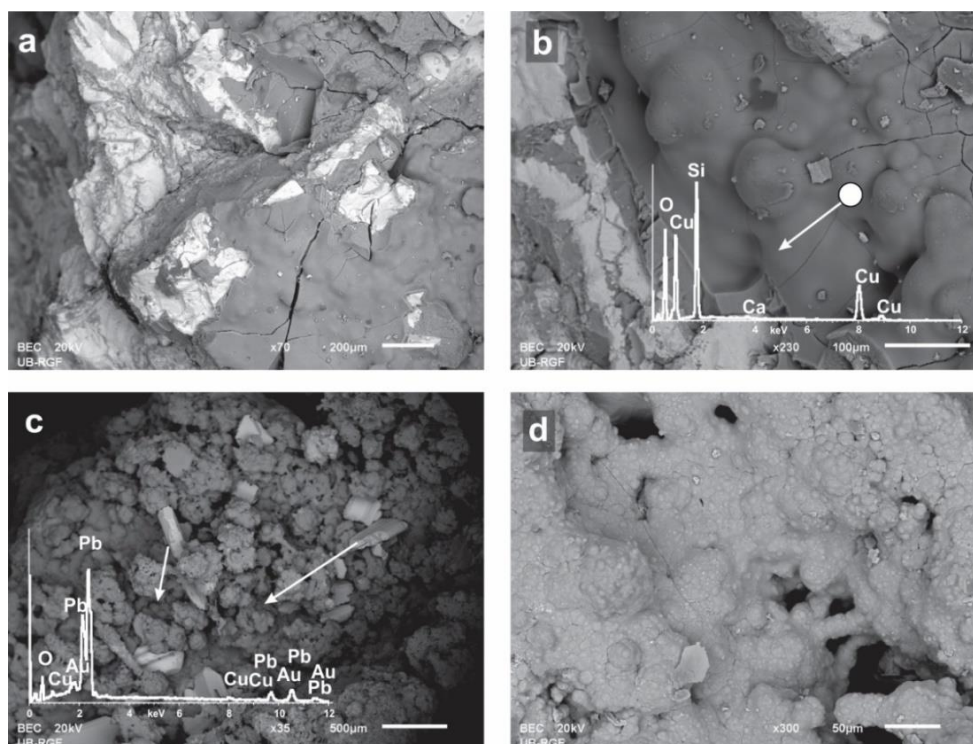


Slika 4.13. Reprezentivni difraktogrami uzoraka O1-B i O1-C sa odlagališta O1.

4.1.3.2 Mineraloške karakteristike skrama na uzorcima sa odlagališta O2

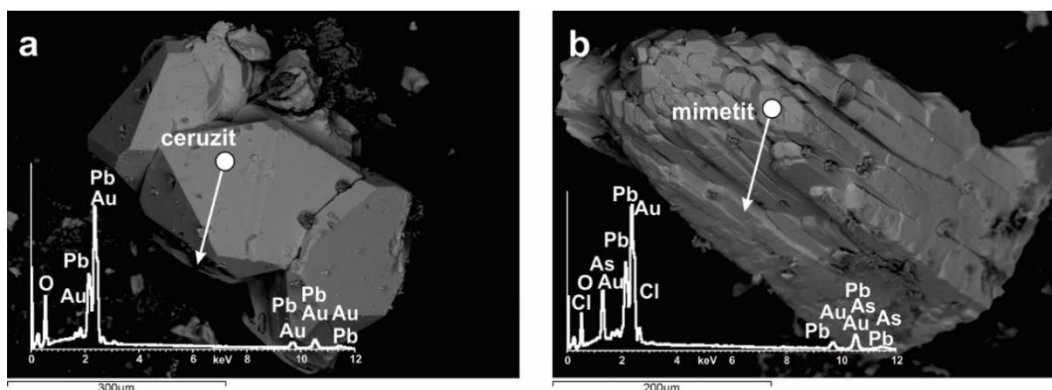
Ispitivanjem uzoraka skrama sa aktivnog odlagališta **O2** utvrđeno je prisustvo uglavnom sekundarnih faza iz oksidacione zone (ceruzita i plančeita), dok se od recentnih sekundarnih minerala javljaju samo oksidi/hidroksidi gvožđa.

Na uzorcima sa plavo-zelenim, svetloplavim i svetlozelenim skramama (O2-B, O2-C i O2-D) glavne mineralne faze su ceruzit i plančeit. Ceruzit se u ovim uzorcima javlja u vidu masivnih agregata (slika 4.14a), dok je plančeit prisutan u obliku bubrežastih agregata (slika 4.14b). Uzorci oker boje (O2-A i O1-E) sadrže ceruzit koji se javlja uglavnom u obliku pravilnih kristalnih formi (slika 4.14c), dok se Fe-oksidi/hidroksidi javljaju u vidu bubrežastih agregata (slika 4.14d).



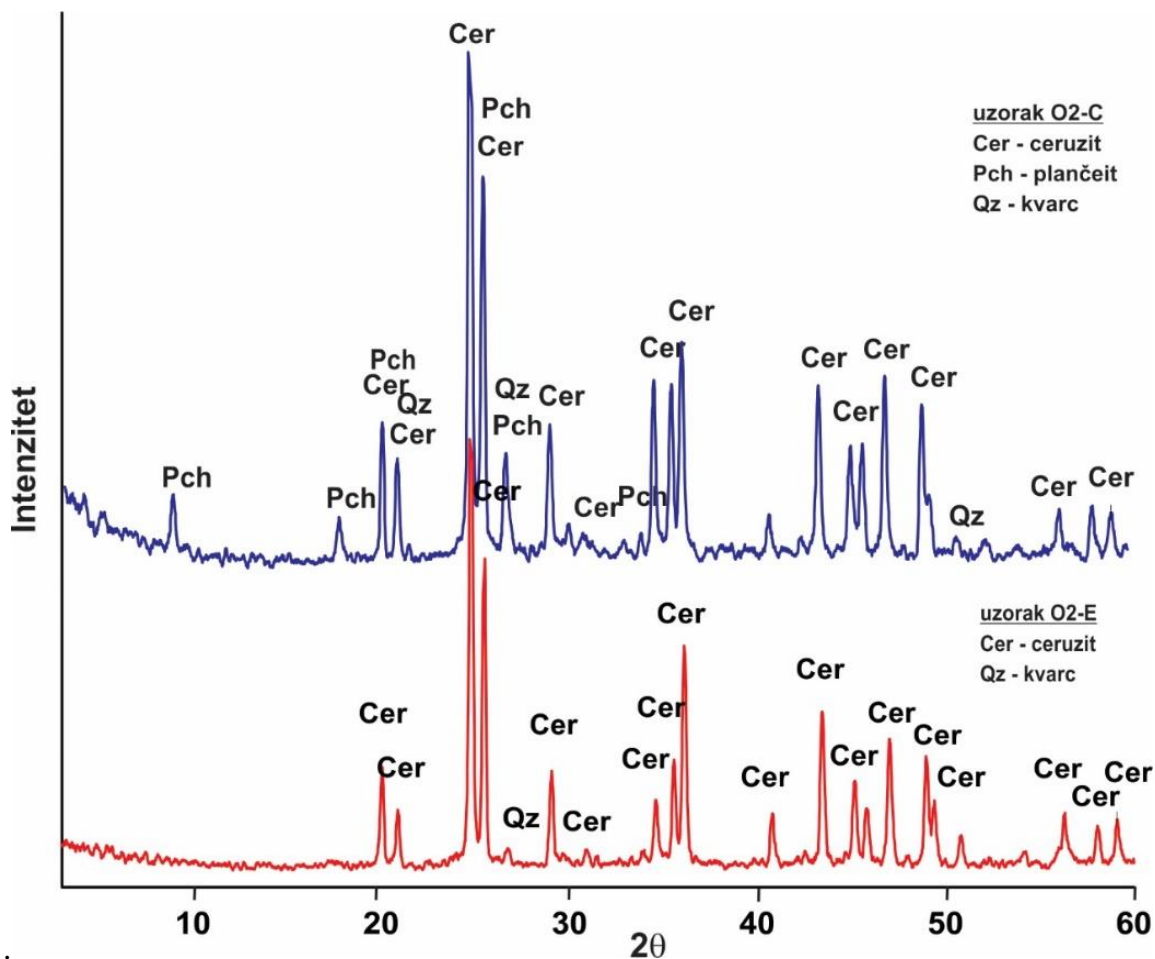
Slika 4.14. BSE snimci nepoliranih uzoraka sa odlagališta O2: a) masivni agregat ceruzita, b) bubrežasti agregat plančeita, c) kristali ceruzita i d) bubrežasti agregati Fe-oksida/hidroksida

Bezbojni do beli providni kristali kao i prozračni mednožuti kristali koji se javljaju u pukotinama ovih uzoraka su pincetom izdvojeni i posebno analizirani. Bezbojni mineral koji se javlja u obliku skupova pravilnih kristala, odnosno kristalnih agregata identifikovan je kao ceruzit (slika 4.15a), dok su mednožuti delimično pravilni kristali identifikovani kao mimetit - olovni arsenat sa hlorom – $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ (slika 4.15b).



Slika 4.15. BSE snimci nepoliranih uzoraka sa odlagališta O2: a) kristalni agregat ceruzita i b) kristalni agregat mimetita.

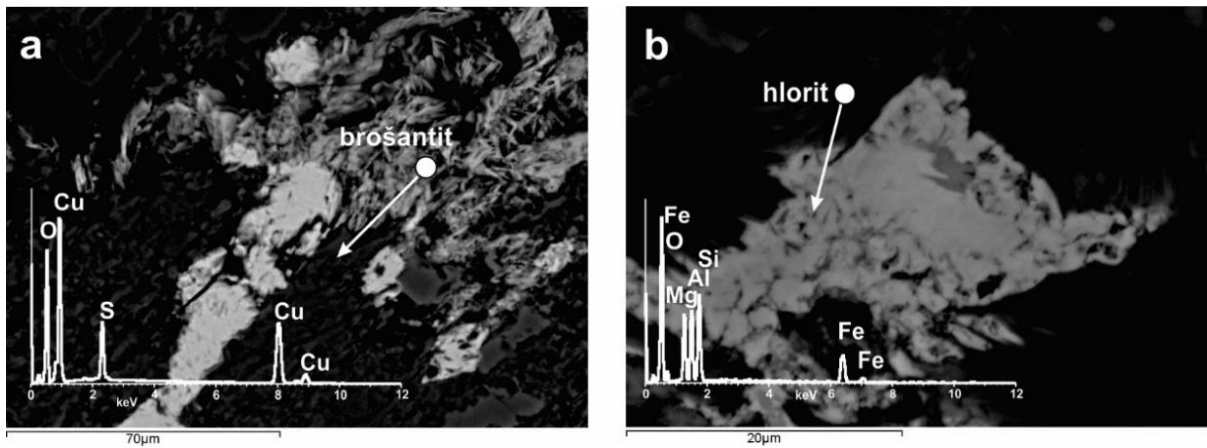
Rendgenskom difrakcijom praha uzoraka skrama sa aktivnog odlagališta O2 takođe su determinisani samo minerali iz oksidacione zone ležišta Rudnik – ceruzit i plančeit, dok je od primarnih faza utvrđen samo kvarc. U uzorcima sa oker do belim skramama (O2-A i O2-E) dominiraju kvarc i ceruzit, dok u uzorcima plavo-zelene, svetloplave i zelene boje (O2-B, O2-C i O2-D) dominiraju plančeit i ceruzit (slika 4.16). Mimetit i gvoždeviti oksidi/hidroksidi zbog niskog sadržaja nisu identifikovani ovom metodom. Moguće je da je identifikacija gvoždevitih oksida/hidroksida onemogućena, jer se radi o amorfnim fazama.



Slika 4.16. Reprezentativni difraktogrami uzoraka O2-C i O2-E sa odlagališta O2.

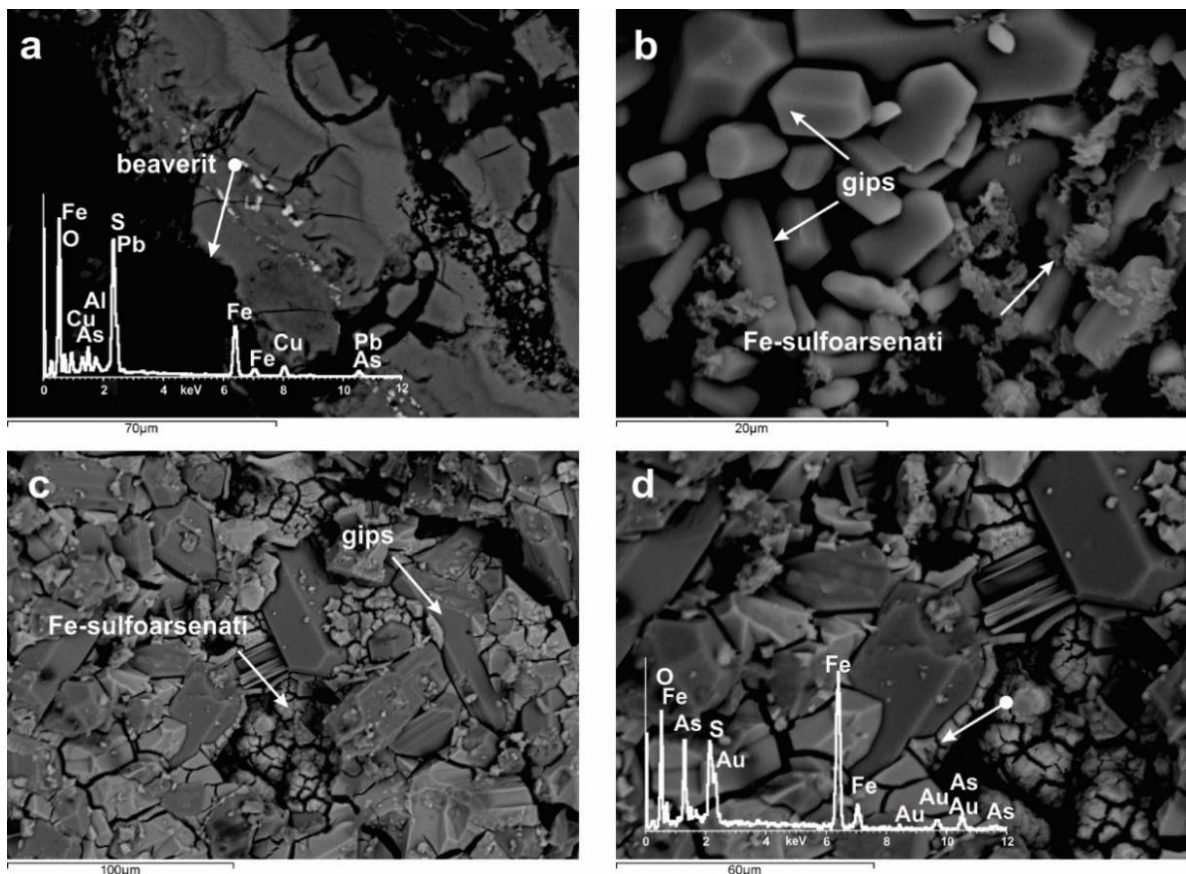
4.1.3.3 Mineraloške karakteristike skrama na uzorcima sa odlagališta O3

U uzorcima sa napuštenog odlagališta O3 identifikovan je najveći broj recentnih sekundarnih faza. U uzorcima sa plavo-zelenim skramama (O3-B i O3-E) najzastupljenija recentna sekundarna vrsta je sulfat bakra - brošantit ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$). On se javlja u obliku nepravilnih zrna i/ili kompaktnih masivnih agregata zajedno sa listastim agregatima hlorita (slike 4.17a, b). U ovim uzorcima pored brošantita značajno zastupljena recentna faza je i gips.



Slika 4.17. BSE snimci nepoliranih uzoraka sa odlagališta O3: a) brošantit i b) hlorit.

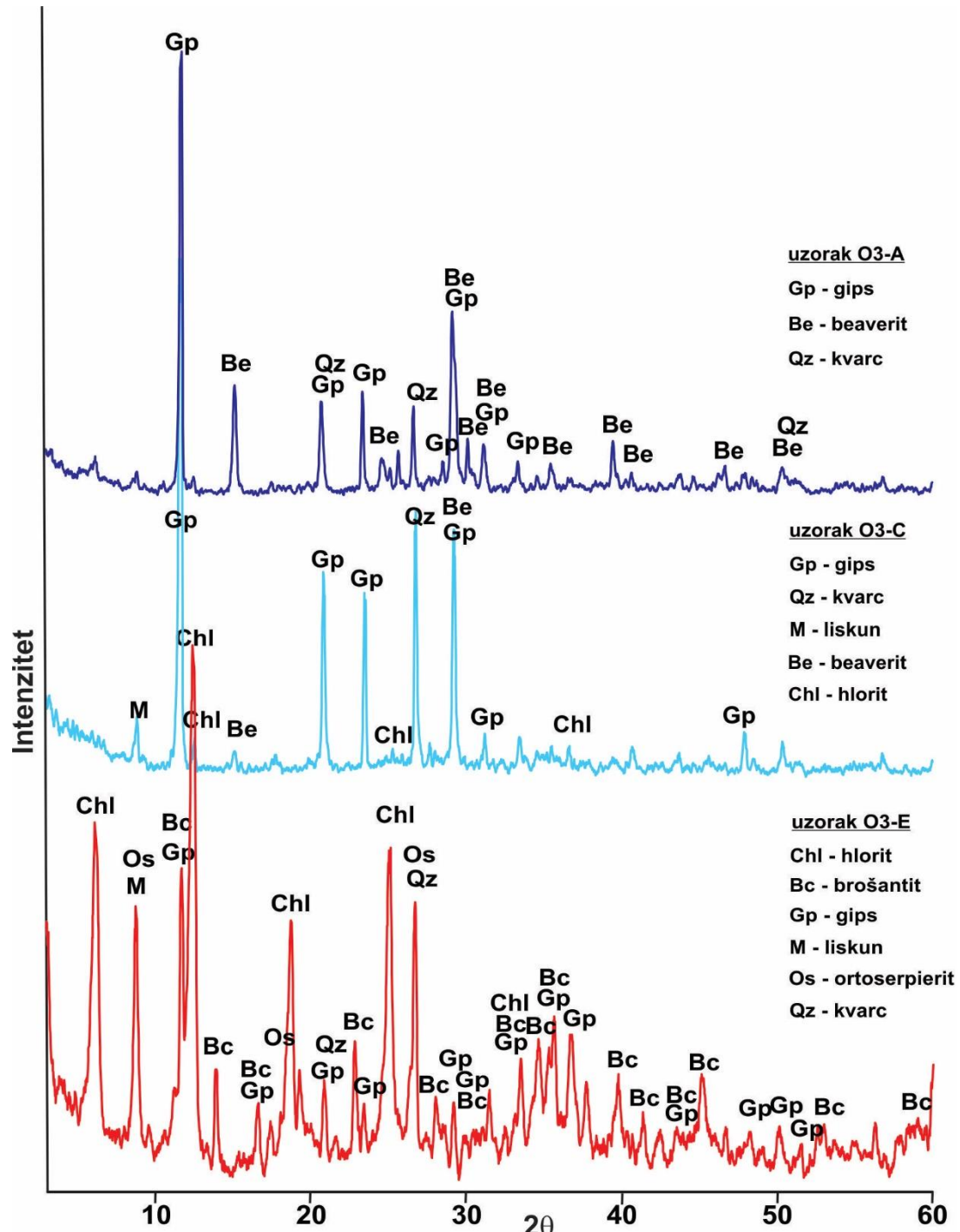
Uzorci sa ovog odlagališta, čije su skrame žute do mrke boje (O3-C i O3-D), kao glavnu recentnu sekundarnu fazu sadrže beaverit – $\text{PbCu}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Beaverit se javlja u obliku delimično pravilnih zrna koja zapunjavaju pukotine u delimično raspadnutom halkopiritu (slika 4.18a). Nepravilne, amorfne faze koje se javljaju u šupljinama i uglavnom u asocijaciji sa pravilnim kristalima gipsa (slika 4.18b) odgovaraju Fe-sulfoarsenatima i/ili gvožđevitim arsenatima (slika 4.18c, d).



Slika 4.18. BSE snimci nepoliranih uzoraka sa odlagališta O3: a) beaverit u pukotinama, b-d) kristali gipsa sa Fe i/ili Fe-As fazama.

U uzorcima sa napuštenog odlagališta O3 se analizom rendgenske difrakcije takođe uočavaju značajne razlike u identifikovanim fazama.

Žute skrame na uzorcima iz napuštenog odlagališta O3 (uzorci O3-A, O3-C i O3-D) kao glavne recentne sekundarne faze sadrže gips i beaverit, kao i manje količine kvarca. Uzorci žutih skrama razlikuju se samo u sadržaju beaverita i gipsa, odnosno kod svetlijih skrama dominantniji je gips i obrnuto, kod tamnožutih do mrkih skrama dominira beaverit. Plavo-zelene i svetloplave skrame (O3-B i O3-E) osim gipsa sadrže brošantit i ortoserpierit ($\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), a od silikatnih faza kvarc, hlorit i liskun (slika 4.19).

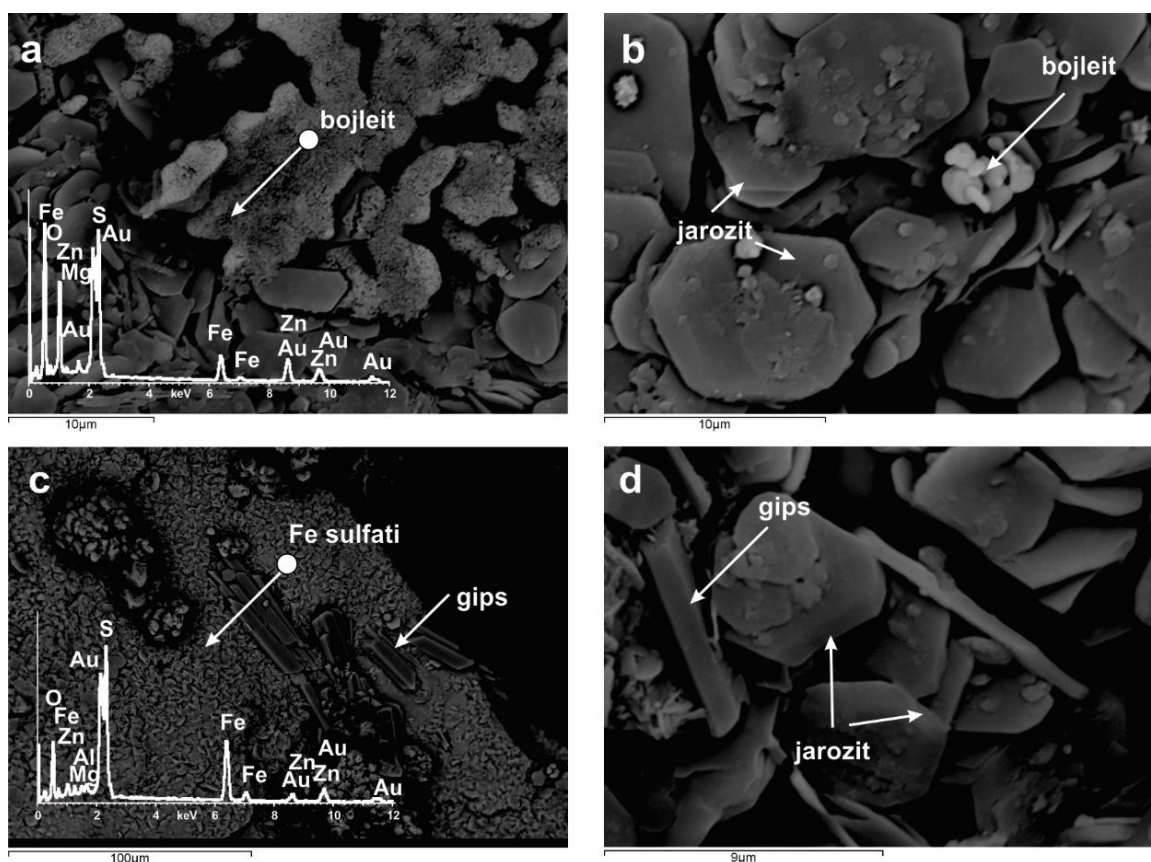


Slika 4.19. Reprezentativni difraktogrami uzoraka O3-A, O3-C i O3-E sa odlagališta O3.

4.1.3.4 Mineraloške karakteristike kora na uzorcima sa odlagališta O4

SEM-EDS analizom uzoraka sa napuštenog odlagališta O4 identifikovane su različite recentne sulfatne sekundarne mineralne faze. To su uglavnom cink-sulfati, gvožđeviti sulfati bogati cinkom i gvožđeviti oksidi/hidroksidi.

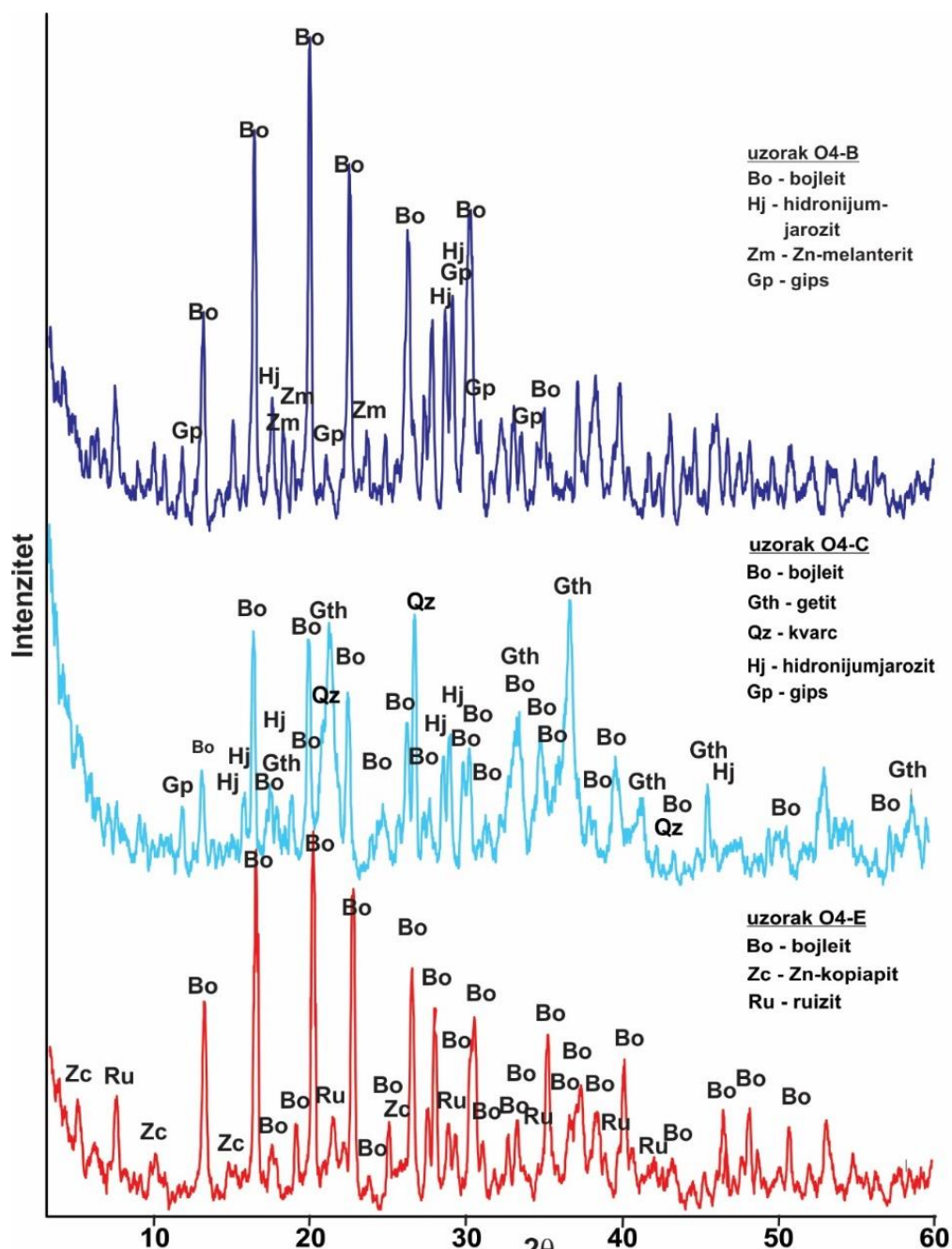
Cink-sulfat koji stehiometrijski odgovara bojleitu - $(\text{Zn,Mn})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, javlja se u obliku veoma sitnih (mikronskih), nepravilnih agregata (slika 4.20a,b), dok se jedan od gvožđevitih sulfata javlja u obliku dobro razvijenih, pravilnih tabličastih kristala (slika 4.20b-d). Ovaj gvožđeviti sulfat po stehiometriji odgovara jarozitskoj grupi minerala. Gvožđeviti sulfati bogati cinkom javljaju se u obliku nepravilnih zrna koja formiraju nagomilanja. Pored ovih faza u svim analiziranim uzorcima javljaju se i pravilni kristali gipsa.



Slika 4.20. BSE snici nepoliranih uzoraka sa odlagališta O4: a) bojleit, b) bojleit i Fe sulfati iz grupe jarozita, c) Fe sulfati sa kristalima gipsa i d) tabličasti kristali jarozita i kristali gipsa.

Rendgenskom analizom uzoraka sa napuštenog odlagališta O4 identifikovani su samo recentni sekundarni minerali. To su uglavnom sulfati cinka i gvožđa, kao i Fe-hidroksidi. Cink sulfat je zastupljen u vidu bojleita - $(\text{Zn,Mg})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dok se sulfati Zn i Fe javljaju uglavnom u obliku Zn-melanterita - $(\text{Zn,Cu,Fe})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i Zn-kopiapita - $\text{ZnFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (slika 4.21). Predstavnik gvožđevitih sulfata je hidronijumjarozit - $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, dok se gvožđe hidroksid javlja u obliku getita $\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$.

U uzorcima sa belim do svetložutim skramama i korama (O4-A i O4-E) dominira bojleit, dok se u oker i mrkim skramama (O4-B, O4-C i O4-D) pored bojleita javljaju gvoždem bogate faze. Gips je prisutan u svim analiziranim uzorcima.



Slika 4.21. Reprezentativni difraktogrami uzoraka O4-B, O4-C i O4-E sa odlagališta O4.

4.1.3.5 Rastvorljivost recentnih sekundarnih faza

Test rastvorljivosti recentnih sekundarnih faza primenjen je na uzorku O3-A. Ispitivani uzorak sastojao se od gipsa, beaverita, kvarca i manje od 5 % amorfnih Fe-sulfoarsenata.

Posle testa rastvorljivosti u trajanju od 30 minuta u filtratu su ICP-OES metodom utvrđeni sadržaji arsena od $\approx 750 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i gvožđa od $\approx 2100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, dok su u filtratu posle testa rastvorljivosti u trajanju od pet dana utvrđeni visoki sadržaji arsena ($>2600 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i gvožđa ($>3000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), a sadržaji olova i bakra bili su značajno niži ($\text{Pb}=170 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $\text{Cu}=75 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Rezultati ukazuju na relativno lako i brzo rastvaranje Fe-sulfoarsenata, dok prisustvo olova i bakra u filtratu posle tretmana u trajanju od pet dana ukazuje na značajno slabiju rastvorljivost prisutnog beaverita (Zdravković et al., 2017).

4.2 Hemijski sastav ispitivanih uzoraka zemljišta

Rezultati hemijskih analiza (sadržaji oksida glavnih elemenata i sadržaji mikroelemenata) uzorkovanog zemljišta (a – gornji sloj i b – donji sloj zemljišta) za sve prikupljene uzorke prikazani su u tabelama 4.6 i 4.7.

Generalno, ne postoje značajne razlike u sadržajima glavnih oksida, kao i sadržajima mikroelemenata između *topsoila* i *subsoila* uzorkovanih sa iste lokacije. Takođe, ne postoje značajne razlike između hemijskog sastava uzoraka prve grupe koji su uzorkovani u blizini odlagališta otpadnog materijala i/ili samog ležišta (uzorci sa lokacija 1, 2, 3 i 4) i onih uzoraka zemljišta koja su udaljenija od odlagališta i uzorkovana sa lokacija više nadmorske visine u odnosu na njih (uzorci sa lokacija 5, 6 i 7). Nezavisno od grupa, jedina značajna razlika u sadržajima glavnih oksida odnosi se na najviše sadržaje MgO u uzorcima Z1a (7,43 tež.%) i Z1b (7,98 tež.%) u odnosu na ostale ispitivane uzorke (2,13-4,36 tež.%).

Sadržaji SiO₂ variraju u rang od 51,48 tež.% (uzorak Z7a) do 67,84 tež.%, (uzorak Z5b), sadržaji Al₂O₃ od 10,51 tež.% (uzorak Z1b) do 17,35 tež.% (uzorak Z7b). Najniži sadržaj Fe₂O₃ ima uzorak topsoila Z3a (4,28 tež.%), a najviši uzorak subsoila Z7b (7,89 tež.%). Uzorak Z6b ima najviše sadržaje K₂O (3,34 tež.%) i najniže sadržaje CaO (0,29 tež.%). Ostali glavni oksidi u svim analiziranim uzorcima zemljišta su ispod 1 tež.%.

Kod svih ispitivanih uzoraka zemljišta, značajno visoki sadržaji i značajna variranja u sadržaju prisutni su samo kod pojedinih potencijalno toksičnih elemenata među kojima su: olovo (87 - 448 ppm), arsen (36 – 186 ppm), nikel (103 – 470 ppm) i hrom (178 – 951 ppm), tabele 4.6 i 4.7 – **bold**. Od ostalih mikroelemenata povišene sadržaje pokazuju Ba (352 – 550 ppm), Rb (68 – 162 ppm) i Zr (161 – 298 ppm). Uzorak zemljišta koji sadrži najviše koncentracije olova, nikla i hroma je topsoil Z1a, dok je najviši sadržaj arsena prisutan kod uzorka subsoila Z4b. Osim toga, u odnosu na ostale uzorke, uzorak Z1a ima i najviše sadržaje drugih potencijalno toksičnih elemenata - kadmijuma (2,7 ppm), bakra (90,5 ppm) i cinka (320 ppm).

Tabela 4.6. Hemijski sastav zemljišta rudničke oblasti (uzorci Z1-Z4). Sadržaj glavnih oksida i gubitak žarenjem (tež. %), sadržaj mikroelemenata (ppm), Au (ppb)

	Z1a	Z1b	Z2a	Z2b	Z3a	Z3b	Z4a	Z4b
	livada		voćnjak - šljive		raskrsnica		park - Rudnik	
SiO ₂	60,47	61,49	61,45	61,25	67,51	65,01	60,15	60,45
Al ₂ O ₃	10,65	10,51	14,18	14,48	11,18	14,04	13,14	11,81
Fe ₂ O ₃	6,21	6,51	6,49	6,77	4,28	5,56	6,32	6,43
MgO	7,43	7,98	2,15	2,85	2,47	2,43	3,27	4,36
CaO	0,63	0,59	0,46	0,49	1,41	0,82	1,63	2,46
Na ₂ O	0,68	0,69	0,94	0,84	1,12	0,93	0,78	0,78
K ₂ O	2,36	1,93	2,45	2,46	2,32	2,82	2,14	1,90
TiO ₂	0,59	0,61	0,94	0,87	0,64	0,89	0,84	0,81
P ₂ O ₅	0,17	0,17	0,16	0,10	0,12	0,09	0,10	0,11
MnO	0,11	0,11	0,14	0,16	0,11	0,15	0,16	0,17
Cr ₂ O ₃	0,133	0,139	0,051	0,081	0,035	0,030	0,073	0,099
LOI	10,20	8,90	10,30	9,40	8,60	7,00	11,10	10,30
Ukupno	99,68	99,68	99,77	99,77	99,85	99,83	99,77	99,74
Sc	11	12	14	15	10	13	13	12
Ba	360	352	420	412	376	446	439	404
Be	3	6	9	4	<1	<1	2	1
Co	41,0	39,7	30,4	39,6	18,7	25,2	32,3	46,1
Cs	10,7	10,4	6,2	6,9	6,3	8,5	10,1	9,3
Ga	12,3	12,9	15,5	17,8	12,8	16,7	15,4	14
Hf	4,6	4,6	7,2	7,2	5,5	7,4	8,2	7,7
Nb	10,6	10,6	17,3	15,8	11,2	15,8	15,5	15,2
Rb	78,6	68,3	114,4	116,4	102,4	132,9	122,2	107
Sn	4	4	6	5	3	3	5	4
Sr	58,2	51,0	72,4	76,1	117,7	94,4	111,3	119,1
Ta	0,7	0,8	1,0	1,4	0,8	1,3	1,1	1,1
Th	8,3	8,6	12,8	13,0	9,2	12	13,3	12,2
U	2,4	2,2	3,0	3,4	2,3	3	3,1	3,3
V	95	98	129	133	84	119	117	115
W	3,2	2,8	2,8	2,5	1,6	2	3,3	2,8
Zr	161,3	171,4	266,8	239,1	199,5	279,4	291,9	282,8
Y	16,3	18,4	28,1	27,2	20	24,6	27,4	24
La	26,2	25,9	42,3	42,3	32,1	39	37,8	34
Ce	49,6	53,1	90,0	88,7	59,5	74,5	81,1	70,8
Pr	5,91	5,90	9,60	9,26	6,69	8,19	8,72	7,87
Nd	21,3	21,8	35,2	34,2	24,5	29,3	32	28,2
Sm	4,11	4,20	6,68	6,54	4,29	5,25	5,82	5,25
Eu	0,84	0,87	1,31	1,31	0,88	1	1,15	1,03
Gd	3,22	3,65	5,27	5,30	4,05	4,85	5,25	4,65
Tb	0,54	0,60	0,87	0,88	0,63	0,72	0,83	0,73
Dy	2,92	3,24	5,02	4,91	3,64	4,28	4,93	4,3
Ho	0,68	0,72	1,04	1,01	0,72	0,87	0,99	0,87
Er	1,94	2,17	2,98	3,01	2,26	2,83	3,07	2,68
Tm	0,35	0,38	0,52	0,54	0,32	0,41	0,44	0,41
Yb	1,95	2,04	2,99	2,96	2,18	2,61	2,98	2,67
Lu	0,25	0,26	0,41	0,39	0,34	0,42	0,45	0,42
Mo	0,6	0,4	0,5	0,4	0,3	0,4	0,6	0,6
Cu	90,5	61,3	45,4	44,5	28,7	36,3	31,9	29,9
Pb	447,9	302,1	158,8	113,0	124,4	87,2	311,5	402,2
Zn	320	255	124	114	101	98	181	165
Ni	469,6	470,4	137,5	233,1	124,3	111,5	177,6	181,6
As	113,8	96,2	47,4	37,0	57,0	38,9	168,1	185,6
Cd	2,7	2,0	0,7	0,5	0,4	0,3	0,7	0,7
Sb	0,7	2,1	0,3	0,2	0,6	0,5	1,0	1,2
Bi	4,4	2,5	1,0	0,9	0,9	0,7	1,3	1,5
Ag	1,2	0,8	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
Hg	0,06	0,04	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,06
Tl	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,5	0,4
Se	0,5	0,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cr	910	951	349	554	239	205	499	677
Au	7,0	2,5	11,0	10,3	2,5	<0,5	3,8	1,7

Tabela 4.7. Hemijski sastav zemljišta rudničke oblasti (uzorci Z5-Z7). Sadržaj glavnih oksida i gubitak žarenjem (tež. %), sadržaj mikroelemenata (ppm), Au (ppb)

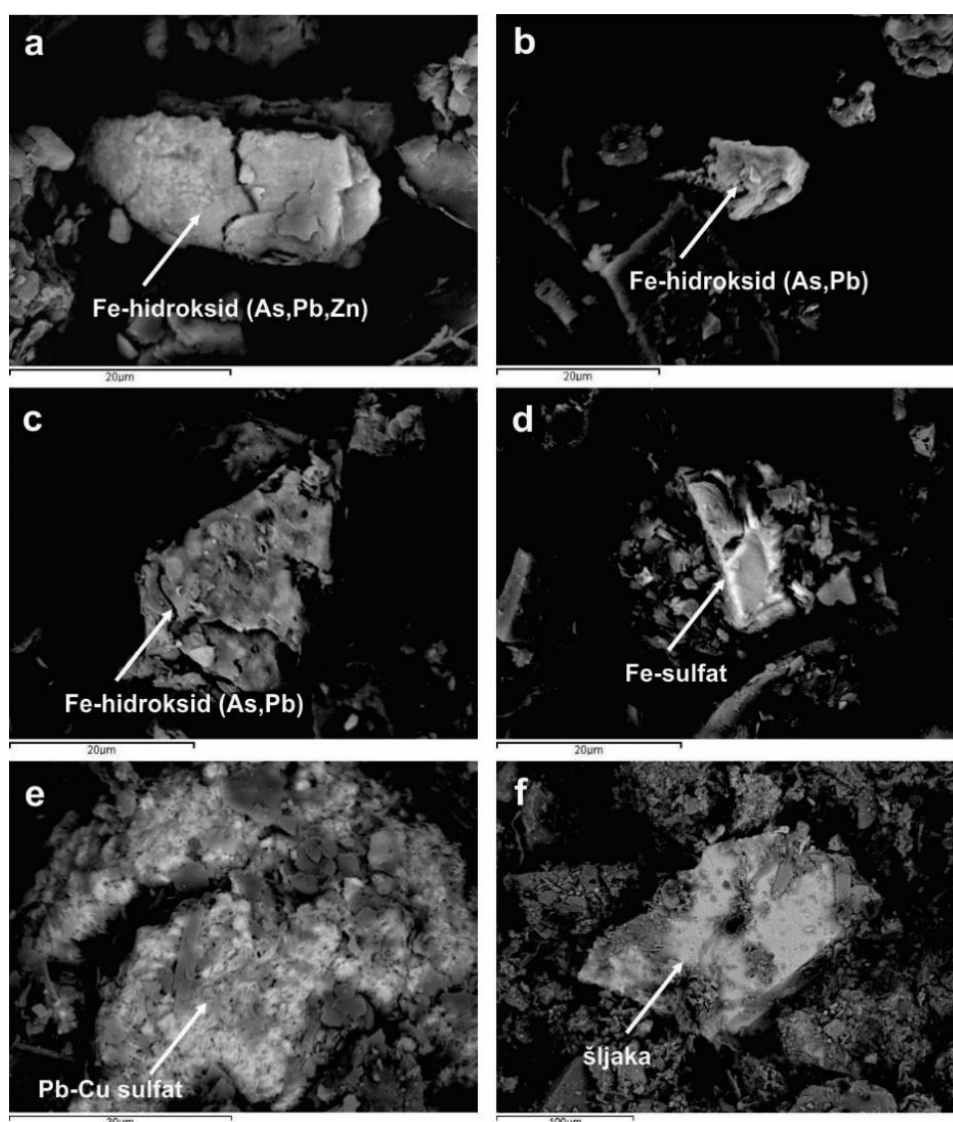
	Z5a	Z5b	Z6a	Z6b	Z7a	Z7b
	kukuruzište		voćnjak - jabuke		voćnjak - kupine	
SiO ₂	66,23	67,84	55,25	57,86	51,48	54,19
Al ₂ O ₃	12,84	12,76	16,23	17,43	16,29	17,35
Fe ₂ O ₃	5,34	5,28	6,86	7,41	7,47	7,89
MgO	2,20	2,13	2,52	2,86	3,59	3,75
CaO	0,61	0,65	0,48	0,29	1,72	0,81
Na ₂ O	1,26	1,29	0,81	0,84	0,92	0,92
K ₂ O	2,40	2,36	3,19	3,34	3,07	3,21
TiO ₂	0,83	0,83	0,91	0,95	0,81	0,86
P ₂ O ₅	0,12	0,09	0,13	0,09	0,39	0,33
MnO	0,12	0,12	0,17	0,17	0,19	0,19
Cr ₂ O ₃	0,034	0,036	0,026	0,029	0,034	0,037
LOI	7,80	6,40	13,10	8,40	13,70	10,20
Ukupno	99,81	99,82	99,78	99,78	99,79	99,79
Sc	12	12	16	18	18	19
Ba	460	435	550	538	469	484
Be	<1	1	2	4	<1	1
Co	23,9	22,8	28,5	27,2	27,5	28,4
Cs	6,7	6,4	12,5	11,8	11,5	12,5
Ga	14,6	14,9	19,8	21,8	19,1	20,8
Hf	8,1	7,8	6,4	6,3	5,2	5,2
Nb	14,5	14,1	16,6	16,4	14	15,5
Rb	111,9	110,1	162,1	160,6	147,1	159
Sn	3	3	4	4	4	4
Sr	85,1	82,2	56,3	49,8	72,3	54,4
Ta	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1
Th	11	10,7	13,7	14,2	12	13,1
U	3,1	2,9	3	2,7	2,4	2,9
V	102	102	146	154	147	155
W	2,1	2,4	2,9	2,5	2	2,9
Zr	297,7	277,2	237,9	226,4	180,5	183,7
Y	21,7	22,6	23,4	23,3	28,7	29
La	33	34,4	41,4	40	34,3	35,1
Ce	61,1	62,6	73,6	70,4	67,3	70,9
Pr	7,42	7,51	8,91	8,83	7,76	8,09
Nd	27,1	27,1	31,7	31,9	28,4	30,4
Sm	4,96	4,94	5,54	5,46	5,55	5,89
Eu	0,9	0,97	1,08	1,05	1,18	1,22
Gd	4,42	4,43	4,83	4,67	5,3	5,45
Tb	0,68	0,69	0,71	0,71	0,86	0,87
Dy	3,97	3,92	4,22	4,09	5,04	5,07
Ho	0,83	0,77	0,95	0,87	1,08	1,07
Er	2,42	2,53	2,69	2,76	3,07	3,23
Tm	0,38	0,37	0,4	0,41	0,44	0,46
Yb	2,46	2,63	2,64	2,62	3,03	2,9
Lu	0,37	0,39	0,4	0,4	0,45	0,47
Mo	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3
Cu	45	49,4	45,4	51,4	84	61,5
Pb	203,2	172,3	401,8	393,5	142,5	121,4
Zn	150	176	131	129	212	176
Ni	103,3	104,1	120,9	139,9	185,8	206,1
As	56,9	65,6	36,0	35,4	43,9	42,3
Cd	0,9	1,0	0,7	0,4	1,1	0,8
Sb	1,0	0,9	1,0	0,8	1,1	0,7
Bi	1,2	1,3	0,8	0,8	1,7	1,0
Ag	0,3	0,3	0,7	0,5	0,5	0,2
Hg	0,05	0,06	0,07	0,06	0,11	0,10
Tl	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Se	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cr	233	246	178	198	233	253
Au	0,7	2,2	1,5	11,8	3,2	1,7

4.2.1 Nosioci potencijalno toksičnih elemenata u zemljištima

Radi determinacije prisutnih mineralnih faza u uzorcima zemljišta koje mogu biti nosioci potencijalno toksičnih elemenata urađena je semikvantitativna SEM-EDS analiza faznog sastava u odabranim uzorcima prve grupe (Z1a i Z4b) i druge grupe (Z6a) na izdvojenoj frakciji čestica manjoj od 0,250 mm. Izbor uzoraka za ovu analizu izvršen je na osnovu rezultata ICP-MS analize, odnosno na osnovu najviših sadržaja arsena i olova.

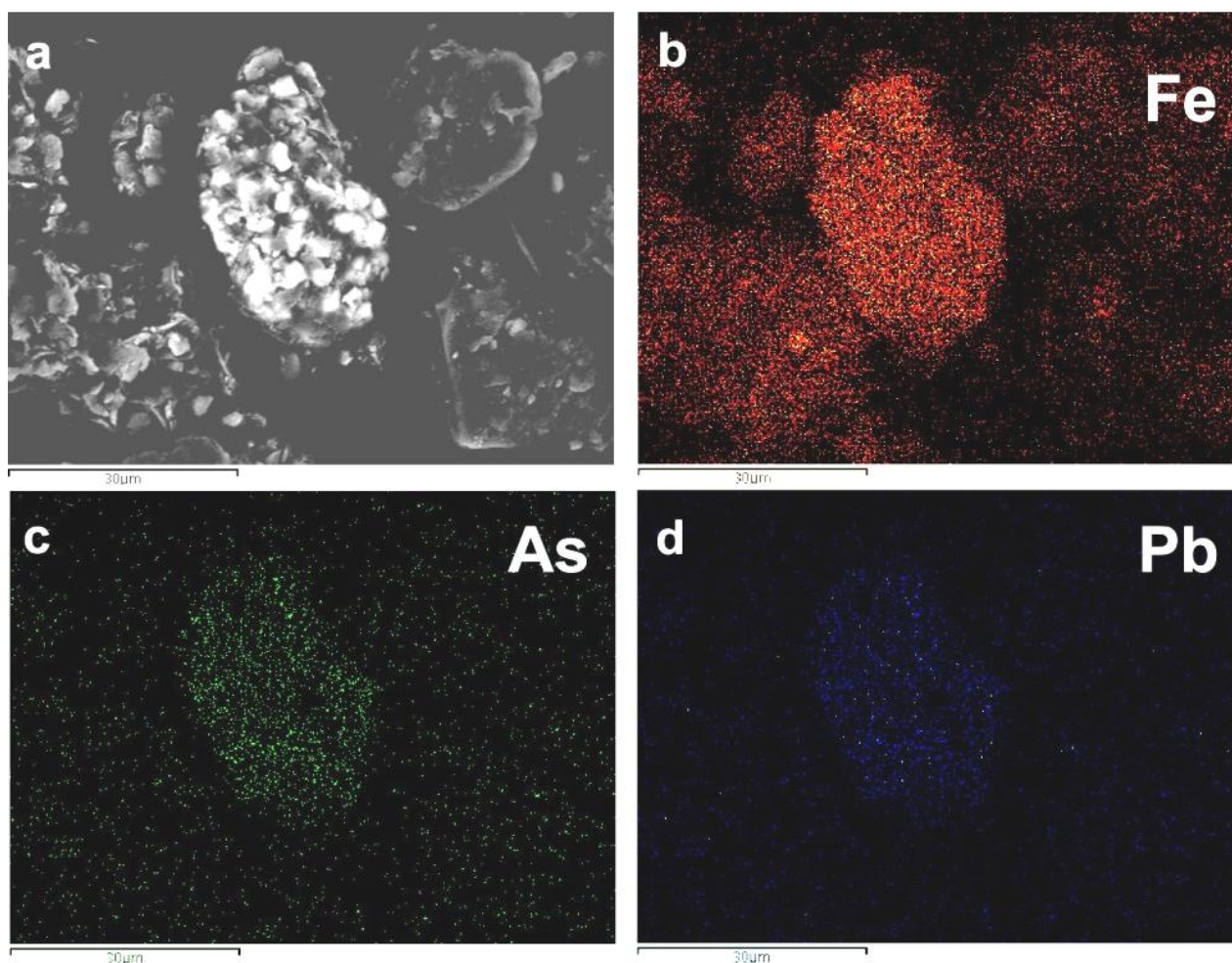
Svi ispitivani uzorci zemljišta očekivano sadrže kao glavne faze: kvarc, feldspate, liskune, amfibole i minerale glina.

U uzorku Z1a glavni nosioci arsena i olova su hidroksidi gvožđa koji se javljaju u obliku nepravilnih zrna, veličine prečnika do oko 20 μm (slika 4.22 a, b), kao i Fe-sulfati. Uzorak Z4b takođe sadrži hidrokside gvožđa kao nosioce potencijalno toksičnih elemenata (slika 4.22 c). U ovom uzorku se javljaju delimično pravilne forme gvožđevitih sulfata (slika 4.22 d). U uzorku Z6a pored gvožđevitih hidroksida bogatih Pb, As, Zn i Cu prisutni su sulfati olova i uglasta zrna šljake dužine oko 200 μm (slika 4.22 e, f).



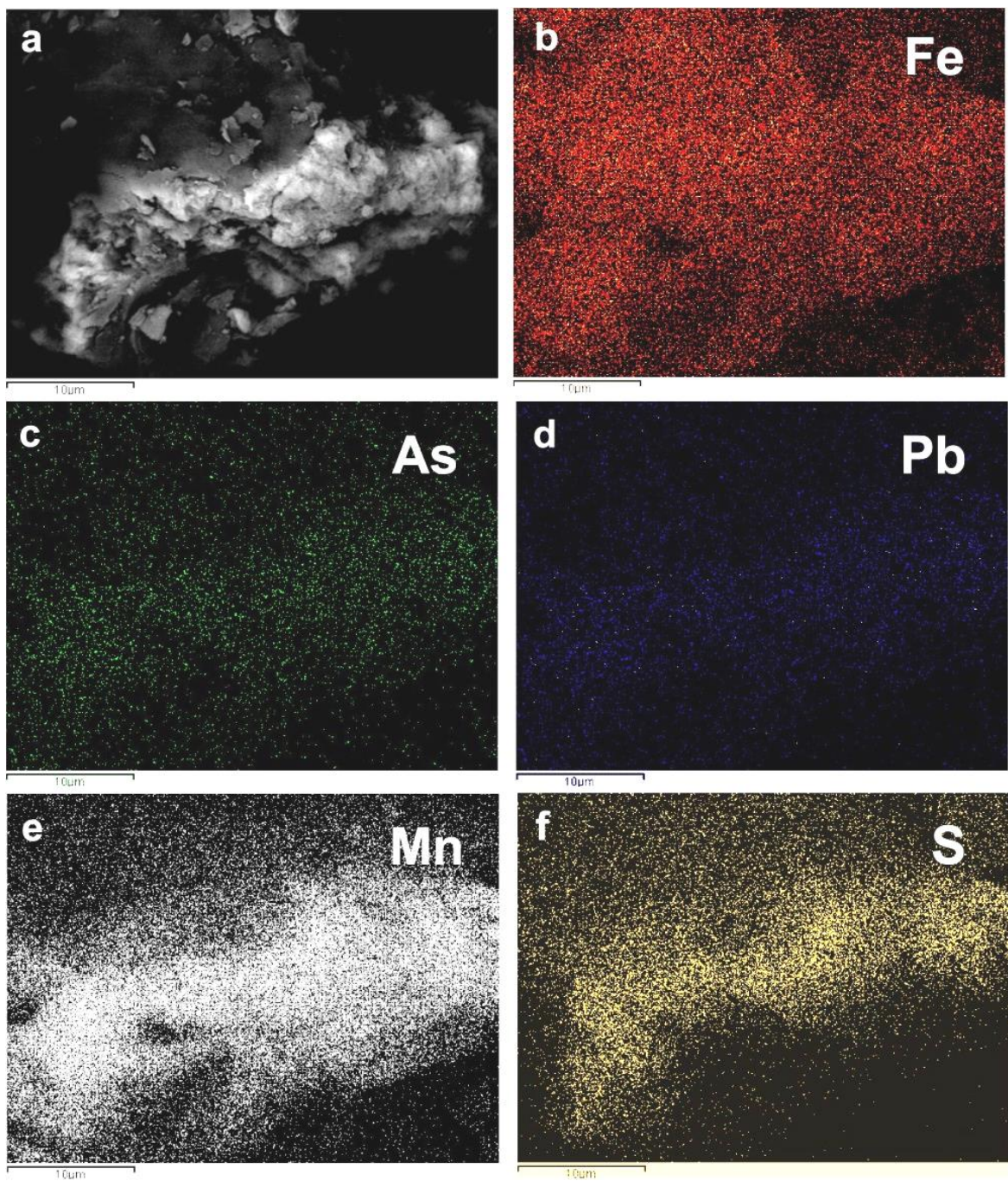
Slika 4.22. BSE snimci faza u zemljištima sa povećanim sadržajem arsena i olova
a,b) Fe-hidroksidi u uzorku Z1a, c,d) Fe-hidroksidi i Fe-sulfat iz uzorka Z4b,
e,f) Pb-Cu-sulfat i uglasto zrno šljake iz uzorka Z6a.

Uzorak zemljišta Z1a (livada) zapravo sadrži mešavinu delimično pravilnih zrna Fe-sulfata (veličine oko 3 μm u prečniku) i ljuspastih Fe-hidroksida koji formiraju agregate, veličine 25 x 40 μm). Ovi agregati sadrže olova i arsena više od 1 tež.%. Distribucija gvožđa, arsena i olova prikazana je na slici 4.23.



Slika 4.23. BSE snimak i snimci mapiranja - distribucija gvožđa, arsena i olova u agregatu sulfata i hidroksida gvožđa (uzorak Z1a).

U uzorku Z4b (park u centru Rudnika) prisutne su i specifične faze, mešavine listastih do nepravilnih agregata, koji su najverovatnije hidroksidi i sulfati mangana i gvožđa. Ove mešavine faza takođe sadrže olovo i arsen. Distribucija prisutnih elemenata osim kiseonika prikazana je na slici 4.24.



Slika 4.24. BSE snimak i snimci mapiranja - distribucija gvožđa, arsena, olova, mangana i sumpora u agregatu Mn-Fe sulfata i hidroksida (uzorak Z4b).

4.3 Hemijski sastav ispitivanih uzoraka voda

Sve uzorkovane vode su prema poreklu podeljene u tri grupe:

- otpadne vode (uzorci – V1, V5 i V6),
- potoci i reke (uzorci V2, V2a, V3, V4, V4a, V7, V10 i V11) i
- pijaće vode van gradske vodovodne mreže – ozidane česme pored lokalnih puteva i kolektor (uzorci V8, V9 i V12).

Sadržaji glavnih elemenata i mikroelemenata, kao i pH vrednosti uzorkovanih voda su prema grupama prikazane u tabelama 4.8-4.10.

U tabeli 4.9 su pored hemijskih analiza voda iz potoka i reka prikazane i maksimalne dozvoljene koncentracije elemenata u vodi za navodnjavanje (MDKn) prema Službenom glasniku 23/94, s obzirom da se najčešće ovaj tip voda i koristi u tu svrhu. U tabeli 4.10 su pored hemijskih analiza ispitivanih pijaćih voda prikazane i maksimalne dozvoljene koncentracije svakog elementa u vodi za piće (MDKp) prema Službenom glasniku 31/82.

Sve analizirane otpadne vode su blago kisele sa pH vrednostima od 6,0 – 6,5. Prema sadržaju makroelemenata izdvajaju se uzorci V1 i V6 sa tri do četiri puta višim sadržajem kalcijuma (345 i 503 mg/dm³) u odnosu na uzorak V5 (124 mg/dm³). U svim uzorcima otpadnih voda javljaju se povećane koncentracije arsena (119 – 2618 µg/dm³), gvožđa (178 – 20640 µg/dm³), mangana (144 – 3200 µg/dm³), olova (75 - 5005 µg/dm³), cinka (550 – 2330 µg/dm³) i stroncijuma (490 – 1607 µg/dm³). Najviši sadržaji arsena, gvožđa i mangana javljaju se u uzorku V6, najviši sadržaji olova i cinka u uzorku V5, dok se najviši sadržaj stroncijuma javlja u uzorku vode V1 (tabela 4.8 **bold**).

Tabela 4.8. Hemijske analize otpadnih voda¹⁷

Uzorak	V1	V5	V6
pH	6,5	6,0	6,5
	mg/dm ³		
Ca	345,2	123,8	502,9
K	3,3	2,2	16,1
Mg	20,2	7,3	54,5
Na	7,1	3,4	19,5
	µg/dm ³		
As	633,6	119,5	2618
Cd	4,9	21,1	0,8
Co	0,8	10,9	7,3
Cr	0,5	21,7	0,6
Cu	9,6	171,7	10,4
Fe	178,6	8317	20640
Mn	144,6	688,5	3199
Ni	35,3	76,1	19,0
Pb	91,0	5005	75,6
Se	0,9	5,2	<0,1
Zn	908,6	2328	550,2
Al	136,1	4537	19,5
B	19,5	7,5	239,9
Ba	77,2	13,4	21,3
Li	18,2	17,6	51,3
Mo	2,7	0,5	5,0
Sb	16,5	4,84	0,99
Sr	1607	490,1	1511
V	0,1	6,7	0,7

¹⁷ Podaci hemijskih analiza otpadnih voda publikovani u Zdravković et al., 2017 u toku rada na doktorskoj disertaciji.

Prema dobijenim koncentracijama makroelemenata u vodama reka i potoka zapaža se da su u većini uzoraka njihove vrednosti ujednačene osim u uzorcima V4 i V4a u kojima su koncentracije Ca, K, Mg i Na višestruko veće u odnosu na ostale uzorke. Sadržaji arsena u uzorcima voda reka i potoka su varijabilni (10 – 510 µg/dm³). Po visokom sadržaju arsena izdvajaju se uzorci voda V2a, V4a i V7. Visoki sadržaji gvožđa, mangana i stroncijuma javljaju se u uzorcima V4 i V4a, dok se najviši sadržaj olova javlja u uzorku V10 (tabela 4.9 **bold**).

Sve analizirane vode reka i potoka su slabo kisele (pH = 6,5 – 6,6).

Tabela 4.9. Hemijske analize voda iz potoka i reka¹⁸

Uzorak	V3	V7	V11	V2	V2a	V4	V4a	V10	MDKn
pH	6,6	6,5	6,5	6,5	6,5	6,6	6,6	6,5	
	mg/dm ³								
Ca	83,3	41,5	59,1	94,5	106,1	222,2	301,4	84,2	n.i.
K	3,2	1,4	3,1	1,9	1,6	6,4	8,7	1,4	n.i.
Mg	8,1	5,0	11,6	4,7	8,3	37,0	32,4	5,0	n.i.
Na	4,4	3,6	6,8	2,2	4,2	34,8	20,1	2,7	n.i.
	µg/dm ³								
As	92,6	134,4	86,8	13,5	110,8	10,6	509,9	60,9	50
Cd	1,6	0,8	0,1	0,6	2,7	1,9	1,6	0,5	10
Co	<0,1	<0,1	0,6	0,3	<0,1	1,1	6,0	0,3	200
Cr	1,0	0,4	4,6	1,6	0,5	0,8	2,0	0,5	50
Cu	17,1	3,3	2,3	6,9	7,7	5,0	117,1	9,4	2000
Fe	43,4	64,9	155,5	48,3	74,7	1194	4588	95,4	1000
Mn	44,2	11,9	53,1	3,9	13,2	373,7	1141	13,0	500
Ni	9,0	4,1	19,0	3,3	13,0	25,8	33,9	2,0	100
Pb	15,0	8,4	7,6	13,9	14,7	8,2	46,0	125,1	100
Se	2,4	2,4	2,6	1,4	3,4	2,8	3,6	2,2	10
Zn	83,5	93,6	25,8	44,3	141,2	45,1	404,4	71,5	3000
Al	25,1	31,7	88,9	19,1	7,2	51,3	237,6	45,1	n.i.
B	24,8	5,6	27,0	6,4	38,6	144,6	115,5	2,0	1000
Ba	16,5	6,5	19,8	7,4	6,6	44,8	28,6	8,4	4000
Li	5,6	3,4	1,7	3,9	7,8	15,9	31,5	6,5	n.i.
Mo	1,1	0,4	0,3	0,2	1,0	0,1	2,4	0,2	500
Sb	2,2	1,8	1,8	0,4	3,6	1,6	2,0	4,7	50
Sr	304,5	129,4	175,9	267,0	495,3	727,7	973,7	271,6	n.i.
V	1,0	0,6	1,2	1,0	0,4	0,9	0,6	0,6	500

n.i. - nema informacija o maksimalnoj dozvoljenoj koncentraciji za dati element; DKn - maksimalna dozvoljena koncentracija elemenata u vodi za navodnjavanje.

Pijaće vode van vodovodne gradske mreže su takođe slabo kisele (pH = 6,6 - 6,7). U analiziranim vodama zapaža se značajno variranje u sadržajima arsena (0,4 – 108 µg/dm³) i olova (0,8 -79 µg/dm³). Najviši sadržaj arsena javlja se u uzorku V8, najviši sadržaj olova u uzorku V12, dok su kod uzorka V9 sadržaji arsena i olova veoma niski (tabela 4.10 **bold**).

¹⁸ Podaci hemijskih analiza ispitivanih reka i potoka publikovani u Zdravković et al., 2017 u toku rada na doktorskoj disertaciji.

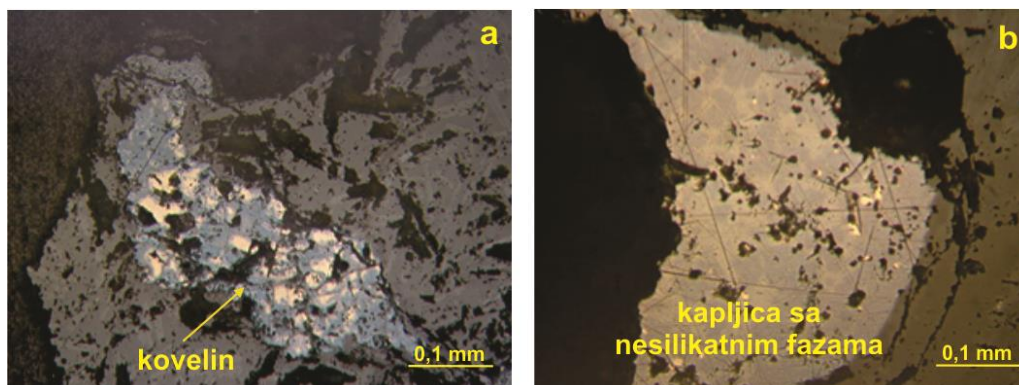
Tabela 4.10. Hemijske analize pijaćih voda van vodovodne gradske mreže

Uzorak	8	12	9 ¹⁹	MDKp
pH	6,6	6,6	6,7	
	mg/dm ³			
Ca	48,9	25,4	75,8	n.i.
K	0,7	0,6	1,7	n.i.
Mg	5,7	2,7	4,7	n.i.
Na	4,6	2,6	2,9	n.i.
	µg/dm ³			
As	108,1	16,6	0,4	10*
Cd	0,1	0,1	<0,1	3
Co	0,1	0,1	1,2	200
Cr	0,3	1,2	1,0	5
Cu	0,8	0,7	3,1	2000
Fe	39,1	16,2	172,9	300
Mn	4,5	<0,1	20,2	50
Ni	0,3	<0,1	0,4	20
Pb	28,4	78,7	0,8	10*
Se	0,8	0,2	0,5	10
Zn	54,8	63,2	44,7	3000
Al	<0,1	3,8	106,5	n.i.
B	7,5	4,0	<1	300
Ba	<0,1	<0,1	10,3	700
Li	4,6	3,6	2,5	n.i.
Mo	0,7	<0,1	<0,1	500
Sb	0,3	0,2	0,9	3
Sr	150,5	79,5	214,8	n.i.
V	0,8	1,2	0,4	100

MDKp - maksimalna dozvoljena koncentracija elementa u vodi za piće, n.i. - nema informacija o MDKp za dati element; * vrednost propisana od strane Svetske zdravstvene organizacije (WHO, 2008).

4.4 Karakterizacija uzoraka šljake

Optičkom mikroskopijom se kod uzoraka šljake pored staklaste silicijske osnove jasno uočavaju forme koje su karakteristične za produkte topljenja, odnosno skeletne forme, kapljice, ali i pravilne forme pojedinih faza. Najčešće se u vidu pravilnih i/ili skeletnih formi javljaju silikatne faze, dok su nesilikatne faze prisutne u ovalnim, loptastim, kapljičastim formama. Oko pojedinih kapljica javljaju se pukotine u vidu oreola. Od nesilikatnih mineralnih faza može se identifikovati kovelin koji okružuje ostatke primarnog sulfida (najverovatnije halkopirita) – slika 4.25a. Različite faze u okviru kapljičastih izdvajanja su izuzetno sitne i ovom metodom nisu mogle biti identifikovane (slika 4.25b).



Slika 4.25. Rudnomikroskopske odlike uzoraka šljake: a) nepoznati primarni sulfid okružen kovelinom,+N, b) kapljičasta forma sa nesilikatnim fazama okružena pukotinom, +N.

¹⁹ Podaci hemijske analize vode iz kolektora publikovani u Zdravković et al., 2017 u toku rada na doktorskoj disertaciji.

SEM-EDS analizom uzoraka šljake determinisane su morfološke karakteristike i hemijski sastav faza na poliranim uzorcima (obe grupe uzoraka – Š1 i Š2), dok su sekundarne faze analizirane na nepoliranim uzorcima (grupa Š2).

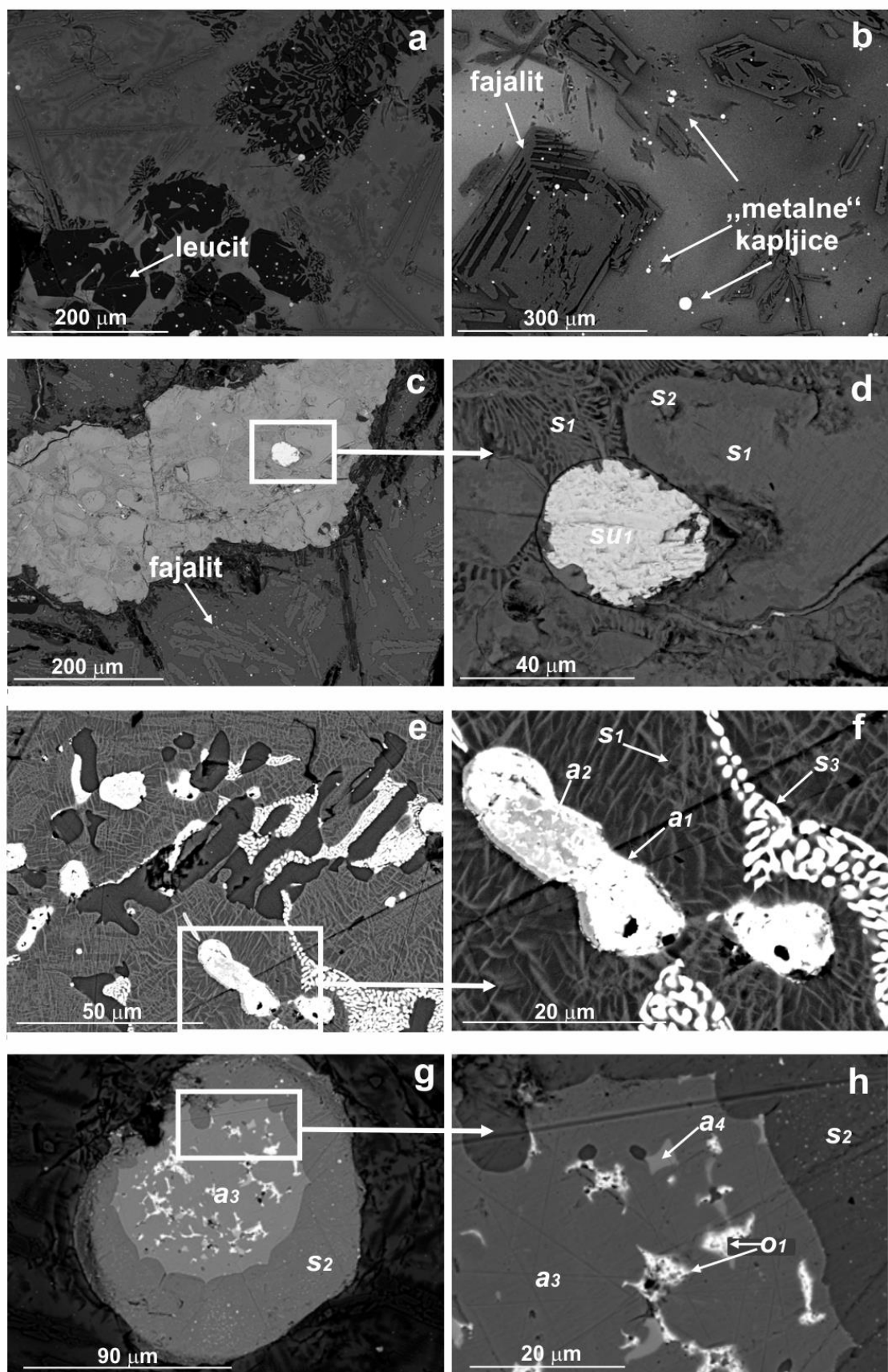
U uzorcima polirane šljake u staklastoj osnovnoj masi zapažaju se pravilni kristali leucita (KAlSi_2O_6) koji su delimično resorbovani ili se javljaju u crvolikim formama sa reakcionim rubom (slika 4.26a). Fajalit (Fe_2SiO_4) se takođe javlja u obliku štapičastih ili skeletnih formi (slika 4.26b). Pomenute ovalne forme nesilikata u poliranim uzorcima uglavnom predstavljaju takozvane „metalne kapljice“ i veoma su heterogene u odnosu na vrste faza koje se u njima javljaju.

Generalno postoji nekoliko tipova „metalnih“ kapljica sa različitim asocijacijama faza u obe grupe poliranih uzoraka.

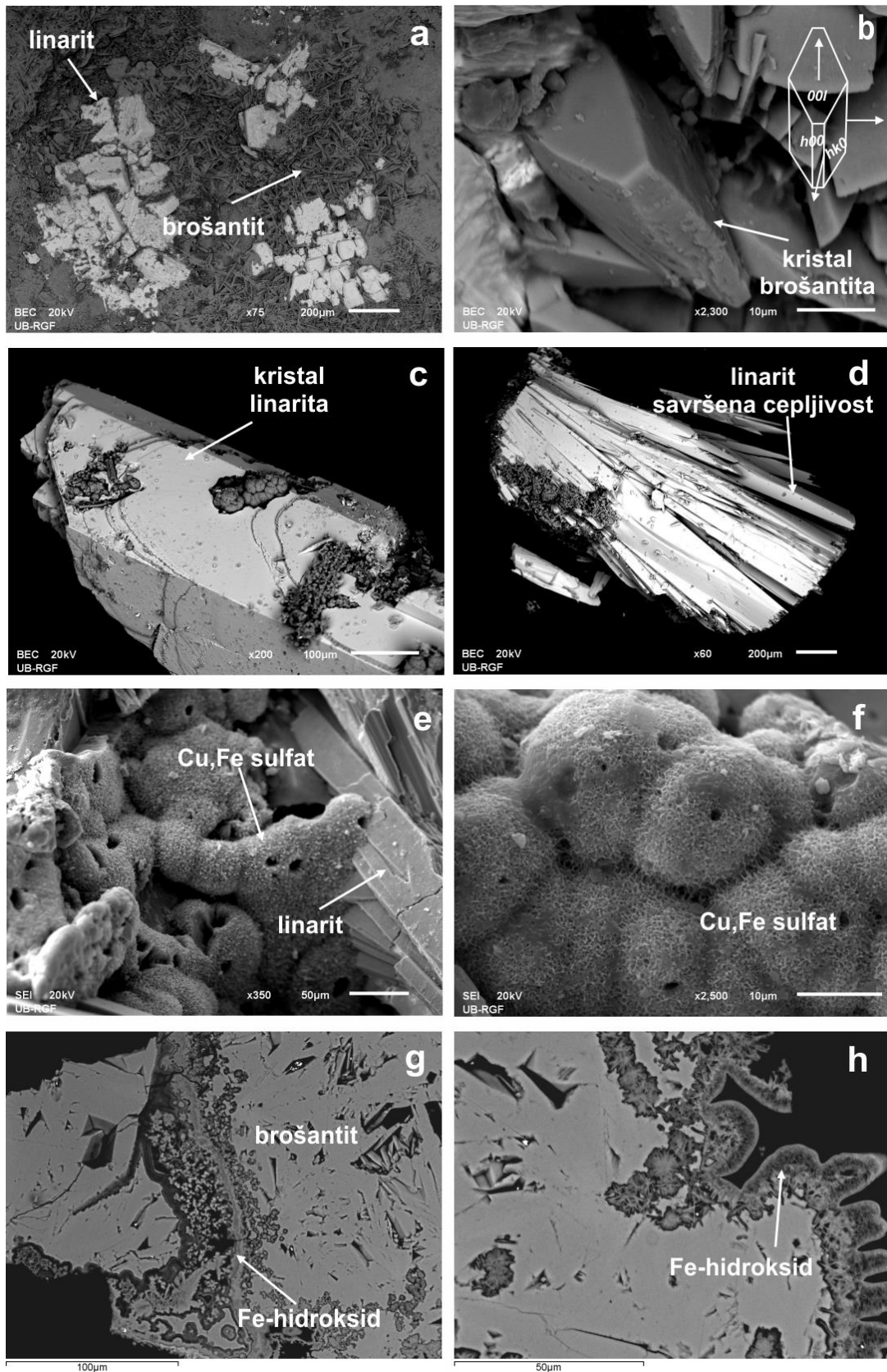
- Prvi tip odnosi se na krupnije sulfatne i sulfidne kapljice koje su veličine do oko 40 μm u prečniku, sa olovo sulfatom kao jedinom fazom (s_{u1} , slika 4.26c, d). Ove kapljice su okružene bakarno-gvoždevitim sulfidnim fazama sa različitim sadržajem gvožđa i bakra (s_1 , slika 4.26d) i prisutne su u obliku krupnijih zrna sa rubom treće faze (bakarni sulfid – s_2 slika 4.26d) ili u obliku crvolikih formi.
- Drugi karakteristični tip kapljica su legure metala, bez sumpora i bez kiseonika. Ove kapljice se javljaju u obliku ovalnih formi (veličine do 15 μm – slika 4.26e) ili izduženih formi koje dostižu veličinu do 10 x 30 μm (slika 4.26e, f). One se sastoje od dve faze legura. Prva faza predstavlja Sb-Ni-As-Pb leguru sa malo gvožđa (a_1 – slika 4.26f), dok je druga faza Sb-Ni-As-Fe legura sa manjom količinom olova (a_2 – slika 4.26f).
- Treći tip predstavljaju grupisane veoma sitne olovno sulfidne kapljice, veličine do maksimalno 3 μm u prečniku (s_3 – slika 4.26f). Drugi i treći tip kapljica javljaju se u osnovi koja se sastoji od „žilica“ bakarno-gvoždevitog sulfida (s_1 – slika 4.26f).
- Četvrti tip predstavljaju krupne višefazne kapljice, veličine do oko 150 μm (slika 4.26g). Centralni deo ovih kapljica u osnovi predstavlja metalni bakar (a_3 – slika 4.26h) sa manjim količinama Ni, As i Sb (ukupno oko 8 tež.%) u kome se mogu uočiti još dve faze sa maksimalnim veličinama do oko 10 μm u prečniku. Jedna od njih se javlja u obliku „zvezdastih“ formi i hemijski je olovno-bakarni oksid (o_1 – slika 4.26h), dok je druga faza Sb-Ni-As-Cu legura (a_4 – slika 4.26h). Centralni bakarni deo okružen je sulfidom bakra (s_2 – slika 4.26h).

Pored faza koje su vidljive u poliranim uzorcima, kod delimično raspadnutih šljaka (uzorci iz grupe Š2) javljaju se i recentne sekundarne faze. Nakon pregleda u binokularu izdvojene su karakteristične sekundarne faze sa površine šljake koje su analizirane SEM-EDS metodom.

Na uzorcima delimično raspadnute šljake jasno se uočavaju dve dominantne sekundarne sulfatne faze: linarit ($\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$) i brošantit ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$), slika 4.27a. Brošantit se javlja u obliku spljoštenih kristala monoklinske simetrije. Na pojedinim kristalima dobro su razvijene pljosni prizme (hk0) izdužene u pravcu X-ose, pinakoida (h00) i baze (001), slika 4.27b. Kristali linarita su takođe dobro razvijeni, pravilni, monoklinske simetrije, a na pojedinim kristalima se zapaža i savršena cepljivost po pinakoidu (h00), slika 4.27c, d. Između kristala linarita ili na samim kristalima javljaju se bubrežasti agregati bakarno-gvoždevitog sulfata – slika 4.27e, f. Hidroksidi gvožđa bogati arsenom najčešće oblažu brošantit i druge faze. Javljaju se u vidu igličastih agregata (slika 4.27g, h).



Slika 4.26. BSE snimci poliranih uzoraka šljake a) izometrična zrna leucita, b) skeletne forme fajalita i metalne „kapljice“, c) bakarno-gvoždevita sulfidna faza okružena pukotinom, d) detalj sa Pb-sulfatom fazom, e,f) treći tip kapljica, g,h) četvrti tip kapljica.
 Legenda: su_1 – Pb sulfat, s_1 – Cu-Fe sulfid, s_2 – Cu sulfid, s_3 – Pb sulfid, o_1 – Pb-Cu oksid, a_1 – Sb-Ni-As-Pb legura, a_2 – Sb-Ni-As-Fe legura, a_3 – Cu legura, a_4 – Sb-Ni-As-Cu legura.

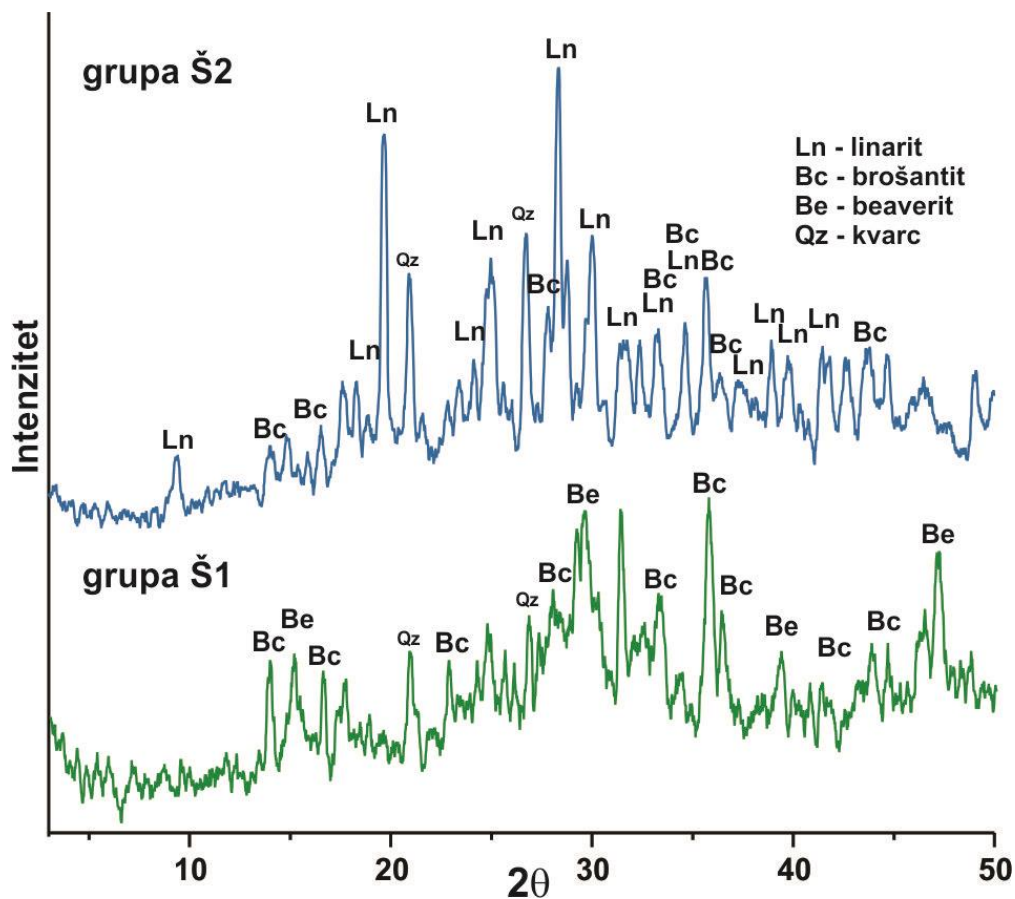


Slika 4.27. BSE i SEI snimci nepoliranih i poliranih uzoraka šljake a) BSE snimak nagomilanja brošantita i linarita, b) BSE snimak kristala brošantita, c, d) BSE snimci kristala linarita, e, f) SEI snimci linarita sa Cu,Fe - sulfatnom fazom, g, h) BSE snimci brošantita sa Fe-hidroksidima u pukotinama i na rubovima zrna brošantita.

4.4.1 Rendgenska identifikacija produkata raspadanja šljake

Rendgenskom analizom plavih kristalnih agregata koji se javljaju na nekim uzorcima srednjovekovne šljake (uzorak grupe Š2) kao glavna sekundarna faza identifikovan je linarit ($\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$), a u manjim količinama prisutan je i brošantit (slika 4.28).

Sekundarne faze pretežno zelenih skrama (uzorak grupe Š1) determinasane su kao mešavina brošantita i beaverita (slika 4.28). Kako su uzorci šljake sakupljeni na obalama reke Jasenice, pored sekundarnih faza, prisutan je i kvarc koji je najverovatnije posledica zadržavanja čestica peska u njenim šupljinama.



Slika 4.28. Rendgenski dijagrami sekundarnih faza na uzorcima srednjovekovne šljake.

5. Diskusija

Diskusija rezultata prikazanih u prethodnom poglavlju podeljena je u dva dela.

Prvi deo diskusije usmeren je na povezivanje formiranih recentnih sekundarnih faza sa stepenom površinskog raspadanja i asocijacijama primarnih sulfidnih minerala na materijalu aktivnih i napuštenih odlagališta. U ovom delu diskusije razmatrani su rezultati vezani za identifikaciju i stepen alteracije primarnih sulfida u odnosu na vrstu odlagališta, a zatim i identifikacije asocijacija sekundarnih recentnih mineralnih faza. Na osnovu ovih razmatranja dati su mehanizmi formiranja recentnih sekundarnih faza u odnosu na različite asocijacije primarnih sulfida i predložen je sveobuhvatni model nastanka krajnjih produkata raspadanja primarnih sulfida.

Drugi deo diskusije odnosi se na procenu stanja zagađenosti razmatran kroz hemijski sastav analiziranih voda i zemljišta. U ovom delu je pored osnovnih uzročnika zagađenja diskutovan i uticaj formiranih recentnih sekundarnih faza na zagađenje. Na osnovu determinacije uzročnika zagađenja predložena su i dva modela zagađenja oblasti Rudnik. Prvi model odnosi se na zagađenje zemljišta u neposrednoj okolini odlagališta, a drugi model na zagađenje životne sredine pod uticajem prisustva i raspadanja srednjovekovne šljake nasute na lokalne puteve u oblasti Rudnika koja nije u neposrednoj okolini odlagališta.

5.1 Mehanizam formiranja recentnih sekundarnih faza

Mehanizam formiranja recentnih sekundarnih faza je diskutovan na osnovu rezultata identifikacije i stepena alteracije primarnih sulfida, kao i rezultata identifikacije recentnih sekundarnih faza na otpadnim materijalima iz dva aktivna i dva napuštena odlagališta. Model formiranja recentnih sekundarnih faza formiran je na osnovu razmatranja inicijalnog stadijuma raspadanja pirotina i naprednog stadijuma raspadanja ostalih primarnih sulfida.

5.1.1 Relikti primarnih sulfida i stepen njihove alteracije

Optičkom analizom u polarizacionom mikroskopu za propuštenu svetlost utvrđeno je da su u uzorcima otpadnog materijala sa aktivnih i napuštenih odlagališta nosioci siromašne mineralizacije kvarclatiti, kontaktno-metamorfne, kao i potpuno alterisane stene. Količina primarne sulfidne mineralizacije u ovim stenama se ne razlikuje značajno, odnosno generalno se radi o slabo do delimično mineralizovanim stenama (Zdravković et al., 2017). Treba izdvojiti samo da se u napuštenom odlagalištu O3 javljaju uzorci izmenjenih kvarclatita sa nešto bogatijim sadržajem primarnih sulfida. Osim toga, uzorci otpadnog materijala na napuštenom odlagalištu O4 predstavljaju potpuno alterisane stene čije poreklo nije moguće utvrditi, kao ni sadržaj primarnih sulfida, jer su kao i matična stena potpuno alterisani.

Identifikacija primarnih sulfida koji se javljaju u uzorcima otpadnog rudničkog materijala na napuštenim i aktivnim odlagalištima urađena je optičkom mikroskopijom u polarizacionom mikroskopu za odbijenu svetlost i SEM-EDS analizom. Ovim analizama je osim primarnih sulfida utvrđeno i prisustvo sekundarnih mineralnih faza koje su vezane za oksidacionu zonu polimetaličnog ležišta Rudnik. Rezultati ukazuju da su primarni sulfidi dominantni u uzorcima otpadnog materijala sa aktivnog odlagališta O1 i napuštenog odlagališta O3, dok su u uzorcima sa aktivnog odlagališta O2 uglavnom prisutni sekundarni minerali iz oksidacione zone. U napuštenom odlagalištu O4 ove mineralne faze nisu identifikovane (tabela 5.1).

Generalno, primarni sulfidi koji se javljaju u uzorcima sa ispitivanih odlagališta su slabo do intenzivno alterisani. Tako je galenit u uzorcima sa aktivnog odlagališta O1 relativno očuvan, ali se na rubovima zrna uočavaju početni stadijumi alteracije (slika 4.12b, c), dok su transformacije

galenita u uzorcima sa aktivnog odlagališta O2 rezultat transformacije u oksidacionom stadijumu, odnosno karakterističnim prelaskom galenita u ceruzit i plančeit. Galenit je u uzorcima sa napuštenog odlagališta O3 pretrpeo najznačajniju alteraciju koja se uočava uglavnom po pravcima cepljivosti (slika 4.8e). Iako se galenit javlja skoro u svim uzorcima osim u uzorcima sa odlagališta O4, on je u materijalu sa ovih odlagališta prisutan u značajno podređenijoj količini u odnosu na pirotin koji ujedno predstavlja najdominantniji primarni sulfid (Zdravković et al., 2017).

Alteracija pirotina je u većini analiziranih uzoraka veoma intenzivna. „Najsvežiji“ pirotini javljaju se u uzorcima sa aktivnog odlagališta O1, ali se na rubovima zrna ovih pirotina jasno uočavaju češljaste forme koje su karakteristične za početak njegove transformacije u druge mineralne vrste (slike 4.4b, c i 4.5c, d), dok je u uzorcima sa napuštenog odlagališta O3 transformacija pirotina značajno uznapredovala, pa se uglavnom javljaju njegovi relikti okruženi recentnim sekundarnim fazama.

Tabela 5.1. Identifikovane primarne i sekundarne faze u uzorcima sa odlagališta

	Aktivna odlagališta		Napuštena odlagališta	
	O1	O2	O3	O4
primarni sulfidi	pirotin halkopirit galenit	galenit	pirotin galenit sfalerit halkopirit arsenopirit pirit	-
sekundarne faze oksidacione zone	markasit	kovelin plančeit ceruzit mimetit	markasit pirit? kovelin	-

5.1.2 Recentne sekundarne faze formirane na uzorcima ispitivanih odlagališta

Prema rezultatima rendgenske difrakcione analize i skenirajuće elektronske mikroskopije u ispitivanim skramama i korama na uzorcima sa napuštenih i aktivnih odlagališta javljaju se uglavnom sulfatne recentne sekundarne mineralne faze. Rendgenskom difrakcijom praha indentifikovane su faze koje se javljaju u značajnim količinama, dok su SEM-EDS analizom utvrđene i manje zastupljene sekundarne faze (tabela 5.2).

Generalno, u uzorcima sa aktivnih odlagališta O1 i O2 pored gipsa javljaju se sulfati gvožđa i olova, kao i Fe-oksidi/hidroksidi. Sulfat olova je predstavljen anglezitom ($PbSO_4$), dok različiti gvožđeviti sulfati i Fe-oksidi/hidroksidi zbog male količine nisu mogli da budu identifikovani. Naime, u prirodi postoji oko 40 različitih mineralnih faza koje su po hemijskom sastavu gvožđeviti sulfati (primer: mikasait – $Fe_2(SO_4)_3$) kao i sulfati dvovalentnog i/ili trovalentnog gvožđa sa vodom (primeri: melanterit – $Fe^{2+}(H_2O)_6(SO_4) \cdot H_2O$, kopiapit - $Fe^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_6 \cdot 20H_2O$). Osim toga, veliki broj ovih minerala ima sličnu boju i slične morfološke karakteristike. Isto važi i za Fe-oksidge/hidroksidge koji između ostalog mogu biti i amorfni. Tako na primer, prisustvo amorfne faze može se posebno uočiti na difraktogramima uzoraka sa odlagališta O1 (široki breg same bazne linije - slika 4.13).

Recentne sekundarne faze u uzorcima sa napuštenih odlagališta mogu se podeliti u dve glavne grupe: Pb-Cu i Zn-Fe sekundarne faze (Zdravković et al., 2017). Olovno-bakarni sulfati su dominantniji u uzorcima odlagališta O3, dok su faze druge grupe zastupljene u uzorcima odlagališta O4.

Tabela 5.2. Identifikovane recentne sekundarne faze u uzorcima sa odlagališta O1-O4

Odlagalište	Sekundarne mineralne faze	
	XRPD	SEM-EDS
O1	anglezit gips	anglezit gips Fe-sulfati Fe-oksidi/hidroksidi
O2	-	Fe-oksidi/hidroksidi
O3	gips beaverit brošantit	gips beaverit brošantit Fe-sulfoarsenati
O4	bojleit hidronijumjarozit Zn-melanterit Zn-kopiapit getit	bojleit Fe-oksidi/hidroksidi hidronijumjarozit

Gvožđeviti sulfoarsenati su identifikovani samo SEM-EDS analizom u uzorcima sa napuštenog odlagališta O3, jer se uglavnom radi o amorfne fazama koje se javljaju u manjim količinama. Iako morfološke karakteristike ukazuju na amorfne faze, moguće je da su u minornim količinama prisutne i neke kristalne Fe-sulfoarsenatske faze. Pored značajnog prisustva arsena u rastvorima iz kojih dolazi do njihove precipitacije, prisustvo ovih faza u uzorcima na odlagalištima direktno je povezano sa stepenom njihove rastvorljivosti u uslovima jako kisele do slabo kisele sredine (pH=3-6,5) (Drahota & Filippi, 2009). Stepem rastvorljivosti većine kristalnih Fe-sulfoarsenatskih faza (na primer: bukovskit - $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i sarmientit - $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) nije poznat, dok amorfni Fe-sulfoarsenati (pitikitski tip - $\text{Fe}_x(\text{AsO}_4)_y(\text{SO}_4)_z\cdot n\text{H}_2\text{O}$) imaju visok stepen rastvorljivosti u izrazito kiselim sredinama (Drahota & Filippi, 2009). U uzorcima sa odlagališta formirani Fe-sulfoarsenati mogu biti delimično ili potpuno rastvoreni i ponovo istaloženi, jer pH vrednosti rastvora iz kojih se vrši taloženje variraju usled konstantnog raspadanja sulfida, od kiselih (pH do 3 - uglavnom u sušnim periodima) do slabo kiselih rastvora sa pH vrednostima do 6,5 (posebno u kišnim periodima).

Jednostavni test rastvorljivosti formiranih Fe-sulfoarsenata sproveden u okviru ove doktorske disertacije ukazuje da su ove faze značajno rastvorne i u slabo kiselim sredinama (pH = 6,2), pa se ove sekundarne faze mogu tretirati samo kao privremeni „rezervoari“ arsena i gvožđa²⁰.

²⁰ Rezultati testa rastvorljivosti prikazani su u Zdravković et al., 2017 u toku rada na doktorskoj disertaciji.

5.1.3 Formiranje recentnih sekundarnih faza

Mogući model mehanizma formiranja recentnih sekundarnih faza dobijen je razmatranjem rezultata koji se pre svega odnose na tri značajna faktora:

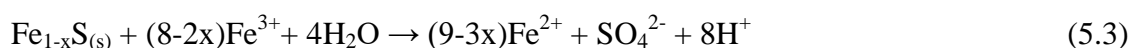
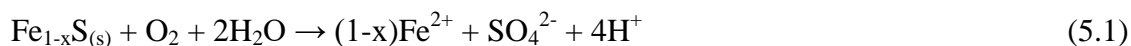
- vrstu i asocijaciju relikata primarnih sulfida u ispitivanim uzorcima i brzinu njihovog raspadanja,
- dužinu izloženosti otpadnog materijala na aktivnim i napuštenim odlagalištima i
- asocijaciju recentnih sekundarnih faza.

U odnosu na brzinu raspadanja prisutnih sulfida generalno se mogu razlikovati dva osnovna stadijuma: *inicijalni* koji se odnosi na brzo raspadanje dominantnog pirotina i *napredni* stadijum koji se odnosi na raspadanje ostalih sulfidnih minerala, a koji će detaljnije biti opisani u narednim potpoglavljima.

5.1.3.1 Inicijalni stadijum: oksidacija pirotina

Već je pomenuto da je pirotin najdominantniji sulfid u ispitivanim uzorcima osim u uzorcima sa napuštenog odlagališta O4 u kojima zapravo relikti sulfida nisu identifikovani. Njegova oksidacija je vrlo slična oksidaciji piritita (poglavlje 2.3.1), ali je stepen oksidacije 20-100 puta brži (Belzile et al., 2004). Upravo iz tog razloga njegovo raspadanje predstavlja inicijalni stadijum u mehanizmu, koje vodi do formiranja sekundarnih mineralnih faza.

Raspadanje pirotina i formiranje prvih Fe-hidroksida najčešće se opisuje reakcijama 5.1-5.3 (Nicholson & Scharer, 1994; Belzile et al., 2004):

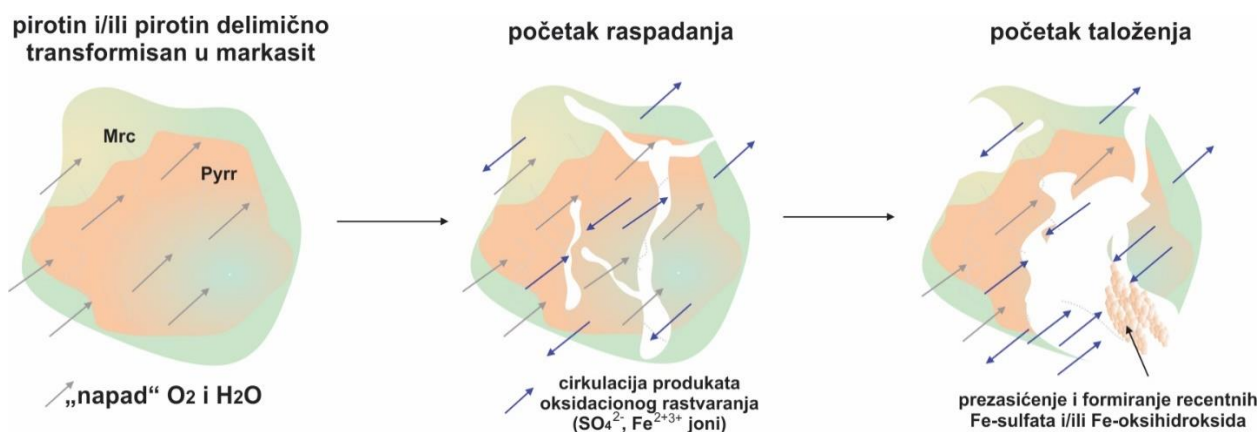


Dodatnom ubrzanju raspadanja pirotina, ali i drugih sulfida doprinosi prisustvo Fe^{3+} jona (reakcija 5.3) koji nisu istaloženi u obliku Fe-hidroksida (reakcija 5.2) (Janzen, 1996; Janzen et al., 2000). Neophodno prisustvo vode u gore prikazanim reakcijama uglavnom je obezbeđeno visokom relativnom vlažnošću i padavinama u toku izloženosti na površini.

Mada u uzorcima sa napuštenog odlagališta O4 zbog izrazitog stepena raspadanja relikti sulfida nisu identifikovani, recentne sekundarne faze koje se u obliku Fe-hidroksida (getita) i Fe-sulfata (hidronijum jarozita) javljaju u ovim uzorcima ukazuju na značajnu ulogu nekada prisutnog pirotina. Pirotinska oksidacija koja je prikazana u reakcijama 5.1 i 5.3 uključuje zasićenje u Fe^{3+} jonima i sulfatnim jonima na niskim pH vrednostima pa je taloženje očekivano. Naime, hidronijum jarozit ($(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) se može formirati pri pH vrednostima $< 2,5$ (Hammarstrom et al., 2005). Međutim, prisustvo getita u nekim uzorcima zajedno sa hidronijum jarozitom ukazuje na povećanje pH vrednosti i delimičnu transformaciju hidronijum jarozita u getit (McGregor & Blowes, 2002; Zdravković et al., 2017).

Inicijalni stadijum zapravo obuhvata tri podstadijuma:

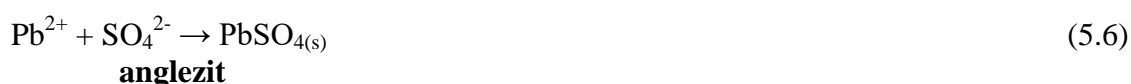
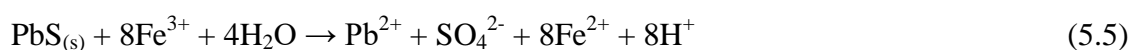
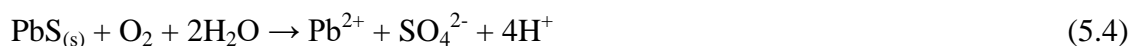
- 1) „napad“ kiseonika i vode izlaganjem pirotina atmosferskim uslovima,
- 2) raspadanje pirotina i cirkulaciju produkata (sulfatnih, fero i feri jona) i
- 3) prezasićenje pomenutim jonima, dodatno raspadanje pirotina uz pomoć Fe^{3+} jona i formiranje prvih recentnih sekundarnih faza u obliku Fe-sulfata i/ili Fe-oksida/hidroksida (slika 5.1).



Slika 5.1. Inicijalni stadijum formiranja recentnih sekundarnih faza - Fe-sulfata i/ili Fe-oksihidroksida (Pyrr-pirotin, Mrc-markasit).

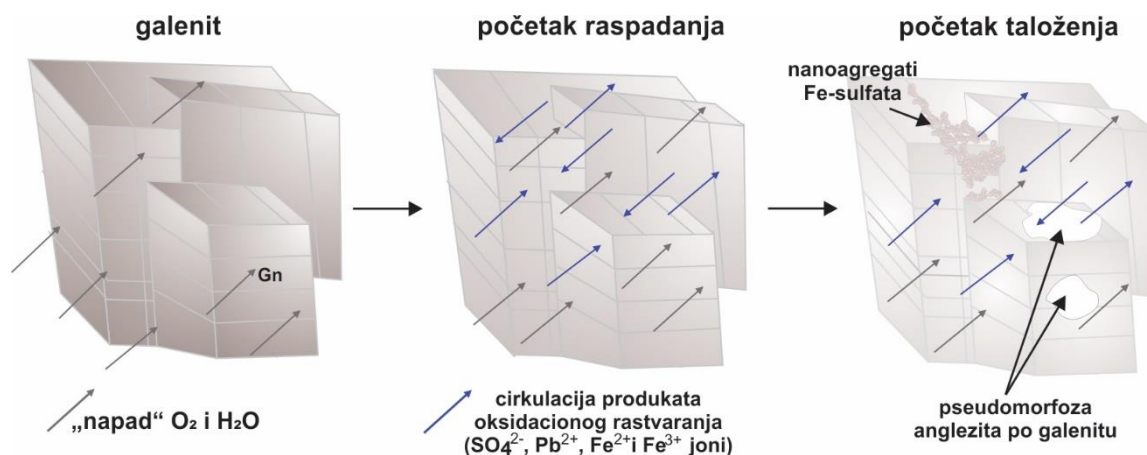
5.1.3.2 Napredni stadijum: raspadanje drugih sulfida

U uzorcima sa aktivnog odlagališta O1 najvažniji primarni sulfidi su pirotin i galenit, dok su glavne recentne faze anglezit i Fe-sulfati. Otpornost prema raspadanju kod sulfida raste prema sledećem redosledu: pirotin - galenit-sfalerit - pirit-arsenopirit - halkopirit (Jambor, 1994). Zbog toga, raspadanje galenita započinje odmah nakon inicijalnog raspadanja pirotina. Poznato je da direktna oksidacija galenita (reakcija 5.4) ili njegovo raspadanje koje je podržano i ubrzano prisustvom Fe³⁺ jona (nastalih na račun raspadanja pirotina) vodi ka produkciji Pb²⁺ i SO₄²⁻ jona (reakcija 5.5 – Seal & Hammarstrom, 2003). Zasićenje ovim jonima u uzorcima sa aktivnog odlagališta O1 vodi ka taloženju anglezita (reakcija 5.6) koji se javlja u obliku pseudomorfoza po galenitu (slika 4.12b). Pojavljivanje Fe-sulfata može se objasniti zasićenjem gvožđevitih i sulfatnih jona koji nastaju reakcijom 5.5, jer se ova recentna sekundarna faza javlja u obliku sitnih (nanometarskih) agregata po galenitu (slika 4.12c).



Raspadanje galenita i formiranje anglezita i Fe-sulfata šematski je prikazano na slici 5.2.

Mada su uzorci sa ovog aktivnog odlagališta relativno kratko izloženi spoljašnjim uslovima (oko tri meseca), raspadanje primarnih sulfida i taloženje opisanih recentnih faza je najverovatnije postignuto tokom cikličnih smenjivanja vlažnih i sušnih perioda (maj-jun – tabela 3.3) (Zdravković et al., 2017).



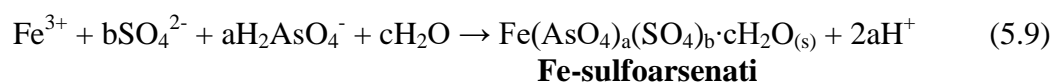
Slika 5.2. Šematski prikaz raspadanja galenita (Gn-galenit).

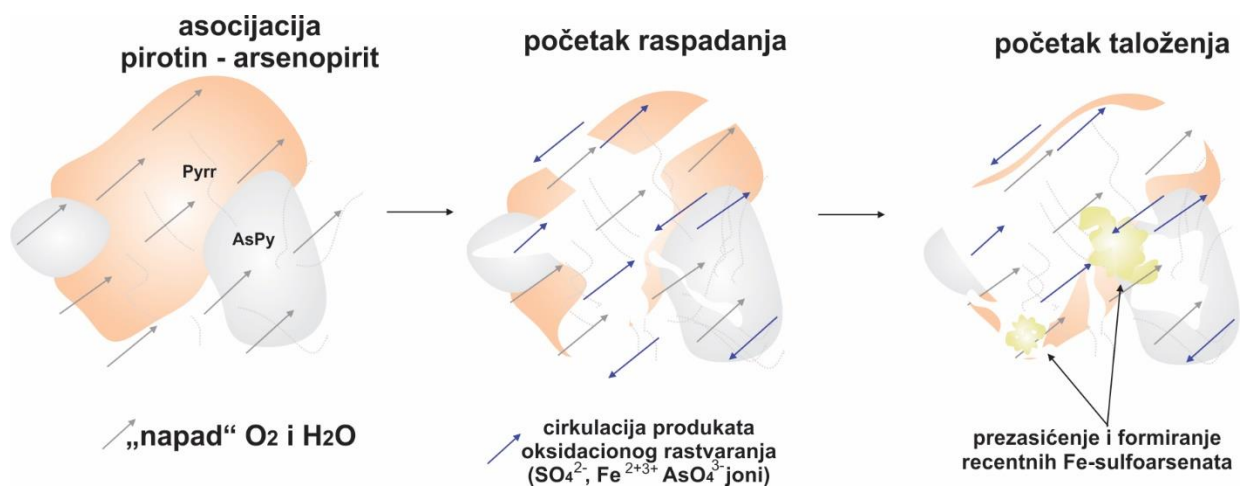
Uzorci sa aktivnog odlagališta O2 sadrže veoma malo recentnih sekundarnih minerala, a razlog nije samo zato što je njihova izloženost atmosferskim uslovima bila kratka, već i zbog činjenice da otpadni materijal potiče iz oksidacione zone ležišta Rudnik, pa je sadržaj primarnih sulfida beznačajan. Tako je veći deo prisutnog galenita već transformisan u ceruzit. Plančeit i mimetit takođe predstavljaju mineralne faze iz oksidacione zone. Mimetit se javlja u šupljinama u vidu nezavisnih kristala pa na prvi pogled izgleda kao recentni sekundarni mineral. Međutim, mimetit se zajedno sa ceruzitom javlja u uslovima visokog pH i visokog parcijalnog pritiska CO₂, odnosno u uslovima koji generalno važe za oksidacione zone sulfidnih ležišta (Inegbenebor et al., 1989). Tako su zapravo samo Fe-oksidi/hidroksidi jedini kandidati koji su mogli biti formirani u atmosferskim uslovima. S druge strane, ovi minerali se javljaju samo u šupljinama i nemaju fizičkog kontakta sa primarnim sulfidima pa je moguće da je njihovo poreklo takođe vezano za oksidacionu zonu (Zdravković et al., 2017).

Na osnovu iznesenih podataka očigledno je da je formiranje recentnih sekundarnih faza na uzorcima sa odlagališta O3 i O4 strogo kontrolisano asocijacijom primarnih sulfida. Tako, asocijacija pirotin-galenit-arsenopirit-halkopirit iz uzoraka sa jalovišta O3 vodi ka formiranju Fe-sulfoarsenata, beaverita i gipsa. Ova asocijacija recentnih sekundarnih faza sugerise da je raspadanje nakon inicijalne faze (pirotin) nastavljeno raspadanjem galenita i arsenopirita (reakcija 5.7, Parviainen et al., 2012). Raspadanje arsenopirita kao i kod drugih primarnih sulfida može biti ubrzano prisutnim feri jonima (reakcija 5.8, Gleisner, 2005).



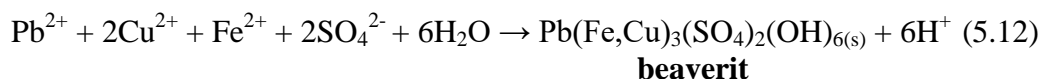
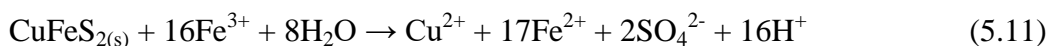
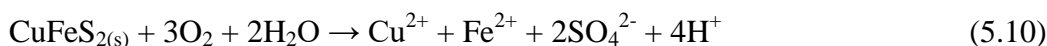
S druge strane, prezisaćenjem Fe³⁺ jona koji su generisani inicijalnim raspadanjem pirotina i H₂AsO₄⁻ jona koji su nastali raspadanjem arsenopirita (reakcije 5.7 i 5.8) mogu se formirati Fe-sulfoarsenati sa različitim odnosom AsO₄⁻³(a) i SO₄²⁻(b) jona i vode (c) (reakcija 5.9) (Zdravković et al., 2017). Na slici 5.3 šematski je prikazano raspadanje kod uzoraka sa asocijacijom pirotin-arsenopirit i formiranje Fe-sulfoarsenata.



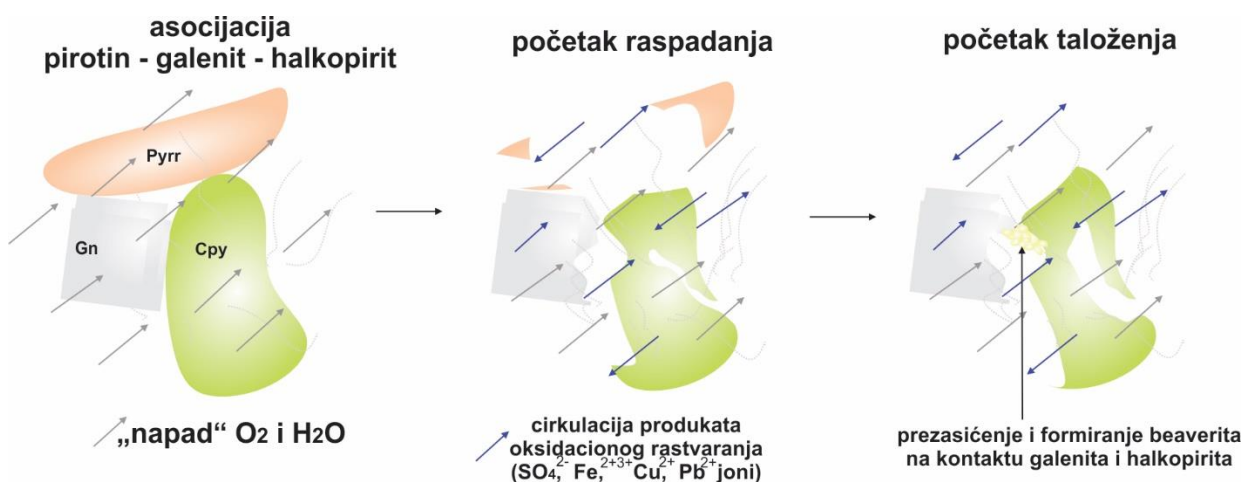


Slika 5.3. Šematski prikaz raspadanja asocijacije pirotin-arsenopirit (Pyrr-pirotin, AsPy-arsenopirit).

Raspadanje halkopirita u prisustvu kiseonika i vode ili potpomognuto prisustvom feri jona (reakcije 5.10 i 5.11, Gleisner, 2005) je potvrđeno prisustvom beaverita koji se javlja na kontaktu relikata galenita i halkopirita (slika 4.9d). Naime, pored Pb^{2+} jona nastalih raspadanjem galenita, formiranje beaverita (reakcija 5.12) zahteva zasićenje Cu^{2+} i Fe^{2+} jonima, nastalih reakcijama (5.10 i 5.11), odnosno dekompozicijom halkopirita (Zdravković et al., 2017).

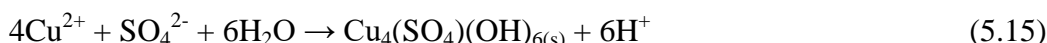
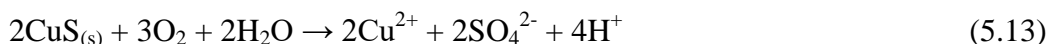


Površinsko raspadanje kod uzoraka sa asocijacijom sulfida pirotin-galenit-halkopirit i formiranje beaverita šematski je prikazano na slici 5.4.



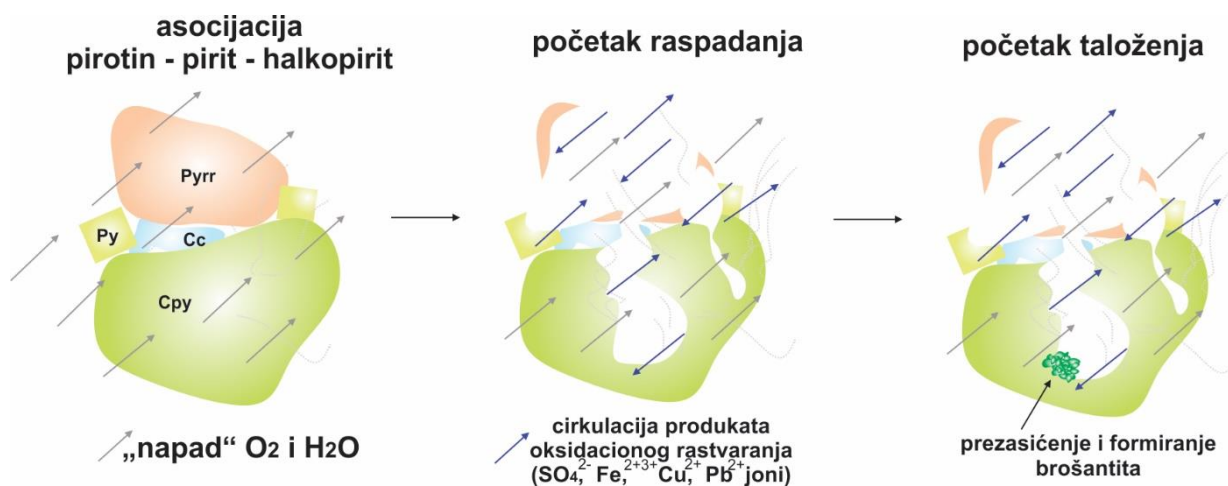
Slika 5.4. Šematski prikaz raspadanja asocijacije pirotin-galenit-halkopirit (Pyrr-pirotin, Gn-galenit, Cpy-halkopirit).

Raspadanje druge asocijacije primarnih sulfida u uzorcima sa istog odlagališta (O3) pirit-pirotin-halkopirit dovelo je do formiranja brošantita. Raspadanje halkopirita (5.10 i 5.11) i/ili sekundarnog kovelina (reakcije 5.13 i 5.14) rezultiralo je taloženjem brošantita (reakcija 5.15).



brošantit

Brošantit može biti sintetizovan u laboratorijskim uslovima na pH vrednostima između 5,6 i 7,1 kroz seriju Cu-oksisulfida (Sikka et al., 1991). Međutim, brošantit na otpadnom materijalu je najverovatnije formiran u značajno kiselijim sredinama kakve su karakteristične za rudničke kisele drenaže, što je posredno potvrđeno prisustvom gipsa. Pored toga, neutralni do slabo bazni uslovi (pH = 7,1) zahtevaju značajno prisustvo karbonata i veću količinu vode (Zdravković et al., 2017). Površinsko raspadanje kod uzoraka sa asocijacijom sulfida pirotin-pirit-halkopirit i formiranje brošantita šematski je prikazano na slici 5.5.



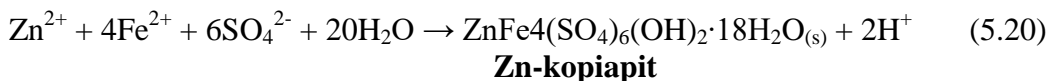
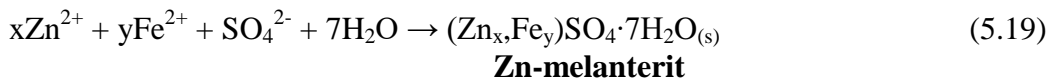
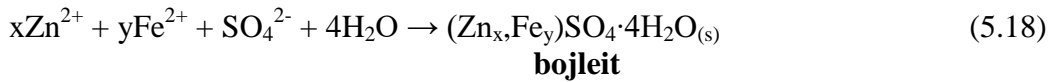
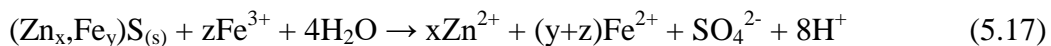
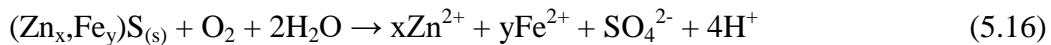
Slika 5.5. Šematski prikaz raspadanja asocijacije pirotin-pirit-halkopirit (Pyrr-pirotin, Py-pirit, Cpy-halkopirit, Cc-kovelin).

Treba pomenuti da zajedničko pojavljivanje beaverita i brošanita u uzorcima sa istog odlagališta (pri istim uslovima) nije uobičajno, jer je beaverit stabilan do pH vrednosti ≈ 3 , dok je brošantit stabilan na pH vrednostima iznad 4 (Ettler et al., 2003). Koegzistencija ova dva recentna sekundarna minerala može se objasniti mikrouslovima na površini sulfida usled prisustva bakterija koje vrše oksidaciju gvožđa (Diehl et al., 2006).

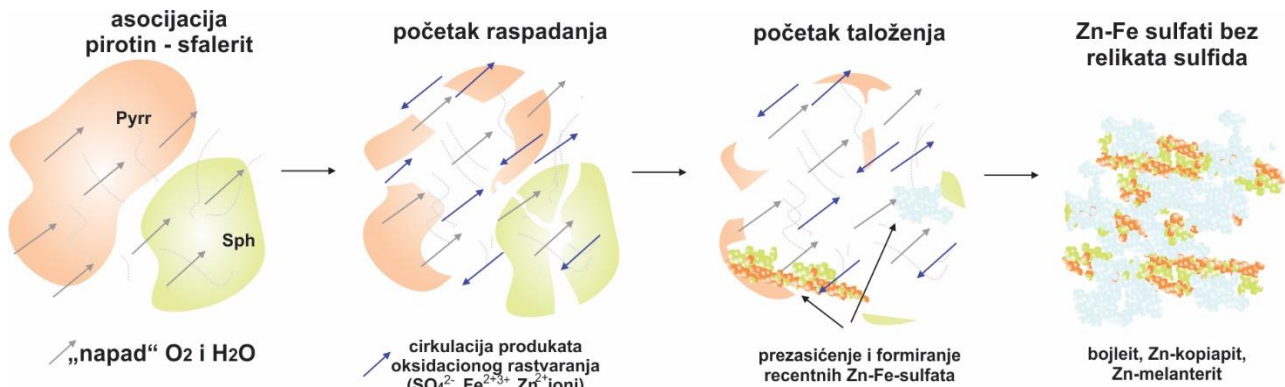
Odsustvo primarnih sulfida u uzorcima sa odlagališta O4 je vrlo verovatno posledica izrazito visokog stepena raspadanja u najdužem vremenu izloženosti atmosferskim uslovima (≈ 24 godine). Međutim, prisustvo recentnih sekundarnih faza: bojleita, Zn-melanterita, Zn-kopiapita, hidronijum jarozita i getita ukazuje da su primarni sulfidi u uzorcima na ovom odlagalištu najverovatnije bili pirotin (\pm pirit) i sfalerit. Ova konstatacija je u saglasnosti sa činjenicom da materijal na ovom odlagalištu vodi poreklo iz pirotinom bogatog rudnog tela Nova Jama (Zdravković et al., 2017). Prisustvo hidronijum jarozita i getita je već objašnjeno u inicijalnom stadijumu raspadanja pirotina.

Oksidacija sfalerita (reakcije 5.16 i 5.17) verovatno je počela neposredno posle inicijalnog stadijuma raspadanja pirotina (Jambor, 1994), a kao rezultat prezasićenja Zn^{2+} i SO_4^{2-} , kao i

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ jonima došlo je do taloženja bojleita (reakcija 5.18), Zn-melanterita (reakcija 5.19) i Zn-kopiapita (reakcija 5.20).



Potpuno površinsko raspadanje asocijacije pirotin-sfalerit i taloženje recentnih Zn-Fe sulfatnih faza prikazano je na slici 5.6.



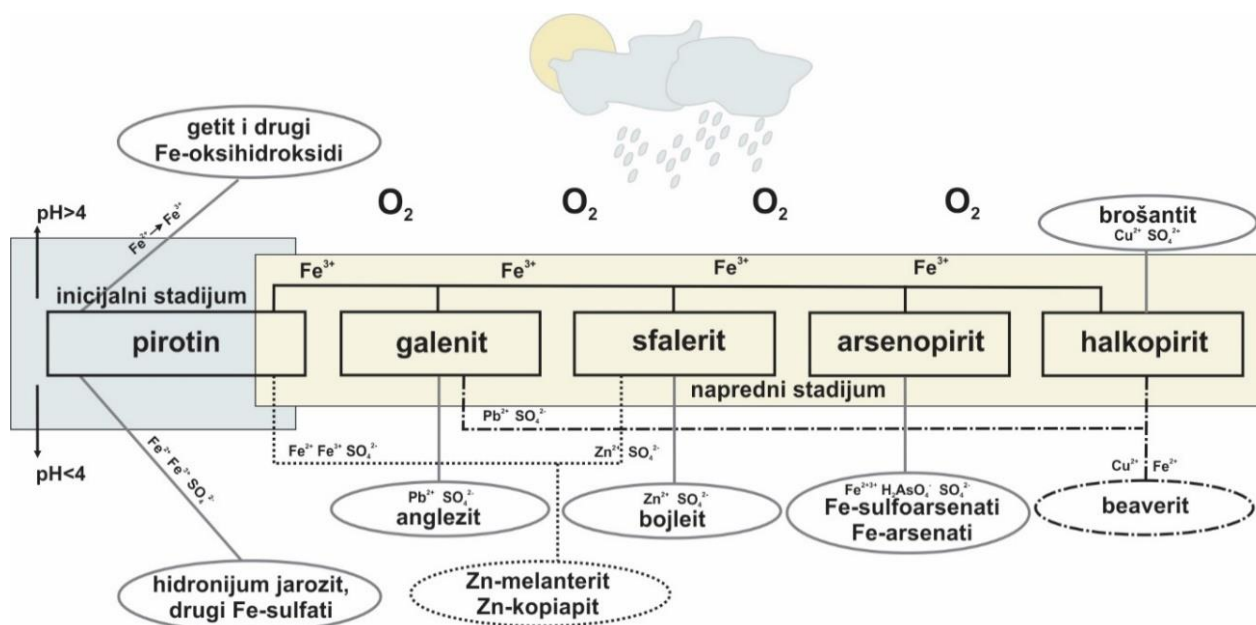
Slika 5.6. Šematski prikaz raspadanja asocijacije pirotin-sfalerit (Pyrr-pirotin, Sph-sfalerit).

5.1.3.3 Model formiranja recentnih sekundarnih faza

Generalni model mehanizma formiranja recentnih sekundarnih faza dat je na osnovu prethodno prikazane diskusije o površinskom raspadanju pojedinačnih sulfida i/ili specifičnih asocijacija sulfida, kao i vrste formiranih produkata na uzorcima sa ispitivanih aktivnih i napuštenih odlagališta.

Šematski model koji je ilustrovan na slici 5.7 povezuje recentne sekundarne faze (elipse) sa primarnim sulfidima (pravougaonici) čiji joni dobijeni oksidativnim raspadanjem i prezasićenjem kontrolišu nastanak sekundarnih faza. Formiranje recentnih minerala prikazano je i u odnosu na pH sredine. Tako, inicijalno raspadanje pirotina na niskim pH vrednostima ($\text{pH} < 4$) pogoduje formiranju Fe-sulfata, dok se na pH vrednostima sredine višim od 4 formiraju Fe-oksihidroksidi (na primer: getit). Raspadanje pirotina (inicijalni stadijum) takođe doprinosi ubrzanoj i značajnoj produkciji feri jona (Fe^{3+}) koji pored kiseonika i vode učestvuju u bržem oksidativnom raspadanju drugih sulfida (napredni stadijum) – Zdravković et al., 2017.

Formiranje svake recentne sekundarne faze je u osnovi kontrolisano sastavom primarnih sulfida, ali svakako i drugim faktorima (pH sredine, vreme izloženosti površinskim uslovima - O_2 , H_2O , površina izloženosti primarnih sulfida i drugi). Pirotin u asocijaciji sa galenitom relativno brzo, odnosno pri kratkom vremenu izlaganja površinskim uslovima (uzorci sa aktivnih odlagališta) dovodi do formiranja Fe-sulfata i anglezita, dok površinsko raspadanje pirotina u asocijaciji sa sfaleritom rezultira formiranjem Fe-sulfata (hidronijum jarozit), Zn-Fe sulfata (Zn-melanterit i Zn-kopiapit) i Zn-sulfata (bojleit). Raspadanjem arsenopirita uglavnom nastaju Fe-sulfoarsenati i Fe-arsenati. Cu-sulfat - brošantit, formira se na višim pH vrednostima sredine u uzorcima gde se pored pirotina javljaju veće količine halkopirita, dok je taloženje beaverita uslovljeno raspadanjem halkopirita i galenita²¹.



Slika 5.7. Šematski model formiranja recentnih sekundarnih faza na uzorcima sa aktivnih i napuštenih odlagališta rudnika Rudnik (Zdravković et al., 2017).

²¹ Model formiranja recentnih sekundarnih faza na ispitivanom području prikazan je u Zdravković et al., 2017 u toku rada na doktorskoj disertaciji.

5.2. Dva nezavisna izvora zagađenja životne sredine u oblasti Rudnika

Ovaj deo diskusije obuhvata razmatranje stanja zagađenosti na osnovu rezultata hemijskih analiza voda i zemljišta u neposrednoj okolini ispitivanih odlagališta, kao i široj okolini oblasti Rudnik. Na osnovu procene stanja zagađenosti potencijalno toksičnim elementima i uticaja različitih izvora zagađenja razmatrana su generalno dva nezavisna izvora zagađenja. Prvi izvor zagađenja je usko povezan sa raspadanjem sulfida na odlagalištima, dok je drugi izvor vezan za raspadanje srednjovekovne šljake.

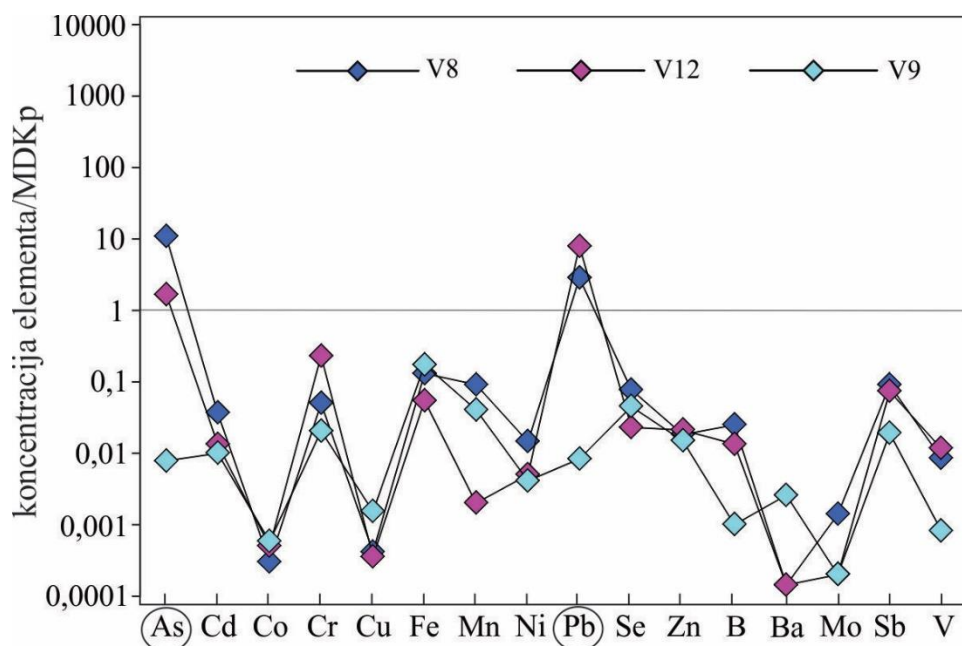
5.2.1 Karakteristike ispitivanih voda rudničke oblasti

Prema poreklu, analizirane vode rudničkog područja su podeljene na: otpadne vode, vode reka i potoka i pijaće vode iz česmi i izvorišta koji su van gradske vodovodne mreže. Sasvim je izvesno da na hemijski sastav ispitivanih voda ovog područja generalno utiče više prirodnih i antropogenih faktora. Prirodni faktori su: prisustvo samog Pb-Zn rudnog ležišta i klimatski uslovi, dok su glavni antropogeni faktori: radovi vezani za eksploataciju rude, transport, flotacija i prisustvo brojnih rudnih odlagališta i starih šljacišta. Prema rezultatima hemijskih analiza svih ispitivanih voda (tabele 4.8 - 4.10) jasno se uočava da se potencijalno toksični elementi arsen i olovo javljaju u povišenim sadržajima.

U grupi uzoraka pijaćih voda najniže sadržaje ovih elemenata ima voda iz kolektora (uzorak V9) uzorkovana sa lokacije gde antropogeni faktori imaju najmanji uticaj, odnosno ova voda je uzorkovana na najvišoj nadmorskoj visini u odnosu na ostale uzorke i izvan oblasti glavnih rudnih tela. Međutim, uzorci voda koji su uzeti iz ozidanih česmi pored lokalnih puteva (uzorci V8 i V12) i koju meštani koriste za piće pokazuju zabrinjavajuće visoke sadržaje arsena i olova. Tako, u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije arsena i olova u vodi za piće (MDKp) (za As i Pb - 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, tabela 2.4) propisane od strane Svetske zdravstvene organizacije (WHO - Guidelines for drinking-water quality, 2008), ove vode pokazuju višestruko uvećane koncentracije ovih elemenata (slika 5.8) pa se mogu smatrati opasnim po zdravlje ljudi.

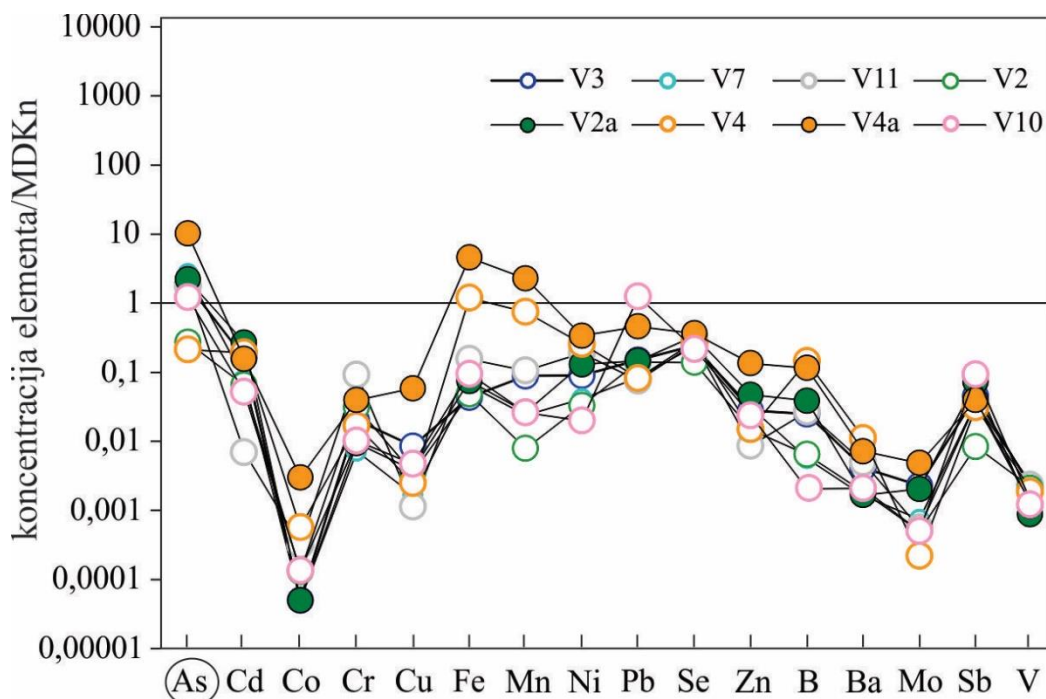
Bez obzira na prisustvo ležišta kao prirodnog pozadinskog zagađivača (eng. *background*), vode reka i potoka koje nisu u direktnoj ili indirektnoj vezi sa flotacijskim i rudnim odlagalištima ili šljakom nemaju značajno povišene koncentracije ovih elemenata. Takav je slučaj sa koncentracijama arsena i olova u vodama reka (V2 - Majdanska reka, V4 - Despotovica) uzvodno od lokacija nevedenih antropogenih zagađivača. Nagli porast koncentracije arsena u uzorcima koji su uzeti nizvodno od lokacija odlagališta (V2a - Majdanska reka, V4a - Despotovica) ukazuje na izluživanje ovog elementa direktno u ove reke o čemu će još biti diskutovano. Iako je uzorak reke Jasenice uzet sa područja bez direktnog uticaja bilo kakvih rudarskih aktivnosti i blizine rudnih tela, utvrđeni su povišeni sadržaji olova ($\approx 125 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i arsena ($\approx 61 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) - Zdravković et al., 2017. Naime, u rečnom koritu prisutne su velike količine šljake koju je lokalno stanovništvo koristilo kao materijal za nasipanje puta uz reku. Značajan broj ovih komada šljake koje se nalaze u koritu reke ili na samoj obali pokazuje znake raspadanja i prisustva sekundarnih faza (plave i plavo-zelene skrame). SEM-EDS analizom kao i rendgenskom analizom praha utvrđeno je prisustvo sekundarnog linarita kao nosioca olova (slike 4.27c, d i 4.28). Ova faza je teško rastvorna u neutralnoj do slabo kiseloj sredini i najverovatnije nema značajnog uticaja na sadržaje olova u reci Jasenici. Zbog toga postoji mogućnost da je povišeni sadržaj olova u analiziranoj vodi rezultat samog raspadanja šljake i/ili da su pored linarita bile formirane i druge lakorastvorne olovne faze.

Ostali analizirani uzorci voda (potoci) koji se nalaze u neposrednoj okolini jalovišta ili samog otkopa pokazuju alarmantno visoke sadržaje arsena.

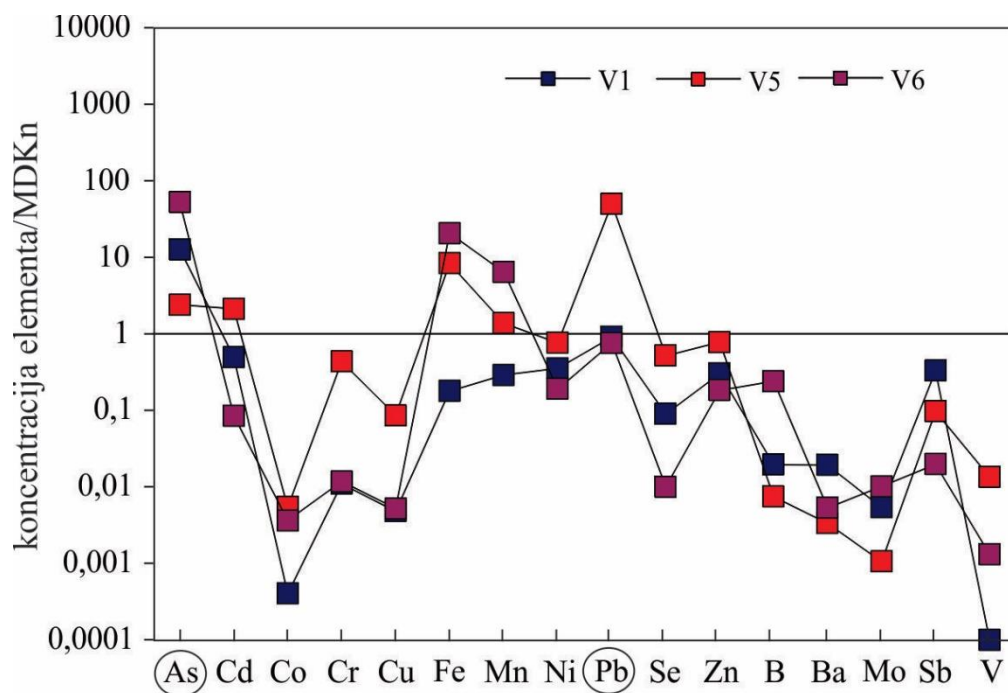


Slika 5.8. Sadržaj mikroelemenata u analiziranim vodama (česme pored puta – uzorci V8 i V12, i kolektor – uzorak V9) normalizovan na maksimalno dozvoljene koncentracije u vodi za piće - MDKp (Službeni glasnik RS, br. 31/82, WHO - Guidelines for drinking-water quality, 2008).

Vodu iz većine analiziranih potoka i reka lokalno stanovništvo koristi za potrebe navodnjavanja. Zbog toga su analizirani sadržaji mikroelemenata normalizovani na maksimalno dozvoljene sadržaje u vodi za navodnjavanje (MDKn) (tabela 2.4, slika 5.9). Sadržaj mikroelemenata u analiziranim otpadnim vodama (uzorci V1, V5 i V6) je radi poređenja takođe normalizovan na maksimalno dozvoljene sadržaje u vodi za navodnjavanje iako one nemaju takvu namenu (slika 5.10) Zdravković et al., 2017.



Slika 5.9. Sadržaj mikroelemenata u analiziranim vodama potoka (uzorci V3, V7 i V11) i reka (uzorci V2, V2a, V4, V4a i V10) normalizovan na maksimalno dozvoljene koncentracije u vodi za navodnjavanje - MDKn (Službeni glasnik RS, br. 23/94) - Zdravković et al., 2017.



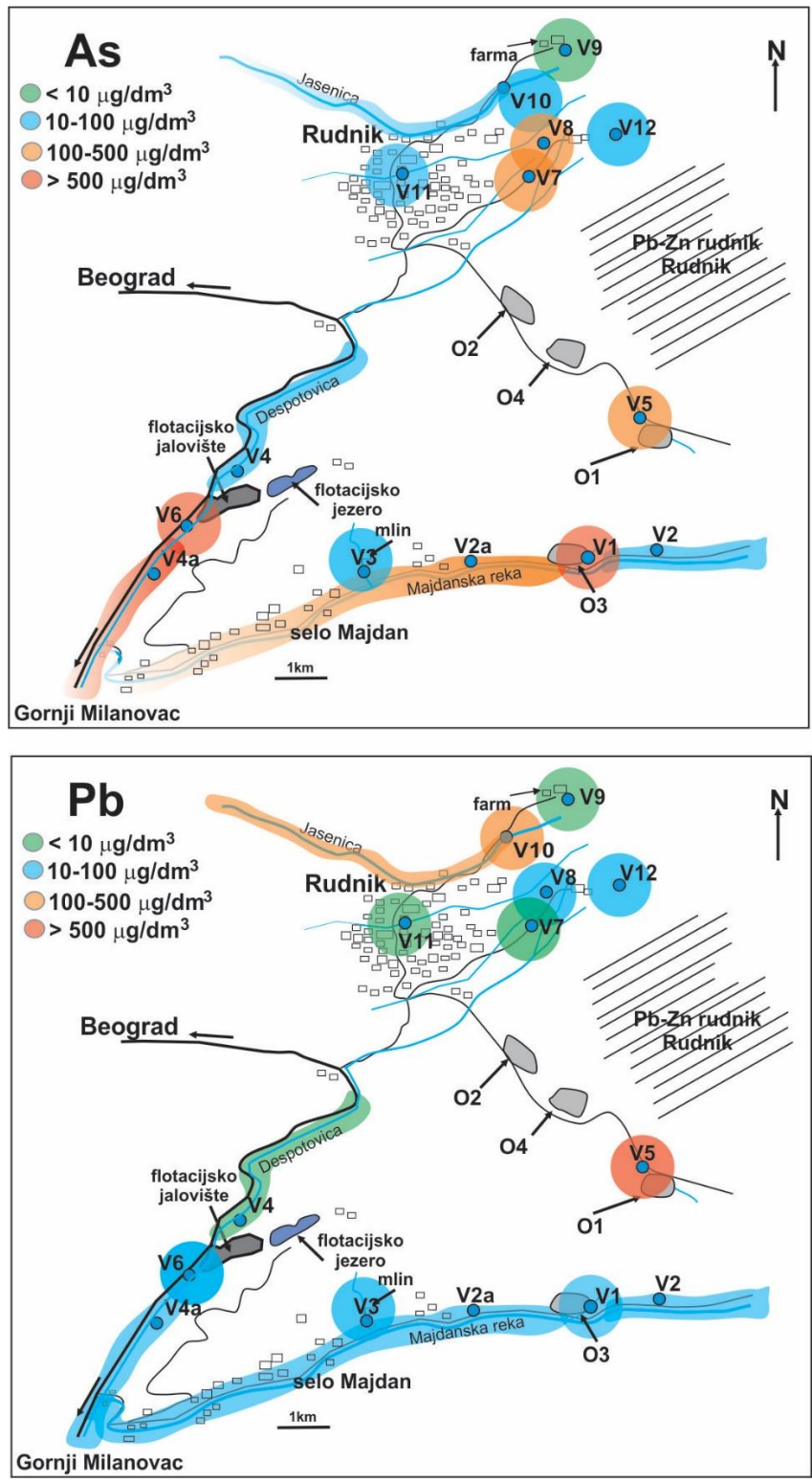
Slika 5.10. Sadržaj mikroelemenata u analiziranim otpadnim vodama (uzorci V1, V5 i V6) normalizovan na maksimalno dozvoljene koncentracije u vodi za navodnjavanje – MDKn (Službeni glasnik RS, br. 23/94) - Zdravković et al., 2017.

Najviša koncentracija arsena ($\approx 2600 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), očekivano, izmerena je u uzorku otpadne flotacijske vode (uzorak V6). Voda protiče kroz dva kolektora, a zatim otiče kroz cev direktno u reku Despotovicu (slika 5.11). Upravo je ovo razlog što su u uzorku reke V4a, nizvodno od ovog mesta, izmerene veoma visoke koncentracije arsena ($\approx 510 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), odnosno deset puta više u odnosu na dozvoljenu koncentraciju prema mogućoj nameni (navodnjavanje, zalivanje) - Zdravković et al., 2017.



Slika 5.11. Voda flotacijskog jezera otiče u reku Despotovicu.

Pojednostavljena šema sadržaja arsena i olova u ispitivanim vodama prikazana je na slici 5.12. Zagađenost arsenom može se jasno uočiti posebno na mestima sa direktnim uticajem otpadnih voda i pristupačnosti pomenutih rastvorljivih Fe-sulfoarsenata. S druge strane, slaba rastvorljivost sekundarnih faza koje su nosioci olova značajno je uticala da sadržaji ovog elementa u analiziranim vodama budu značajno niži u odnosu na arsen (slika 5.12) o čemu je diskutovano u narednom potpoglavlju.



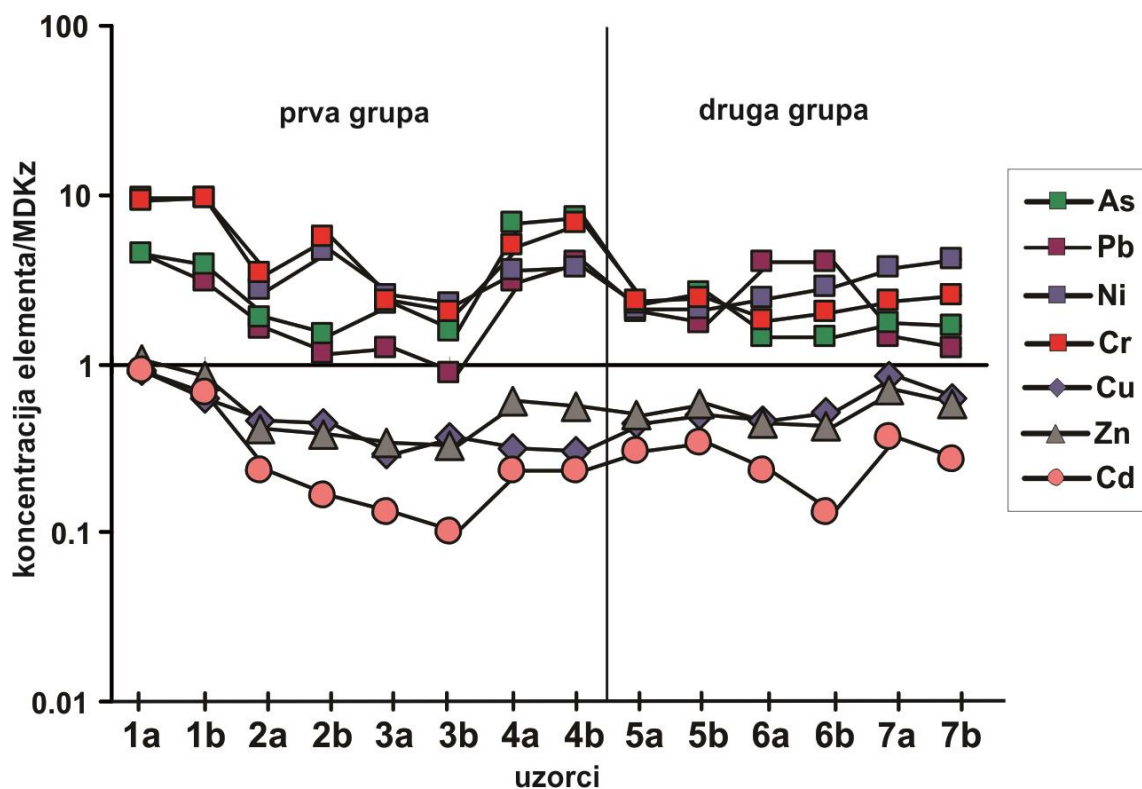
Slika 5.12. Pojednostavljeni šematski prikaz distribucije (koncentracije) arsena i olova u analiziranim vodama oblasti Rudnika, brojevi na skici odnose se na brojeve uzoraka.

5.2.1.1 Uloga recentnih sekundarnih minerala na stanje zagađenosti

Uticaj recentnih sekundarnih minerala na stanje zagađenosti životne sredine može se najbolje uočiti poređenjem hemijskog sastava uzorka otpadne vode (uzorak V1) i uzorka vode nizvodno od odlagališta (uzorak V2a – Majdanska reka). Treba naglasiti da uzorak V1 predstavlja plitku podzemnu i meteorsku vodu koja se sliva preko otpadnog materijala sa odlagališta O3 i zadržava na zaravnima, a jedan deo vode se uliva u Majdansku reku. Hemijski sastav ove otpadne vode (V1) pokazuje niže koncentracije olova i bakra, a značajno visoke koncentracije arsena i cinka (tabela 4.8). Naime, sekundarne recentne faze koje su formirane na uzorcima napuštenog odlagališta O3 su: beaverit, brošantit, amorfni ili slabo iskristalisali Fe-sulfoarsenati i gips. Beaverit je relativno slabo rastvoran u širokom opsegu atmosferskih uslova i može biti efikasan u kontroli mobilnosti Pb i Cu (Alpers et al., 1989). Brošantit takođe pripada relativno nerastvornim sulfatima (Carbone et al., 2013) tako da ova faza, pored beaverita, može biti odgovorna za relativno niske koncentracije Cu u otpadnoj vodi vezanoj za jalovište O3. S druge strane, Fe-sulfoarsenati su najverovatnije odgovorni za visoke koncentracije arsena. Veoma je malo podataka o rastvorljivosti Fe-sulfoarsenata, nasuprot brojnim informacijama o rastvorljivosti Fe-arsenata i njihovom uticaju na mobilnost arsena (Drahota & Filippi, 2009). U zavisnosti od stepena iskristalisanosti Fe-arsenati pokazuju različit stepen rastvorljivosti u kiselim sredinama. Tako, na primer, prirodni ili sintetički kristalni skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je 100 puta manje rastvorljiv u odnosu na amorfne Fe-arsenate. Takođe je uočeno da rastvorljivost opada sa povećanjem odnosa Fe/As. Rastvorljivost je viša kada je ovaj odnos niži čak i u slabo kiselim sredinama ($\text{pH} = 5$) (Krause & Ettel, 1988, 1989). Na osnovu primenjenog testa rastvorljivosti uzoraka koji sadrže Fe-sulfoarsenate jasno je da je njihova rastvorljivost veoma slična rastvorljivosti koju pokazuju Fe-arsenati. Laboratorijski test rastvorljivosti je pokazao da su amorfni i slabo iskristalisali Fe-sulfoarsenati koji se javljaju u uzorcima sa odlagališta O3 veoma lako rastvorni u slabo kiseljoj sredini ($\text{pH} = 6,2$), odnosno u sličnim uslovima koji se javljaju u prirodnoj sredini. Navedene činjenice ukazuju da su pored izluživanja arsena tokom raspadanja arsenopirita i drugih sulfida koji su njegovi nosioci u mikrokoličinama za visoke sadržaje arsena u ovom području odgovorni i lako rastvorni Fe-sulfoarsenati, jer su ove recentne sekundarne faze samo privremeni rezervoari arsena - Zdravković et al., 2017.

5.2.2 Karakteristike analiziranih zemljišta oblasti Rudnika

Hemijskim analizama uzoraka zemljišta rudničke oblasti utvrđeno je da sva ispitivana zemljišta sadrže neke od potencijalno toksičnih elemenata u koncentracijama većim od maksimalno dozvoljenih koncentracija za date elemente u zemljištima. Prema Pravilniku o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu (Službeni glasnik RS, br. 23/94), nikl, arsen i hrom se javljaju u koncentracijama iznad dozvoljenih u svim ispitivanim uzorcima, dok je koncentracija olova povišena u svim uzorcima osim u uzorku Z3b (slika 5.13). Naime, sadržaji arsena, nikla, olova i hroma u svim ispitivanim zemljištima su izrazito visoki, odnosno značajno premašuju njihove maksimalno dozvoljene koncentracije u zemljištima (As – 25 ppm, Ni – 50 ppm, Pb - 100 ppm, Cr – 100 ppm). Sadržaji arsena su od četiri do osam puta viši od dozvoljenih koncentracija, sadržaji nikla do osam puta, sadržaji hroma do deset puta i olova do pet puta viši od maksimalno dozvoljenih vrednosti – tabele 4.6 i 4.7 – **bold**. Sadržaji ostalih potencijalno toksičnih elemenata - kadmijuma, cinka i bakra su u opsegu maksimalno dozvoljenih koncentracija u zemljištima. Zagađenje ispitivanih zemljišta prve (uzorci sa lokacija 1, 2, 3 i 4) i druge grupe (uzorci sa lokacija 5, 6 i 7) arsenom, olovom, niklom i hromom se jasno može uočiti na dijagramu sadržaja ovih potencijalno toksičnih elemenata normiranih na njihove pojedinačne maksimalno dozvoljene vrednosti u zemljištima - slika 5.13.



Slika 5.13. Koncentracije potencijalno toksičnih elemenata u ispitivanim zemljištima u odnosu na njihove maksimalno dozvoljene koncentracije – MDKz (Službeni glasnik RS, br. 23/94).

S obzirom da je zagađenje prisutno i u zemljištima i vodama koja su prostorno vezana za odlagališta i u zemljištima i vodama koja su udaljena od njih, jasno je da zagađenje u ovoj oblasti ne potiče samo iz jednog izvora. U narednom tekstu biće pojedinačno diskutovana dva osnovna izvora zagađenja koja su direktno odgovorna za trenutno stanje zagađenosti ispitivane oblasti.

5.2.3 Prvi izvor zagađenja životne sredine u neposrednoj okolini odlagališta

Prvi izvor zagađenja životne sredine u ovoj oblasti je očekivan i odnosi se na raspadanje sulfida u otpadnom materijalu na odlagalištima. Povišeni sadržaji arsena i olova u uzorcima zemljišta iz neposredne okoline ispitivanih odlagališta nisu neočekivani i kao i u slučaju okolnih voda uglavnom su rezultat raspadanja galenita i arsenopirita u materijalu sa odlagališta. Međutim, kada se govori o izvorima toksičnih elemenata u ovoj, kao i drugim oblastima sa sličnim odlagalištima, potrebno je detaljnije razmotriti pre svega sadržaje toksičnih elemenata u svim prisutnim sulfidima. Zbog toga je u narednom odeljku diskutovan uticaj sadržaja toksičnih elemenata u sulfidima iz materijala sa ispitivanih odlagališta na ukupne sadržaje „oslobođenih“ elemenata.

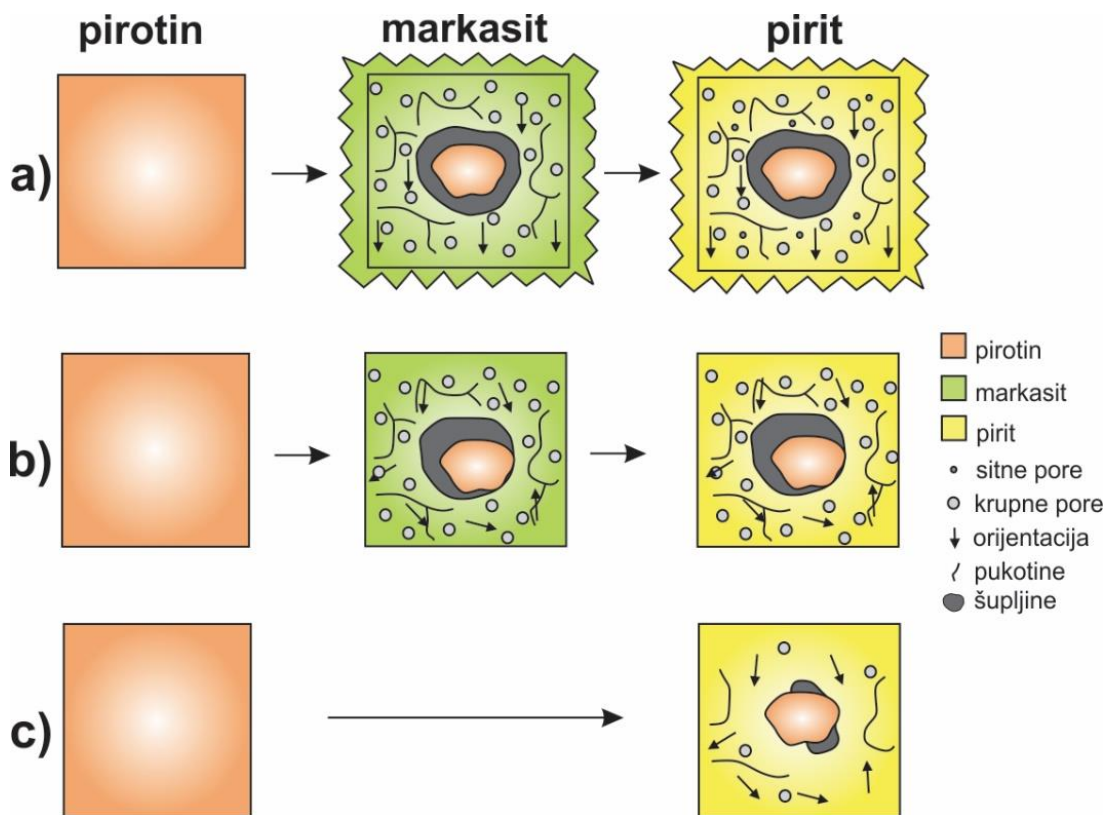
5.2.3.1. Uloga mikrokoličina toksičnih elemenata u sulfidima na zagađenje

Kako su u otpadnom materijalu sa odlagališta O2 osim galenita dominantno prisutne sekundarne faze iz oksidacione zone ležišta, a u otpadnom materijalu sa odlagališta O4 nema primarnih sulfida, uloga mikrokoličina toksičnih elemenata diskutovana je samo za sulfide prisutne u otpadnom materijalu sa aktivnog odlagališta O1 i napuštenog odlagališta O3.

Prema LA-ICP-MS analizama sulfida iz aktivnog odlagališta O1 i napuštenog odlagališta O3 nosioci toksičnih elemenata, ne računajući galenit i arsenopirit, su: pirotin iz otpadnog materijala sa odlagališta O1, kao i sfalerit i pirit iz otpadnog materijala sa odlagališta O3. Naime, prema

prikazanim rezultatima pirotin u materijalu sa odlagališta O1 je jedan od mogućih izvora potencijalno toksičnog nikla. Visoki sadržaj nikla u svim ovim analiziranim pirotinima (620-720 ppm, tabela 4.1) nije neobičan i najverovatnije je rezultat supstitucije Fe-Ni. Kao direktna posledica njegovog raspadanja su upravo i najviše koncentracije nikla u zemljištu koje je najbliže ispitivanom odlagalištu (oko 420 ppm, uzorci Z1a i Z1b, tabela 4.6). Analize sadržaja mikroelemenata istih pirotina pokazuju i značajna variranja u sadržaju arsena (od 4 ppm do oko maksimalnih 660 ppm - tabela 4.1). Glavni razlog za ovo variranje nije prisustvo mikroinkluzija arsenopirita, već prisustvo pomenutih mikronskih žilica disulfida gvožđa – markasita, odnosno njegove transformacije. Pojava češljastih formi transformacije pirotina praktično je rezultat njegove nestehiometrije i karakterističnog NiAs tipa strukture (Thomas et al., 2001; Wang & Salveson, 2005). Zapravo, poznato je više „politipova“ ili superćelija od kojih su najpoznatije dve osnovne podgrupe: heksagonalni pirotini sa sastavom $Fe_{10}S_{11}$ i pločasti monoklinični pirotini sa sastavom oko Fe_7S_8 (Vaughan & Craig, 1978). Upravo ova nestehiometrija doprinosi nestabilnosti pirotina tako da je on u mnogim rudnim nalazištima, delimično ili potpuno zamenjen markasitom ili piritom (npr. Einaudi, 1971; Fleet, 1978; Ramdohr, 1980; Murowchick 1992).

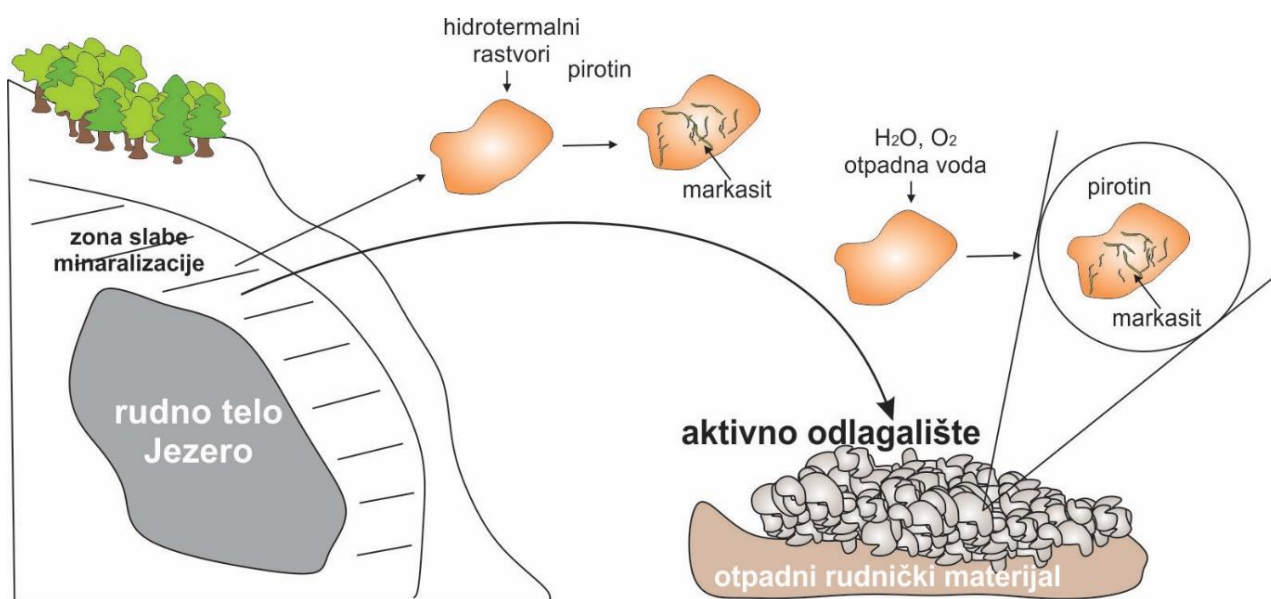
Pirotin se može transformisati u pirit direktno ili posredno preko markasita (Murowchick 1992 – slika 5.14). Ukoliko transformacija ide preko markasita, on zamenjuje pirotin pojavljivanjem ili u tri preferentne orijentacije, kada se održava heksagonalna simetrija strukturnog NiAs-podtipa roditeljskog pirotina (Fleet 1978), ili u vidu slučajnih orijentacija (Murowchick 1992; Murciego et al., 2019). Transformacija ispitivanih pirotina nije u pravcu direktne transformacije u pirit, jer je mikroskopskom opservacijom, odnosno na osnovu anizotropije mikronskih žilica utvrđeno prisustvo markasita. Da li se radi o preferentnoj ili slučajnoj orijentaciji novoformiranog markasita primenjenim metodama nije moguće utvrditi.



Slika 5.14. Šematski dijagram zamene pirotina sa FeS_2 fazama: a) pirotin zamenjuje preferentno orijentisani markasit, b) pirotin zamenjen markasitom slučajne orijentacije i c) pirotin zamenjen piritom, sa nespecifičnom orijentacijom (Qian et al., 2011, prilagođeno).

Do zamene pirofena piritom i/ili markasitom može doći u hidrotermalnim uslovima na temperaturama ispod 220 °C (Qian et al., 2011), ali i u površinskim (supergenim) uslovima u prisustvu obilja vode. Transformacija u supergenim uslovima je uglavnom vezana za formiranje markasita, a značajno ređe za formiranje pirita (Ramdohr, 1980; Thomas et al., 2001), jer je strukturna reorganizacija, koja je potrebna za transformaciju pirofena direktno u pirit značajno kompleksnija u odnosu na onu koja je neophodna za transformaciju pirofena u markasit (Fleet, 1978). S druge strane, markasit se može taložiti i direktno iz rastvora nakon rastvaranja pirofena na pH ispod 5 (Murowchick & Barnes 1986). U ovom slučaju proces transformacije praćen je gubitkom gvožđa, odnosno njegovim odlaskom u rastvor.

S obzirom da je pirofen transformisan samo do markasita moguće je da je do transformacije došlo u supergenim uslovima. Ova činjenica nameće pitanje: da li su migracija As iz osnove pirofena ka transformisanom delu i sadržaj ovog elementa u površinskim vodama dovoljni za ovako velike razlike u njegovoj koncentraciji? Zbog toga ne treba isključiti mogućnost transformacije pirofena u hidrotermalnom stadijumu, s obzirom da su hidrotermalni rastvori bogatiji arsenom u poređenju sa raspoloživom vodom na površini (slika 5.15). Na ovu mogućnost delimično ukazuje činjenica da je u nekim rudnim telima ove oblasti uočena transformacija pirofena u pirit, na primer, pirofeni rudnog tela Azna - Stojanović et al. 2018. Međutim, bez obzira na to pod kojim uslovima je došlo do zamene pirofena markasitom, njegovim daljim raspadanjem u površinskim uslovima doći će do dodatnog izluživanja arsena.



Slika 5.15. Šematski prikaz uslova za moguću transformaciju pirofena u markasit.

Ukoliko je do transformacije došlo u hidrotermalnim uslovima onda će ovaj transformisani pirofen izložen površinskim uslovima, odnosno raspadanjem predstavljati značajan dodatni izvor arsena. Ukoliko je do transformacije došlo u supergenim uslovima, ovaj pirofen nije dodatni (sekundarni) izvor arsena, s obzirom da do transformacije dolazi dejstvom voda bogatih arsenom. U tom slučaju on ima ulogu privremenog rezervoara arsena koji će se njegovim raspadanjem svakako izlužiti (vratiti) u životnu sredinu. Zapravo, može se reći da delimično transformisani pirofen u materijalu sa aktivnog odlagališta O1, bez obzira na uslove transformacije, svakako ima značajnu ulogu u ukupnom sadržaju arsena u okolnim vodama i zemljištima.

U materijalu sa odlagališta O3, osim arsenopirita i galenita koji su svakako izvori arsena i olova, kao mogući izvor toksičnog nikla izdvaja se pirit (78 – 114 ppm Ni, tabela 4.3) i sfalerit kao izvor kadmijuma (> 3600 ppm Cd, tabela 4.3). Sadržaj kadmijuma u sfaleritu je uobičajno visok

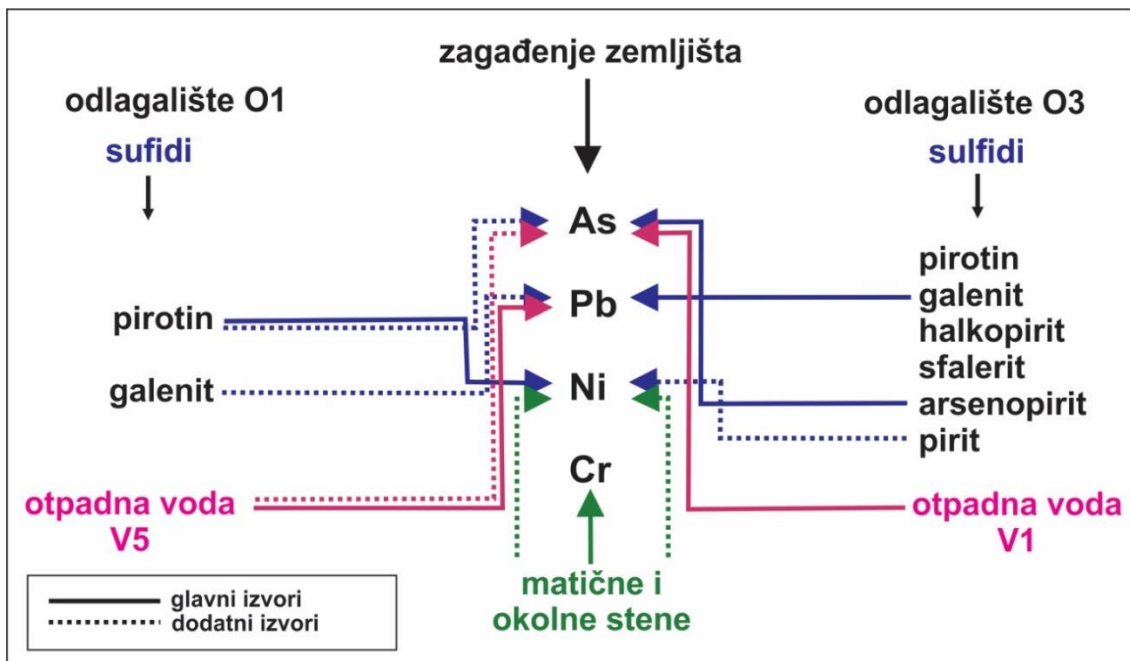
(Schwartz, 2000; Cook et al, 2009), ali je sfalerit na ovom odlagalištu prisutan u manjim količinama pa nema značajne implikacije na zagađenost okolnih zemljišta. Za razliku od pirotina u materijalu sa aktivnog odlagališta O1, sadržaji nikla i arsena u reliktima pirotina iz otpadnog materijala sa napuštenog odlagališta O3 su veoma niski (2-3 ppm Ni i 8-15 ppm As, tabela 4.3). Postoji više mogućih razloga za sasvim drugačiji sadržaj ovih toksičnih elemenata u odnosu na gore opisane pirotine. Prvo, materijal na ova dva odlagališta deponovan je iz različitih rudnih tela (O1 – rudno telo Jezero; O3 – rudno telo Srednji Šturac) pa nije neočekivano da se geohemijske karakteristike sulfida (u ovom slučaju pirotina) iz ovih rudnih tela razlikuju. Drugo, u pirotinima sa odlagališta O3 transformacija u markasit nije uočena. Treće, pirotini u materijalu sa aktivnog odlagališta O1 su značajno „svežiji“, jer je materijal bio kraće izložen atmosferskim uslovima, dok su pirotini u materijalu sa napuštenog odlagališta O3 prisutni u obliku relikata, odnosno njihovo raspadanje posle više od dvadeset godina izloženosti atmosferskim uslovima je očigledno. Samim tim, moguće je da je njihova početna geohemijska slika bar delimično izmenjena izluživanjem elemenata u toku raspadanja. Ovi pirotini trenutno nisu izvori potencijalno toksičnih elemenata.

5.2.3.2 Model zagađenja zemljišta u okolini odlagališta i prenosioci zagađivača

Model zagađenja u zemljištima neposredne okoline aktivnog odlagališta O1 i napuštenog odlagališta O3 koji je prikazan na slici 5.16 ukazuje na više mogućih uzročnika visokih sadržaja arsena, olova, nikla i hroma u njima.

Osim sulfida prisutnih u otpadnim materijalima aktivnog odlagališta O1 i napuštenog odlagališta O3, čije raspadanje predstavlja osnovni izvor zagađenja životne sredine, prikazani model zagađenja ovog dela oblasti Rudnika obuhvatio je i razmatranje uticaja matičnih i/ili okolnih stena, kao i uticaj otpadnih voda koje cure iz jama iznad odlagališta. Naime, osim meteorskih voda koje tokom raspadanja sulfida iz materijala sa odlagališta prenose toksične elemente u životnu sredinu, u ovom području prisutne su i otpadne vode koje cure iz jama iznad ispitivanih odlagališta. Otpadna voda V5 koja curi iznad aktivnog odlagališta O1 sadrži $\approx 120 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ As i $\approx 5000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ Pb, dok otpadna voda V1 koja curi iznad odlagališta O3 sadrži $\approx 630 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ As i $\approx 90 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ Pb.

Prikazani model zagađenja kod ovih zemljišta ukazuje da je glavni izvor arsena arsenopirit iz otpadnog materijala sa odlagališta O3, a kao dodatni izvori ovog toksičnog elementa izdvajaju se pirotin iz otpadnog materijala sa odlagališta O1 i otpadna voda koja curi iznad ovog odlagališta. Glavni izvor olova su: galenit koji se u značajnim količinama javlja u otpadnom materijalu sa odlagališta O3 i galenit koji se u podređenim količinama javlja u materijalu sa odlagališta O1, a dodatni izvor predstavlja otpadna voda koja curi iznad odlagališta O1. Glavni izvor nikla predstavlja pirotin iz otpadnog materijala sa odlagališta O1, a dodatni izvor ovog elementa može predstavljati pirit iz odlagališta O3. Povišene koncentracije hroma u ovim zemljištima (od 200 do oko 900 ppm – tabele 4.6 i 4.7) premašuju prosečne vrednosti hroma u zemljištima sveta (100-300 ppm - Aubert & Pinta, 1977), ali se ne mogu vezati za rudnu mineralizaciju na odlagalištima niti otpadne vode. Naime, sadržaji ovog elementa u analiziranim sulfidima su relativno niski (do 70 ppm – tabele 4.1 i 4.3) kao i u pomenutim otpadnim vodama (do $\approx 22 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Visoke koncentracije hroma u ispitivanim zemljištima zapravo ukazuju na dominantan uticaj sastava matične stene na kojima je formirano zemljište (Kabata Pendias & Pendias, 1984). Kao što je već navedeno matične stene Rudnika uglavnom su predstavljene kvarclatitima i kontaktno metamorfnim stenama koje su pritom delimično i hidrotermalno izmenjene pa se poreklo hroma može vezati za mineralne faze poput biotita i amfibola. S druge strane, sadržaj hroma i delimično nikla može biti vezan za raspadanje okolnih serpentinita, kao i breča koje sadrže odlomke serpentinita.



Slika 5.16. Glavni i dodatni izvori zagađenja životne sredine u okolini odlagališta O1 i O3.

Često se za zemljišta koja sadrže povećane količine navedenih elemenata konstatuje stepen zagađenosti (kontaminacije). Međutim, sve više se u tim slučajevima koristi samo izraz „sadržaj potencijalno toksičnih elemenata“, koji kao takav ne pruža informaciju o dostupnosti i potencijalnoj opasnosti istih elemenata po živi svet. Naime, ukupni sadržaj nekog toksičnog elementa u zemljištima koji se dobija ICP-MS analizama vezuje se za sve prisutne faze u kojima se taj element javlja. Zbog toga je neophodno identifikovati mineralne ili druge faze koje su nosioci ovih elemenata u zemljištima i razmotriti stepen njihove rastvorljivosti pri aktuelnim uslovima, a samim tim i mogućnost mobilizacije toksičnih elemenata iz prisutnih faza, odnosno mogućnost da postanu biodostupni.

Prema rezultatima neorganskog faznog sastava odabranih zemljišta u okolini odlagališta, toksični elementi (posebno arsen i olovo) izluženi iz gore navedenih izvora su uglavnom „vezani“ za Fe-oksidi/hidrokside. Osim „čistih“ hidroksida gvožđa u ovim uzorcima zemljišta javljaju se i agregati koji se sastoje od mešavine hidroksida i sulfata gvožđa (uzorak Z1a), kao i mešavine hidroksida i sulfata mangana i gvožđa (uzorak Z4a). Mapiranje ovih agregata pokazalo je da su oni takođe nosioci olova i arsena u povišenim koncentracijama (slike 4.23 i 4.24). Poznato je da su pored minerala iz grupe glina, Fe-oksidi/hidroksidi najznačajniji nosioci različitih teških metala i metaloida (Navrot & Singer, 1976; Bogdanović, 2007a, 2007b). Kako su prema podacima Ministarstva životne sredine i prostornog planiranja iz 2009. godine (Izveštaj o stanju zemljišta u Republici Srbiji) zemljišta Rudnika i okoline kisela do slabo kisela ($\text{pH} = 4,2 - 6,2$) formirani Fe-oksidi/hidroksidi su relativno stabilni. Međutim, u neposrednoj blizini aktivnih odlagališta kisela rudnička drenaža može periodično da utiče na snižavanje pH vrednosti zemljišta do ekstremno kiselih ($\text{pH} < 4$) kada ovi hidroksidi prestaju da budu rezervoari toksičnih elemenata, odnosno dolazi do njihovog rastvaranja. Osim toga, Ma et al., 2019 sugerišu da kod zemljišta kontaminiranih rudarskom aktivnošću Fe-oksidi/hidroksidi imaju snažan afinitet prema arsenskoj aktivnosti i transportu. Pritom, ovi autori ukazuju da aktivnu frakciju predstavljaju faze u kojima je arsen vezan za amorfnе lako rastvorne Fe-oksidi/hidrokside, dok je slabije aktivna frakcija predstavljena fazama u kojima je arsen vezan za kristalne Fe-oksidi/hidrokside. S druge strane, prema Murray et al., 2014 većina sulfata koji se obrazuju tokom kisele drenaže na odlagalištima Pb-Zn rudnika su iz jarozitske grupe. Ovi sulfati koji mogu biti nosioci arsena i olova se formiraju u sušnom delu godine, dok su u vlažnom periodu lako rastvorni. Zbog toga, prisutne neorganske faze Fe-oksida/hidroksida i Fe-

sulfata u analiziranim zemljištima zapravo predstavljaju samo privremene rezervoare arsena i olova koji u toku njihovog rastvaranja postaju mobilni.

5.2.4. Drugi izvor zagađenja životne sredine u oblasti Rudnika

Već je naglašeno da ne postoje bitne razlike u sadržaju potencijalno toksičnih elemenata u ispitivanim zemljištima obe grupe, tj. sadržaji As, Ni, Cr i Pb u svim ispitivanim uzorcima zemljišta su iznad maksimalno dozvoljenih vrednosti (slika 5.13). S obzirom da su zemljišta druge grupe značajno udaljena i uzorkovana sa lokacija više nadmorske visine u odnosu na odlagališta i samo ležište, izvor njihovog zagađenja nije materijal sa odlagališta. Neočekivano zagađenje olovom i arsenom prisutno je takođe i u uzorcima ispitivanih voda iz ozidanih česmi iz istog dela oblasti Rudnika. Mogući uticaj srednjovekovne šljake na zagađenje reke Jasenice u ovom delu oblasti Rudnika već je sugerisan u prvom delu diskusije (poglavlje 5.2.1). Rezultati ispitivanja uzoraka šljake diskutovani u narednom tekstu detaljno objašnjavaju njenu ulogu u zagađenju životne sredine ovog dela oblasti Rudnika.

5.2.4.1. Uloga srednjovekovne šljake u zagađenju šire oblasti Rudnika

Intenzivna proizvodnja metala u mnogim značajnim srednjovekovnim rudarskim centrima u Evropi (kakva je bila i oblast Rudnika) ostavila je iza sebe velike količine deponija šljake (Vuković, 1992; Gee et al., 1997; Navarro et al., 2008; Kierczak et al., 2013) koje su uglavnom odlagane bez ikakvih mera kontrole životne sredine. Istraživanja su pokazala da su šljake uglavnom obogaćene potencijalno toksičnim elementima i da kao reaktivne u atmosferskim uslovima, predstavljaju sekundarni izvor zagađenja zemljišta, voda i sedimenata (Piatak et al., 2004; Ganne et al., 2006; Navarro et al., 2008; Ettler et al., 2009; Lottermoser, 2010; Piatak et al., 2015; Sobanska et al., 2016; Horák & Hejzman, 2016).

Devedesetih godina prošlog veka srednjovekovna šljaka oblasti Rudnika je korišćena za nasipanje lokalnih puteva u dolini reke Jasenice (Vuković, 1992) pa se, osim na šljačištima, njeno prisustvo značajno proširilo. Nažalost, iako ova šljaka zbog svoje čvrstoće može biti korisna na lokalnim, neasfaltiranim putevima, nije ostala inertna u prisustvu vode i kiseonika. Višegodišnjom izloženosti varijabilnim atmosferskim uslovima sredine ova šljaka je doprinela sporom, ali konstantnom izluživanju toksičnih elemenata koji se u visokim procentima javljaju u ovom materijalu. Tako na primer, prema Vuković (1986) u nasutim šljakama okoline reke Jasenice sadržaj olova je oko 6 tež.%. Raspadanje prisutnih legura metala i metaloida i drugih faza identifikovanih u ispitivanim šljakama (slike 4.26a-h) doprinosi da se većina njihovih glavnih konstituenta, posebno olova i arsena, javlja u povišenim količinama u analiziranim zemljištima druge grupe. Osim toga, za izrazito zagađenje arsenom i olovom uzoraka voda iz ozidanih česmi, kaptiranih u istom delu oblasti Rudnika, jedan od mogućih izvora zagađenja ovim toksičnim elementima takođe se može smatrati prisustvo delimično raspadnute srednjovekovne šljake rasute po lokalnim putevima. Do kontaminacije kaptirane vode najverovatnije dolazi obogaćivanjem meteorske vode toksičnim elementima tokom njenog spiranja preko raspadnute šljake. Ova meteorska voda ceđenjem dospeva do pozemnih voda i tako doprinosi njenoj kontaminaciji. Međutim, treba napomenuti da podzemne vode mogu imati i druge izvore kontaminacije toksičnim elementima. U slučaju ove oblasti, postoji velika verovatnoća prolaska podzemne vode kroz rasutu rudnu mineralizaciju.

Činjenica da se u uzorku zemljišta ove oblasti (uzorak Z6a) osim amorfnih i kristalnih gvožđevitih hidroksida bogatih Pb, As, Zn i Cu javljaju i sekundarne faze raspadanja šljake (Pb-Cu sulfati), kao i zrna same šljake (slike 4.22e, f), ukazuju na njenu primarnu ulogu u zagađenju ovog dela oblasti Rudnika. U narednom odeljku prikazan je model raspadanja šljake kao izvor zagađenja toksičnim elementima.

5.2.4.2. Model zagađenja - raspadanje šljake

Veliki broj različitih legura metala i metaloida (Pb, Cu, Sb, Ni i As) i/ili faza koje odgovaraju sastavu sulfida i sulfata olova i bakra prisutan je u uzorcima ispitivane šljake. Eksperimentalna izluživanja na šljakama istog tipa (produkti topljenja Pb-Zn rude), su pokazala da su silikatno staklo i sulfidne metalne kapljice pri različitim pH vrednostima sredine veoma nestabilne, odnosno da su u umerenim uslovima sredine ove faze najnestabilnije (Ettler et al., 2002).

Raspadanje šljake možemo posmatrati kroz više segmenata. Prvi segment raspadanja vezan je za prisustvo mikropukotina koje se javljaju u i oko pomenutih faza (slike 4.25b i 4.26d, g). Naime, prema Sobanska et al., 2016 procesi raspadanja potpomognuti su prisustvom mikronskih pukotina u šljaci, naročito do i oko „kapljica“, čime je omogućen lakši prodor vode i kiseonika. Prodorom vode i kiseonika početno raspadanje se nastavlja, a prezasićenjem izloženih elemenata dolazi i do formiranja sekundarnih faza (slika 5.17). Tako se kod pojedinih uzoraka ispitivanih šljaka javljaju sekundarne faze - brošantit, linarit i beaverit (slike 4.27 i 4.28). Ove faze zbog svoje slabe rastvorljivosti značajno sprečavaju izluživanje olova i bakra u životnu sredinu. Međutim, slabim rastvaranjem prisutnih sekundarnih faza izluživanje olova i bakra, kao i drugih potencijalno toksičnih elemenata u životnu sredinu nije obustavljeno. Naime, do inicijalnog raspadanja šljake i izluživanja toksičnih elemenata dolazi u uslovima obilja vode (u reci i/ili u kišnim periodima), dok su identifikovane sekundarne faze uglavnom formirane u sušnim periodima. Izluživanje se nastavlja za vreme formiranja sekundarnih faza kada ostatak nevezanih katjona metala (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sb^{3+}) i anjona metaloida (AsO_4^{3-}) odlazi u životnu sredinu, ali i nakon formiranja recentnih sekundarnih faza, daljim raspadanjem šljake (slika 5.17).

Treba naglasiti da osim Fe-oksida/hidroksida koji sadrže povišene koncentracije arsena, druge arsenske sekundarne faze na uzorcima šljake, a koje bi bar delimično i/ili povremeno sprečile izluživanje ovog elementa, nažalost nisu identifikovane. To je najverovatnije jedan od razloga što se pored prisustva odlomaka šljake (uočeni u uzorku Z6a) u uzorcima zemljišta javljaju visoke koncentracije arsena.



Slika 5.17. Šematski prikaz raspadanja šljake i izluživanja toksičnih elemenata.

Kao i kod zemljišta prve grupe i u ovim zemljištima povišeni sadržaji hroma mogu se vezati za raspadanje matične stene i uticaj okolnih serpentinita, jer faze koje sadrže hrom u povišenim količinama nisu identifikovane u uzorcima ispitivane šljake.

5.3 Mogućnosti remedijacije arsenom zagađenih zemljišta, odlagališta i voda

Rezultati ove doktorske disertacije ukazuju da je kontaminacija arsenom i drugim potencijalno toksičnim elementima pod uticajem otpadnog rudničkog materijala u ispitivanom području očigledna. Iako se među osnovnim ciljevima ove doktorske disertacije nisu našle mogućnosti remedijacije, zbog stanja u ispitivanoj oblasti neophodno je na njih barem jasno ukazati.

Među brojnim tehnološkim postupcima koji se koriste za remedijaciju kontaminiranih zemljišta i voda kao i za smanjenje mobilnosti potencijalno toksičnih elemenata, ne postoji univerzalni postupak. Definisajući postupka kojim se postižu najbolji rezultati u datim uslovima i za datu oblast prethodi niz opsežnih fizičko-hemijskih i bioloških ispitivanja zemljišta (Rajić, 2010).

Prema Jang i dr. (Jang et al., 2005) najpovoljnija tehnologija „pranja“ kod veoma zagađenih zemljišta arsenom, postignuta je upotrebom alkalnih sredstava kao ekstrakata (alkalno pranje), a koja se pokazala kao sigurna i ekonomična metoda naročito kod velikih područja kontaminiranih arsenom kakva je i rudnička oblast. Natrijum hidroksid ima veću i bržu efikasnost ekstrakcije arsena u odnosu na kisele ekstrakte (organske ili neorganske kiseline), kako kod zemljišta tako i kod odlagališta. Ovo je posledica reakcije zamene liganda hidroksilnim jonima sa arsenkim anjonima i visokih pH vrednosti koje mogu da spreče ponovnu adsorpciju arsena (Jang et al., 2005).

S druge strane, dodavanjem cementa, peska, pepela i/ili $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u mulj kisele rudničke drenaže takođe dolazi do formiranja novih faza (uglavnom Ca-As faza) koje sprečavaju mobilizaciju arsena (Yun et al., 2018). Međutim, rezultati ispitivanja mobilnosti arsena u slučaju formiranja Ca-As faza su kontradiktorni. Hartley et al. (2004) navode da prisustvo kalcijuma smanjuje izlučivanje arsena u zemljištu kroz moguće formiranje As-Ca kompleksa i da se u uslovima visoke oksidacije i umerene pH vrednosti mogu formirati kalcijum-hidrogen arsenat (mineral vejlajit (eng. *weilite* - CaHAsO_4)) i kalcijum arsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$) (Porter et al., 2004). Bothe & Brown (1999) takođe sugerišu da se dodavanjem kreča smanjuje mobilnost u suspenzijama usled niske rastvorljivosti Ca-As faza, na primer $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3 \cdot \text{OH}$ (Yun et al., 2018). S druge strane, prema Wenzel et al. (2001), kalcijum ima zanemarljiv uticaj na vezivanje arsena, čak i na krečnjačkim zemljištima, a neki istraživači čak smatraju da je sadržaj kalcijuma u zemljištu zagađenim arsenom nepoželjan, jer se povećava mogućnost pokretljivosti As kod viših opsega pH (na primer Mench et al., 2003).

Istraživanja sprovedena u cilju remedijacije arsenom kontaminiranih voda uglavnom su bazirana na primenu različitih materijala za adsorpciju arsena kao efikasnu i ekonomičnu metodu (Cui et al., 2010; Mohan & Pittman, 2007). Od sredstava za imobilizaciju arsena tako se mogu koristiti multivalentno gvožđe ili sulfati gvožđa (Kim et al., 2003; Komarek et al., 2013; Kumpiene et al., 2012). Međutim, veće doze multivalentnog gvožđa (> 5 tež.%) nisu preporučljive, jer one mogu loše da utiču na strukturu zemljišta (promena poroznosti, kiselosti, rastvorljivosti u vodi) i omogućće ponovno oslobađanje imobilisanog arsena - Mench et al., 1999). Ova problematika zahteva razvijanje novih ekološki i ekonomski prihvatljivih proizvoda ili reciklažu, odnosno primenu gvoždevitih imobilizatora koji se javljaju kao industrijski nusproizvodi ili otpadni materijali (Bailey et al., 1999; Yang et al., 2009). Pored toga, postoji rizik rekontaminacije zemljišta arsenom eventualnim povećanjem nivoa podzemnih voda. Da bi se sprečila ponovna kontaminacija, potrebno je uključiti blokirajući adsorbent kao filtrirajuću barijeru, koji može blokirati migraciju kontaminanata iz kontaminiranih slojeva tla. Adsorbenti se sintetišu iz različitih materijala kao što su hitin ostriga, lignin, gline, leteći pepeo i pesak sa značajnim prisustvom gvožđe-oksida (Bailey et al., 1999; Gupta et al., 2005; Ko et al., 2013). Konkretno, različiti peskovi sa visokim sadržajem oksida gvožđa su primenjeni kao efikasni adsorbenti za uklanjanje arsena (Gupta et al., 2005; Hsu et al., 2008; Rahman et al., 2013; Yang et al., 2015).

Upravo ovako velike mogućnosti različitih postupaka remedijacije zahtevaju da se u potpunosti determinišu prisutne faze koje su nosioci arsena i drugih toksičnih elemenata u zemljištu i/ili na odlagalištu i da se ispituju njihove reakcije u odnosu na različite remedijacijske tretmane pre nego što se sam tretman primeni.

6. Zaključak

Rezultati dobijeni proučavanjem recentnih sekundarnih mineralnih faza različitim metodama identifikacije i razmatranje mehanizama njihovog formiranja na osnovu stepena alterisanosti primarnih sulfida i vremena izloženosti na aktivnim i napuštenim odlagalištima ukazuju da:

- Mehanizam formiranja recentnih sekundarnih faza obuhvata dva osnovna stadijuma: inicijalni i napredni.
- Inicijalni stadijum predstavlja ubrzano raspadanje dominantnog pirotina u prisustvu obilja kiseonika i vode i značajnu produkciju Fe^{3+} jona; kod uzoraka sa aktivnih odlagališta inicijalni stadijum se odvija stalno zbog prinosa svežeg otpadnog materijala koji sadrži pirotin, dok kod uzoraka sa napuštenih odlagališta inicijalni stadijum traje sve dok se sav izloženi pirotin ne raspadne.
- Napredni stadijum se generalno može podeliti u dve podfaze. Prva podfaza predstavlja raspadanje ostalih prisutnih sulfida (galenita, sfalerita, arsenopirita i halkopirita), dok se druga podfaza odnosi na prezasićenje različitim jonima metala i formiranje recentnih sekundarnih faza; kod uzoraka sa aktivnih odlagališta napredni stadijum se samo delimično odvija, jer aktivna kiselina sredina produkovana stalnim raspadanjem pirotina doprinosi lakom rastvaranju manjih količina formiranih sekundarnih faza.
- Model formiranja recentnih sekundarnih faza koji predstavlja dva osnovna stadijuma ukazuje da:
 - a) Inicijalno raspadanje pirotina u uslovima niskih pH vrednosti (< 4) pogoduje formiranju Fe-sulfata, dok se u sredinama sa pH vrednostima višim od 4 formiraju Fe-oksihidroksidi (na primer: getit).
 - b) Oksidaciono rastvaranje pirotina doprinosi ubrzanoj produkciji značajne koncentracije feri jona koji, zajedno sa kiseonikom i vodom, učestvuju u bržem raspadanju drugih sulfida (napredni stadijum).
 - c) Formiranje svake recentne sekundarne faze u osnovi je kontrolisano hemijskim sastavom prisutnih primarnih sulfida, ali svakako i drugim faktorima (pH sredine, trajanjem izloženosti atmosferskim uslovima, površinom izloženosti primarnih sulfida i drugim).
 - d) Pirotin u asocijaciji sa galenitom relativno brzo, odnosno pri kratkotrajnom izlaganju površinskim uslovima (uzorci sa aktivnih odlagališta), dovodi do formiranja Fe-sulfata i anglezita, dok površinsko raspadanje pirotina u asocijaciji sa sfaleritom rezultira formiranjem Fe-sulfata (hidronijum jarozit), Zn-Fe sulfata (Zn-melanterit i Zn-kopiapit) i Zn-sulfata (bojleit).
 - e) Raspadanjem arsenopirita uglavnom nastaju Fe-sulfoarsenati i Fe-arsenati.
 - f) Bakarni sulfat - brošantit formira se na višim pH vrednostima sredine u uzorcima gde se pored pirotina javljaju veće količine halkopirita, dok je formiranje beaverita uslovljeno raspadanjem halkopirita i galenita.
- Mehanizam formiranja recentnih sekundarnih faza na odlagalištima polimetalnog ležišta Rudnik, može se primeniti i kod drugih sličnih polimetalnih odlagališta radi utvrđivanja stepena površinskog raspadanja i mogućih posledica na zagađenje okolnih zemljišta i voda.
- Formirani recentni sekundarni minerali na odlagalištima, kao nosioci potencijalno toksičnih elemenata, mogu se podeliti u dve grupe: Pb-Cu faze (beaverit, brošantit) i Zn-Fe-As faze (bojleit, Zn-melanterit, hidronijum jarozit i Fe-sulfoarsenati). Prvu grupu karakterišu

uglavnom teškorastvorne sulfatne faze koje delimično sprečavaju izluživanje olova i bakra u životnu sredinu, dok su faze druge grupe slabo do lako rastvorne zbog čega predstavljaju samo privremene rezervoare arsena, cinka i gvožđa.

Generalno, rezultati dobijeni ispitivanjem uzoraka vode i zemljišta pokazuju značajnu zagađenost ove oblasti, posebno arsenom i olovom.

- Zbog izrazito povećanih koncentracija arsena i olova u uzorcima vode iz ozidanih česama pored lokalnih puteva koje su van vodovodne mreže, ove vode **ne treba** koristiti za piće.
- Prema sadržaju arsena u ispitivanim uzorcima voda potoka i reka, vodotokovi ove oblasti se mogu smatrati zagađenim, a samim tim i **neupotrebljivim** za navodnjavanje zemljišta, odnosno zalivanje poljoprivrednih kultura.
- Povećane koncentracije arsena, olova i nikla u analiziranim zemljištima u neposrednoj okolini odlagališta su posledica raspadanja prisutnih sulfida u otpadnom materijalu sa odlagališta.
- Povišeni sadržaji olova i arsena u uzorcima zemljišta i vode (reka Jasenica) van glavnih rudarskih aktivnosti i samog ležišta su posledica raspadanja srednovekovne šljake koja je neadekvatno godinama korišćena za nasipanje lokalnih puteva;
- U ispitivanim uzorcima zemljišta kao glavni nosioci potencijalno toksičnih elemenata identifikovani su: amorfn ili iskristalisali Fe-oksidi/hidroksidi i Fe-sulfati koji u povišenim koncentracijama sadrže teške metale i metaloide poput Pb, Zn, As i drugih.
- Na povećane sadržaje potencijalno toksičnih elemenata u zemljištima udaljenim od odlagališta značajan uticaj ima prisustvo sekundarnih faza (linarit, brošantit, beaverit) koje su formirane raspadanjem šljake, kao i prisustvo samih fragmenata šljake u ispitivanim uzorcima;
- Stanje zagađenosti analiziranog zemljišta se ne može u potpunosti definisati, s obzirom da je aktiviranje definisanih potencijalnih zagađivača (primarni sulfidi, šljaka, Fe-oksidi/hidroksidi) uslovljeno i faktorima koji nisu bili cilj doktorske disertacije (pH i temperatura zemljišta);
- Kako mobilnost potencijalno toksičnih elemenata i njihova direktna apsorpcija od strane biljnog sveta zavisi od: rastvorljivosti prisutne faze, prisustva kiseonika i vode, pH sredine, temperature, oksidacionog stanja elementa koji se nalazi u rastvoru i drugih faktora za svako dalje istraživanje neophodan je multidisciplinarni pristup.

Na osnovu generalnih zaključaka, zagađenje životne sredine potencijalno toksičnim elementima, arsenom, olovom, niklom i hromom, okoline Pb-Zn ležišta Rudnik, može se objasniti kroz dva nezavisna izvora zagađenja.

- Prvi izvor zagađenja koji je prikazan u okviru jedinstvenog modela ne obuhvata samo raspadanje sulfida u otpadnom materijalu sa odlagališta, već i uticaj otpadnih voda, kao i uticaj matičnih stena i/ili okolnih stena. Ovim modelom ukazano je na uzročnike stanja zagađenosti pojedinačnim toksičnim elementima u zemljištima neposredne okoline odlagališta. Između ostalog model pokazuje da pored sulfida, koji su glavni nosioci potencijalno toksičnih elemenata (Pb - galenit, As - arsenopirit), do izluživanja toksičnih elemenata dolazi i raspadanjem sulfida koji ih nose u mikrokoličinama. Tako je na primer,

dominantni pirotin u otpadnom materijalu sa aktivnog odlagališta O1 glavni izvor nikla, a ukoliko je i delimično transformisan u markasit postaje mogući dodatni izvor arsena;

- Drugi izvor zagađenja predstavljen je modelom raspadanja srednjovekovne šljake koja je korišćena za nasipanje lokalnih puteva. Raspadanje ove šljake je glavni izvor visokog sadržaja potencijalno toksičnih elemenata u uzorcima zemljišta i voda koji su udaljeni od odlagališta i samog ležišta. Model pokazuje da nakon dužeg raspadanja različitih metalnih faza, uglavnom legura metala i metaloida (Pb, Cu, Sb, Ni i As) i izluživanja toksičnih elemenata dolazi do formiranja produkata raspadanja, odnosno sekundarnih minerala - linarita, brošantita i beaverita. Ove teško rastvorne faze delimično sprečavaju izluživanje olova i bakra. Međutim, do izluživanja ovih i drugih potencijalno toksičnih elemenata u životnu sredinu pored inicijalnog raspadanja dolazi i: a) tokom formiranja sekundarnih faza (ostatak „nevezanih“ katjona metala - Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sb^{3+} i anjona metaloida - na primer AsO_4^{3-}) i b) nakon formiranja sekundarnih faza, daljim raspadanjem šljake posebno u vlažnim i kišnim periodima.

Ishodi ove doktorske disertacije će doprineti boljem razumevanju površinskog raspadanja sličnog otpadnog materijala i mogu se potencijalno koristiti kao osnova u zaštiti životne sredine na ovom i drugim područjima sa aktivnim i starim rudarskim aktivnostima.

Istraživanja vezana za formiranje recentnih sekundarnih faza i njihovog uticaja na životnu sredinu treba nastaviti u cilju pronalazjenja najekonomičnije i najefikasnije metode remedijacije zemljišta i voda kontaminiranih arsenom i drugim toksičnim elementima. Zbog toga je osim mineraloške determinacije aktivnih i/ili potencijalnih faza zagađivača u zemljištima, sedimentima i prašini potrebno posebnu pažnju posvetiti eksperimentalnom proučavanju efekata koje različita sredstva za remedijaciju imaju na raspadnuti otpadni materijal i prisutne recentne sekundarne faze.

Literatura:

Ahonen, L., Tuovinen, O. H., (1994): *Solid-phase alteration and iron transformation in column bioleaching of a complex sulfide ore*. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series 550, American Chemical Society, Washington, DC, 79 – 89.

Alam, M. G. M., Tokunaga, S., Maekawa, T., (2001): *Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate*. *Chemosphere*, 43, 1035 – 1041.

Alijagić, J. (2013): *Application of Multivariate Statistical Methods and Artificial Neural Network for Separation Bedrock Background and Influence of Mining and Metallurgy Activities on Distribution of Chemical Elements in the Stavnja Valley (Bosnia and Herzegovina)*. Doctoral dissertation, University of Nova Gorica, Slovenia, 109.

Alpers, N. C., Nordstrom, D. K., Ball, W. J., (1989): *Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, USA*. *Sciences Géologiques, Bulletin, Strasbourg*, 42, 4, 281 – 298.

Arroyo, Y. R. R. and Siebe, C. (2007): *Weathering of sulphide minerals and trace element speciation in tailings of various ages in the Guanajuato mining district, Mexico*, *Catena*, 71, 497 – 506.

Agnieszka B., Tomasz C., Jerzy W. (2014): *Chemical properties and toxicity of soils contaminated by mining activity*. *Ecotoxicology*, 23, 1234 - 1244.

Aubert, H., Pinta, M., (1977): *Trace Elements in Soils*. Bd. 7 der Reihe Developments in Soil Science. Elsevier, Amsterdam, New York, 394.

Babić, D. (2003): *Mineralogija*, Cicero, Beograd, 432.

Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., Adrian, D. D., (1999): *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. *Water Research*, 33, 2469 – 2479.

Belzile, N., Goldsack, D., Maki, S., McDonald, A., (1997): *Acid mine drainage in the Sudbury area, Ontario*. In: Eyles, N. (Ed.), *Environmental Geology of Urban Areas*. Geological Association of Canada, St. John's, Canada, 223 – 226.

Belzile, N., Chen, Y., Cai, M., Li, Y. (2004): *A review on pyrrhotite oxidation*, *Journal of Geochemical Exploration* 84, 65 – 76.

Bhatti, T. M., Bigham, J. M., Carlson, L., Tuovinen, O. H. (1993): *Mineral products of pyrrhotite oxidation by Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 59, 6, 1984–1990.

Bierens de Haan, S. (1991): *A review of the rate of pyrite oxidation in aqueous systems at low temperature*. *Earth-Science Review*, 31, 1 – 10.

Bissen, M., Frimmel, F. H., (2003): *Arsenic - a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, Mobility*. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31, 9–18.

Bogdanović, D. (2007a): *Izvori zagađenja zemljišta hromom*. *Letopis naučnih radova Poljoprivrednog fakulteta. Univerzitet u Novom Sadu*, 31, 1, 29–35.

- Bogdanović, D. (2007b): *Izvori zagađenja zemljišta niklom*. Letopis naučnih radova Poljoprivrednog fakulteta, Univerzitet u Novom Sadu, 31, 1, 21–28.
- Borojević Šošarić, S., Cvetković, V., Neubauer, F., Palinkaš, L. A., Bernroider, M., Genser, J. (2012): *Oligocene shoshonitic rocks of the Rogozna Mts. (Central Balkan Peninsula): evidence of petrogenetic links to the formation of Pb-Zn-Ag ore deposits*. Lithos, 148, 176 - 195.
- Bothe, J. V., Brown, P. W., (1999): *Arsenic immobilization by calcium arsenate formation*. Environmental Science and Technology. 33, 3806–3811.
- Bowen H. J. M. (1979): *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, 333.
- Bril, H., Zainoun, K., Puziewicz, J., Courtin-Nomade, A., Vanaecker, M., Bollinger, J-C. (2008): *Secondary phases from alteration of a pile of zinc-smelting slag as indicators of environmental conditions: an example from Swietochlowice, Upper Silesia, Poland*. The Canadian Mineralogist, 46, 1235 – 1248.
- Brković, T., Radovanović, Z., Pavlović, Z., (1980): *Tumač za list Kragujevac L34-138, Osnovna Geološka karta SFRY 1:100000*. Savezni geološki zavod, Beograd, 60.
- Buckby, T., Black, S., Coleman, M.L., Hodson, M. E. (2003): *Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Rio Tinto, southwest Spain*, - Mineralogical Magazine, 67, 263 – 278.
- Carbone, C., Dinelli, E., Marescotti, P., Gasparotto, G., Lucchetti, G. (2013): *The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: indications from bulk leaching tests*, - Journal of Geochemical Exploration, 132, 188 – 200.
- Carbone, C., Di Benedetto, F., Marescotti, P., Martinelli, A., Sangregorio, C., Cipriani, C., Lucchetti, G., Romanelli, M. (2005): *Genetic evolution of nanocrystalline Fe oxide and oxyhydroxide assemblages from the Libiola mine (eastern Liguria, Italy): structural and microstructural investigations*. European Journal of Mineralogy, 17, 785 – 795.
- Carlson, L., Bigham, J. M., Schwertmann, U., Kyek, A., Wagner, F. (2002): *Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues*, - Environmental Science and Technology, 36, 1712 – 1719.
- Chan, B. K. C., Bouzalakos, S., Dudeney, A. W. L. (2008): *Integrated Waste and Water Management in Mining and Metallurgical industries*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18, 6, 1497-1505.
- Connors, K. A. (1990): *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, New York, VCH Publishers, 480.
- Consani, S., Carbone, C., Salviulo, G., Zorzi, F., Dinelli, E., Botter, R., Nodari, L., Badocco, D., Lucchetti, G. (2016): *Effect of temperature on the release and remobilization of ecotoxic elements in AMD colloidal precipitates: the example of the Libiola copper mine, Liguria, (Italy)*. Environmental Science and Pollution Research, 23, 13, 12900 – 12914.
- Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B., Melcher, F. (2009): *Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 4761 – 4791.

Cui, M., Jang, M., Cho, S. H., Khim, J., (2010): *Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of heavy metals on to a new adsorbent: coal mine drainage sludge*. Environmental Technology, 31, 1203 – 1211.

Cvetković, V., Knežević, V., Pecskey, Z. (2000a): *Tertiary igneous formations of the Dinarides, Vardar zone and adjacent regions: from recognition to petrogenetic implications*. In: *Geology and Metallogeny of the Dinarides and the Vardar zone*, Eds. Karamata S., Janković S. The Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, Collections and Monographs 1, Department of Natural, Mathematical and Technical Sciences, 1, 245 - 253.

Cvetković, V., Prelević, D., Pecskey, Z. (2000b): *Lamprophyric rocks of the Miocene Borač Eruptive Complex (Central Serbia, Yugoslavia)*. Acta Geologica Hungarica, 43/1, 25 - 41.

Cvetković, V., Poli, G., Prelević, D. (2001): *Eruptive history and low-pressure evolution of the Early Miocene Borač eruptive complex (Central Serbia)*. In: Downes, H., Vaselli, O., (eds.), *Tertiary magmatism in the Dinarides Balkan Peninsula*. Acta Vulcanologica, 13, 1/2, 127 - 143.

Cvetković, V., Prelević, D., Downes, H., Jovanović, M., Vaselli, O., Pecskey, Z. (2004): *Origin and geodynamic significance of Tertiary post-collisional basaltic magmatism in Serbia (central Balkan Peninsula)*. Lithos, 73, 3-4, 161 - 186.

Cvetković, V., Downes, H., Prelević, D., Lazarov, M., Resimić-Šarić, K. (2007): *Geodynamic significance of ultramafic xenoliths from Eastern Serbia: Relics of sub-arc oceanic mantle?* Journal of Geodynamics, 43, 504 - 527.

Cvetković, V., Šarić, K., Prelević, D., Genser, J., Neubauer, F, Höck, V., Von Quadt, A. (2013): *An anorogenic pulse in a typical orogenic setting: The geochemical and geochronological record in the East Serbian latest Cretaceous to Palaeocene alkaline rocks*. Lithos, 180 – 181, 181 – 199.

Cvetković, V., Šarić, K., Pecskey, Z., Gerdes, A. (2016): *The Rudnik Mts. Volcano-Intrusive Complex (central Serbia): an example of how magmatism controls metallogeny*. Geologia Croatica, 69, 1, 89 – 99.

Dangić, A., Dangić, J. (1996): *Sastav i tipovi jarozita u oksidacionoj zoni Pb-Zn ruda Srebrenice (SI Bosna)*, Geološki anali Balkanskog poluostrva, 60, 2, 241 – 251.

Dangić A., Dangić J. (2007): *Arsenic in soil environment in central Balkan Peninsula southeastern Europe: occurrence, geochemistry, and impacts*. Trace Metals and other Contaminants in the Environment, 9, 207 – 236.

Diehl, S. F., Hageman, P. L., Smith, K. S. (2006): *What's weathering? Mineralogy and field leach studies in mine waste, Leadville and Montezuma mining districts, Colorado*. In: Proceedings of the Seventh International Conference on Acid Rock Drainage. Reclamation, American Society of Mining and Geology, 507 – 527.

Dill, G. H. (2001): *The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: A review*, Earth-Science Review 53, 35 - 93

Dill, G. H. (2015): *Supergene alteration of ore deposits: from nature to humans*, - Elements, 11, 311 - 316.

- Dimitrijević M. D., Antonijević M. M., Dimitrijević V. Lj. (2002): *Oksidacija pirita – posledice i značaj*. Hemijska Industrija, 56 (7-8), 299 - 316.
- Drahota, P., Filippi, M. (2009): *Secondary arsenic minerals in the environment: A review*. Environment International, 35, 1243 - 1255.
- Einaudi, M. T., (1971): *The intermediate product of pyrrhotite alteration*. American Mineralogist, 56, 1297 - 1302.
- Elizalde-Gonzalez, M. P., Mattusch, J., Einicke, W. D., Wennrich, R., (2001): *Sorption on natural solids for arsenic removal*. Chemical Engineering Journal, 81, 187 - 195.
- Eppes, M. C., Harrison, J. B., (1999): *Spatial variability of soils developing on basalt flows in The Potrillo volcanic field, southern New Mexico: prelude to a chronosequence study*. Earth Surface Processes and Landforms 24, 1009 - 1024.
- Ettler, V., Johan, Z., Hradil, D., (2003): *Natural alteration products of sulphide mattes from primary lead smelting*. C. R. Geoscience 335, 1013 - 1020.
- Ettler, V., Johan, Z., Křibek, Šebek, O., Mihaljević, M. (2009): *Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia*, Applied Geochemistry, 24, 1 - 15.
- Ettler, V., Mihaljević, M., Piantone, P., Touray, J.C. (2002): *Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead-zinc metallurgical slags*. Bulletin de la Société géologique de France, 173, 161 - 169.
- Filipović, I., Marković, B., Pavlović, Z., Rodin, V., Marković, O. (1978): *Tumač za list Gornji Milanovac L34-137, Osnovna geološka karta SFRY 1:100000*. Savezni geološki zavod, Beograd, 65.
- Fleet, M. E., (1978): *The pyrrhotite-marcasite transformation*. Canadian Mineralogist, 16, 31 - 35.
- Frau, F., Marescotti, P. (2011): *Mineralogical and geochemical techniques to investigate the relationships between minerals and contaminants in supergenic environments: an update review*, Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen, 188, 1, 1 - 9.
- Ganne, P., Cappuyns, V., Vrvoort, A., Buvé, L., Swennen, R. (2006): *Leachability of heavy metals and arsenic from slags of metal extraction industry at Angleur (eastern Belgium)*. Science of the Total Environment 356, 69 - 85.
- Gee, C., Ramsey, M.H., Maskall, J., Thornton, I. (1997): *Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilisation of lead*, Journal of Geochemical Exploration, 58, 249 - 257.
- Gieré, R., Sidenko, N. V., Lazareva, E. V. (2003): *The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia)*. Applied Geochemistry, 18, 1347 - 1359.
- Gleisner, M. (2005): *Quantification of mineral weathering rates in sulfidic mine tailings under water-saturated conditions*. In: PhD thesis No 321. Department of Geology and Geochemistry, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden, 29.

- Gupta, V. K., Saini, V. K., Jain, N. (2005): *Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand*. Journal of Colloid and Interface Science. 288, 55 – 60.
- Gyamfi, E., Appiah-Adjei, E. K., Adjei, K. A. (2019): *Potential heavy metal pollution of soil and water resources from artisanal mining in Kokoteasua, Ghana*. Groundwater for Sustainable Development, 8, 450 – 456.
- Hammarstrom, J. M., Seal II, R. R., Meier, A. L., Kornfeld, J. M. (2005): *Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments*. Chemical Geology, 215, 407 – 431.
- Harris, D. L., Lottermoser, B. G., Duchesne, J. (2003): *Ephemeral acid mine drainage at the Montalbion silver mine, north Queensland*. Australian Journal of Earth Sciences, 50, 797 – 809.
- Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N. W. (2004): *Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests*. Environmental Pollution, 131, 495 – 504.
- Heinrich, C. A., Neubauer, F. (2002): *Cu-Au-Pb-Zn-Ag metallogeny of the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride geodynamic province*. Mineralium Deposita 37, 533-540.
- Holmes P. R., Fowler T. A., and Crundwell F. K. (1999): *The Mechanism of Bacterial Action in the Leaching of Pyrite by Thiobacillus ferrooxidans, An Electrochemical Study*, Journal of The Electrochemical Society, 146, 8, 2906 - 2912.
- Horák, J., Hejcman, M. (2016): *800 years of mining and smelting in Kutná Hora region (the Czech Republic) - spatial and multivariate meta-analysis of contamination studies*. Journal of Soils and Sediments, 16, 1584 - 1598.
- Hsu, J. C., Lin, C. J., Liao, C. H., Chen, S. T., (2008): *Removal of As(V) and As(III) by reclaimed iron-oxide coated sands*. Journal of Hazardous Materials, 153, 817 – 826.
- Inegbenebor, I. A., Thomas, H. J., Williams, A. P., (1989): *The chemical stability of mimetite and distribution coefficients for pyromorphite-mimetite solid-solutions*. Mineralogical Magazine, 53, 363 - 371.
- Izveštaj o stanju zemljišta u Republici Srbiji – Indikatorski prikaz, 2016 - 2017*. Republika Srbija, Ministarstvo zaštite životne sredine, Agencija za zaštitu životne sredine, 45.
- Jackson, B. P., Miller, W. P., (2000): *Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides*. Soil Science Society of America Journal 64, 1616 – 1622.
- Jambor, J. L., (1994): *Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products*. In: Blowes D.W. and Jambor J.L. Eds.: *The environmental geochemistry of sulfide mine wastes*. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, 59 - 102.
- Jambor, J. L., (1986): *Detailed mineralogical examination of alteration products in core WA-20 from Waite Amulet tailings*. Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET) Division Report MSL 86 - 137(IR). Dept. Energy Mines Resources, Canada.

- Jambor, J.L. (1999): *Nomenclature of the alunite supergroup*, *Canadian Mineralogist*, 37, 1323 - 1341.
- Jambor, J. L., Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., (2000): *Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation*. In: Alpers, C. N., Jambor, J. L., Nordstrom, D. K. (Eds.), *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40, 302 - 350.
- Jamieson, H. E., Robinson, C., Alpers, C. N., McCleskey, R. B., Nordstrom, D. K., Peterson, R. C. (2005): *Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California* *Geochemistry of Sulfate Minerals: A Tribute to Robert O. Rye.*, *Chemical Geology* 215, 387 - 405.
- Jang, M., Hwang, J. S., Choi, S. I., Park, J. K. (2005): *Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents*. *Chemosphere* 60, 344 - 354.
- Janković, S. (1966/67): *Metalogenetske provincije i epohe u Jugoslaviji*. Zbornik radova Rudarsko-geološkog fakulteta, Beograd, 9/10, 57–83.
- Janković, S. (1977): *Major Alpine Ore Deposits and Metallogenic Units in the Northeastern Mediterranean and Concept of Plate Tectonics*. In: Janković, S. (Ed.), *Metallogeny and Plate Tectonics in the Northeastern Mediterranean*. UNESCO Project No. 3, Faculty of Mining and Geology, 105 - 171.
- Janković, S. (1984): *Major metallogenic units and ore deposits in Yugoslavia*. In: Exp. Memoir of the Metallogenic Map of Europe, 1:2500000. UNESCO, Paris, 385 - 395.
- Janković, S. (1990): *Rudna ležišta Srbije*. Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, Srbija, 760.
- Janković, S. (1997): *The Carpatho-Balkanides and adjacent area: a sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt*. *Mineralium Deposita*, 32, 426 - 433.
- Janzen, M. P., (1996): *Role of Ferric Iron, Trace Metal Content, and Crystal Structure on Pyrrhotite Oxidation*. MSc thesis University of Waterloo, Canada, 175 pp.
- Janzen, M. P., Nicholson, R. V., Scharer, J. M., (2000): *Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1511 - 1522.
- Jelenković, R., Kostić, A., Životić, D., Ercegovac, M. (2008): *Mineral resources of Serbia*. *Geologica Carpathica*, 59, 4, 345 - 361.
- Jerz, J. K., Rimstidt, J. D. (2003): *Efflorescent iron sulfate minerals: paragenesis, relative stability and environmental impact*. *American Mineralogist*, 88, 1919 - 1932.
- Jiang , J-Q., Ashekuzzaman, S. M., Jiang, A., Sharifuzzaman, S. M., Chowdhury, S. R., (2013): *Arsenic Contaminated Groundwater and Its Treatment Options in Bangladesh*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 10, 18 - 46.

Johnston, R., Heijnen, H., (2001): *Safe Water Technology for Arsenic Removal*. In: *Technologies for Arsenic removal from Drinking Water*. Bangladesh University of Engineering and Technology, United Nations University, Dhaka, 1 – 21.

Jovanović, M., Downes, H., Vaselli, O., Cvetković, V., Prelević, D., Pecskey, Z. (2001): *Paleogene mafic alkaline volcanic rocks of East Serbia*. In: *Tertiary magmatism in the Dinarides Balkan Peninsula*. Eds.: Downes, H., Veselli, O., Acta Vulcanologica 13, 1/2, 159 – 173.

Jović, V (2000): *Površinsko raspadanje vulkanskih stena u Srbiji*. Savremena administracija, Beograd

Kabata-Pendias A., Pendias H. (1984): *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Inc., United States, 293.

Karamata, S., (2006): *The geodynamical framework of the Balkan Peninsula: its origin due to the approach, collision and compression of Gondwanian and Eurasian units*. In: *Tectonic Development of the Eastern Mediterranean Region*, Eds: Robertson A. H. F., Mountrakis, D. Geological Society Special Publications, 260, 155 - 178.

Kierczak, J., Potysz, A., Pietranik, A., Tyszka, R., Modelska, M., Néel, C., Ettler, V., Mihaljevič, M. (2013): *Environmental impact of the historical Cu smelting in the Rudawy Janowickie Mountains (south-western Poland)*. Journal of Geochemical Exploration, 124, 183 - 194.

Kim, J. Y., Davis, A. P., Kim, K. W., (2003): *Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron*. Environmental Science and Technology, 37, 189 - 195.

Ko, M. S., Kim, J. Y., Lee, J. S., Ko, J. I., Kim, K. W., (2013): *Arsenic immobilization in water and soil using acid mine drainage sludge*. Applied Geochemistry, 35, 1 - 6.

Komarek, M., Vanek, A., Ettler, V., (2013): *Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - a review*. Environmental Pollution, 172, 9 - 22.

Koroneos, A., Poli, G., Cvetković, V., Christofides, G., Krstić, D., Pecskey, Z. (2011): *Petrogenesis and tectonic inferences from the study of the Mt. Cer polution (West Serbia)*. Geological Magazine, Cambridge University Press, 148, 1, 89 – 111.

Krause, E., Ettel, V. A., (1988): *Sollubility and stabillity of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$: new data and further discussion*. American Mineralogist, 73, 850 - 854

Krause, E., Ettel, V. A., (1989): *Sollubilities and stabillities of ferric arsenate compounds*. Hydrometallurgy, 22, 311 - 337

Kumpiene, J., Fitts, J. P., Mench, M., (2012): *Arsenic fractionation in mine spoils 10 years after aided phytostabilization*. Environmental Pollution, 166, 82 – 88.

Langmuir, D., Mahoney, J. and Rowson, J. (2006): *Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 12, 2942 – 2956.

Lee, H., Kim, D., Kim, J., Ji, M. K., Han, Y. S., Park, Y.T., Yun, H. S., Choi, J., (2015): *As(III) and As(V) removal from the aqueous phase via adsorption onto acid mine drainage sludge (AMDS) alginate beads and goethite alginate beads*. Journal of Hazardous Materials, 292, 146 – 154.

Legiec, I. A., Griffin, L.P., Walling Jr., P. D., Breske, T. C., Angelo, M. S., Isaacson, R. S., Lanza, M. B., (1997): *DuPont soil washing technology program and treatment of arsenic contaminated soil*. Environmental Progress 16, 29 – 34.

Lehner S, Savage K, Ciobanu M, Cliffel D. E. (2007): *The effect of As, Co, and Ni impurities on pyrite oxidation kinetics: an electrochemical study of synthetic pyrite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, 10, 2491 - 2509.

Li, Z., Ma, Z., Van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., Huang, L. (2014): A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. Science of the Total Environment 468–469, 843–853.

Lottermoser, B. (2010): *Mine Wastes - Characterization. Treatment and Environmental Impacts*, Third Edition, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Germany, 400.

Lowson, R. T., (1982): *Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen*. Chemical Reviews, 82, 461– 497.

Ma, J., Lei, M., Weng, L., Li, Y., Chen, Y., Islam, M. S., Zhao, J., Chen, T. (2019): *Fractions and colloidal distribution of arsenic associated with iron oxide minerals in lead-zinc mine-contaminated soils: Comparison of tailings and smelter pollution*. Chemosphere, 227, 614 – 623.

Maluckov, B. S., (2017): *The Catalytic Role of Acidithiobacillus ferrooxidans for Metals Extraction from Mining - Metallurgical Resource*. Biodiversity International Journal, 1, 3, 00017.

Marović, M., Krstić, N., Stanić, S., Cvetković, V., Petrović, M. (1999): *The evolution of Neogene sedimentation provinces of central Balkan Peninsula*. Bulletin of Geoinstitute, 36, 25 - 94.

Marescotti, P., Azzali, E., Servida, D., Carbone, C., Grieco, G., De Capitani, L., Lucchetti, G.(2010): *Mineralogical and geochemical spatial analyses of a waste-rock dump at the Libiola Fe–Cu sulphide mine (Eastern Liguria, Italy)*. Environmental Earth Sciences, 61, 187 – 199.

Masindi, V., Muedi, K.L., (2018): *Environmental contamination by heavy metals*, Chapter 7 In: *Heavy metals*, Open Access peer-reviewed, (Edited by Hosam El-Din Saleh), Intech Open.

Matenco, L., Radivojević, D. (2012): *On the formation and evolution of the Pannonian Basin: Constraints derived from the structure of the junction area between the Carpathians and Dinarides*. Tectonics, 31, TC6007.

Maubec, N., Lahfid, A., Lerouge, C., Wille, G., Michel, K. (2012): *Characterization of alunite supergroup minerals by Raman spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 96, 925 - 939.

McGrath, S.P. (1995): *Chromium and Nickel*, In: *Heavy Metals in Soils* (Edited by Alloway, B.J.), Blackie Academic Professional, Glasgow, UK. 152 - 178,

McGregor, R. G., Blowes, D. W., (2002): *The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulfidebearing mine tailings*. Journal of Geochemical Exploration, 76, 195 – 207.

- Mench, M., Vangronsveld, J., Clijsters, H., Lepp, N., Edwards, R., (1999): *In situ metal immobilization and phytostabilization of contaminated soils*, In: Norman, T., Banuelos G. S., (1999): *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*, Florida, U.S.A., 323.
- Mench, M. M., Dong, Q. L., Wang, C. Y., (2003): *In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 124, 90 – 98.
- Mihailović, A. (2015): *Fizičke karakteristika zemljišta i distribucija teških metala na gradskom područja Novog Sada*. Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, 161.
- Mileusnić, M., Mapani, B. S., Kamona, A. F., Ružičić S., Mapaure, I., Chimwamurombe, P. M. (2014): *Assesment of agricultural soil contamination by potentially toxic metals dispersed from improperly disposed tailings, Kombat mine, Namibia*. *Journal of Geochemical Exploration*, 144, Part C, 409 – 420.
- Mladenović, A., Trivić, B., Cvetković, V. (2015): *How tectonics controlled post-collisional magmatism within the Dinarides: Inferences based on study of tectono-magmatic events in the Kopaonik Mts. (Southern Serbia)*. *Tectonophysics*, 646, 36 - 49.
- Mohan, D., Pittman, C. U., (2007): *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - a critical review*. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1 – 53.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., Gibbs, B. F., (2001): *Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation*. *Engineering Geology*, 60, 193 – 207.
- Murciego, A., Álvarez-Ayuso, E., Aldana-Martínez, S. C., Sanz-Arranz, A., Medina-Garcia, A., Rull-Pérez, F., Villar-Alonso, P. (2019): *Characterization of secondary products in arsenopyrite-bearing mine wastes: influence of cementation on arsenic attenuation*. *Journal of Hazardous Material*, 373, 425 - 436.
- Murowchick, J. B. and Barnes, H. L., (1986): *Marcasite precipitation from hydrothermal solutions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 2615 – 2629.
- Murowchick, J. B., (1992): *Marcasite inversion and the petrographic determination of pyrite ancestry*. *Economic Geology*, 87, 1141 - 1152.
- Murray, J., Kirschbaum, A., Dold, B., Guimaraes, E. M., Miner, E. P. (2014): *Jarosite versus soluble iron-sulfate formation and their role in acid mine drainage formation at the Pan de Azúcar mine tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina*. *Minerals*, 4, 477 - 502.
- Navarro, A., Cardellach, E., Mendoza, J.L., Corbella, M., Domènech, L. M., (2008): *Metal mobilization from base-metal smelting slag dumps in Sierra Almagrera (Almeria, Spain)*. *Applied Geochemistry*, 23, 895 - 913.
- Navrot, J., Singer, A. (1976): *Geochemical changes accompanying basic igneous rocks-clay transition in a humid Mediterranean climate*. *Journal of Soil Science*, 121, 6, 337 - 345.
- Nelson, S. T., Montana, A. (1992): *Sieve-textured plagioclase in volcanic rocks produced by rapid decompression*. *American Mineralogist*, 77, 1242 - 1249

Nicholson, R.V., Scharer, J.M., (1994): *Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics*. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series Vol. 550. American Chemical Society, Washington, DC, USA, 14 - 30.

Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., (1999): *Geochemistry of acid mine waters*. In: Plumlee, G. S., Logsdon, M.J. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*. Reviews in Economic Geology, 6A, 133 - 160.

Nowaczyk, P., Juszczak, A., Domka, F. (1999): *Microbiological Oxidation of the Waste Ferrous Sulphate*. Polish Journal of Environmental Studies, 8, 6, 409 – 416.

Pappu, A., Saxena, M., Asolekar, S. R. (2005): *Jarosite characteristics and its utilization potentials*. The Science of the Total Environment 359, 232 - 243.

Parviainen, A., Isosaari, P., Loukola-Ruskeeniemi, K., Miguel Nieto, J., Gervilla, F., (2012): *Occurrence and mobility of As in the Ylöjärvi Cu–W–As mine tailings*. Journal of Geochemical Exploration, 114, 36 - 45.

Pavlović, S., Maksimović, Z., Nikolić, D. (1973): *Prirodni izvori mineralnog porekla koji ugrožavaju životnu sredinu*, saopštenje. Naučni skup – Čovek i životna sredina, Srpska akademija nauka i umetnosti, Beograd.

Pačevski, A., Šarić, K., Cvetković, V., Banješević, M. (2014): *Minerali iz grupe aluminijum-fosfata-sulfata (AFS) u Borskoj metalogenetskoj zoni, Srbija*. Zbornik radova, XVI Kongres geologa Srbije, Donji Milanovac, 281 – 282.

Piatak, M. N., Seal II, R. R., Hammarstrom, J. M. (2004): *Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites*. Applied Geochemistry, 19, 7, 1039 - 1064.

Piatak, M. N., Parsons, M. B., Seal II, R. R. (2015): *Characteristics and environmental aspects of slag: A review*. Applied Geochemistry 57, 236 – 266.

Porter, S. K., Scheckel, K. G., Impellitteri, C. A., Ryan, J. A., (2004): *Toxic metals in the environment: Thermodynamic considerations for possible immobilization strategies for Pb, Cd, As, and Hg*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 34, 495 - 604.

Prelević, D., Cvetković, V., Jovanović, M. (2000): *The composite dome of Beli Kamen (Mt. Rudnik, Central Serbia) – the example of a specific interaction of lamprophyric and granitoid magma*. In: *Geology and Metallogeny of the Dinarides and the Vardar zone*, Eds. Karamata, S., Janković, S. The Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, Collections and Monographs 1, Department of Natural, Mathematical and Technical Sciences, 1, 255 - 267.

Prelević, D., Foley, S. F., Cvetković, V., Jovanović, M., Melzer, S. (2001a): *Tertiary ultrapotassic rocks from Serbia, Yugoslavia*. In: *Tertiary magmatism in the Dinarides Balkan Peninsula*, Eds: Downes, H., Vaselli, O. Acta Vulcanologica, 13, 1/2, 101-115.

Prelević, D., Cvetković, V., Foley, S. F. (2001b): *Composite igneous intrusions from Serbia: two case studies of interaction between lamprophyric and granitoid magmas*. In: Downes, H., Vaselli, O., (eds.), *Tertiary magmatism in the Dinarides Balkan Peninsula*. Acta Vulcanologica, 13, 1/2, 145 - 157.

- Prelević, D., Foley, S. F., Cvetković, V., Romer, R. L. (2004): *Origin of minette by mixing of lamproite and dacite magmas in Veliki Majdan, Serbia*. Journal of Petrology, 45/4, 759 – 792.
- Prelević, D., Foley, S.F., Romer, R.L., Cvetković, V., Downes, H., (2005): *Tertiary Ultrapotassic Volcanism in Serbia: Constraints on Petrogenesis and Mantle Source Characteristics*. Journal of Petrology, 46, 7, 1443 - 1487.
- Prelević, D., Foley, S. F., Cvetković, V. (2007): *A review of petrogenesis of Mediterranean Tertiary lamproites: A perspective from the Serbian ultrapotassic province*. Geological Society of America, Special Paper, 418, 113 - 129.
- Qian, G., Xia, F., Brugger, J., Skinner, W., Bei, J., Chen, G., Pring, A., (2011): *Replacement of pyrrhotite by pyrite and marcasite under hydrothermal conditions up to 220 °C: An experimental study of reaction textures and mechanisms*. American Mineralogist, 96, 1878 - 1893.
- Radosavljević, S., Radosavljević-Mihajlović, A., Kašić, V., Adamović, M., (2002): *The mineral composition of oxidic ore from the Prlovi-2 deposit at the Rudnik mine*. In: Proceeding of the 18th Yugoslav Symposium on the Mineral Processing, Banja Vrujci, 173 - 176 (in Serbian).
- Rajić, M. Lj., (2010): *Unapređivanje elektrokinetičke remedijacije sedimenta zagađenog teškim metalima*, Doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, 158.
- Rahman, I. M. M., Begum, Z. A., Sawai, H., Maki, T., Hasegawa, H., (2013): *Decontamination of spent iron-oxide coated sand from filters used in arsenic removal*. Chemosphere, 92, 196 - 200.
- Ramdohr, P., (1980): *Ore minerals and their intergrowths*, Pergamon Press, Braunschweig, 1205.
- Robertson, A. H. F., Karamata, S., Šarić, K., (2009): *Overview of ophiolites and related units in the Late Palaeozoic–Early Cenozoic magmatic and tectonic development of Tethys in the northern part of the Balkan region*. Lithos, 108 (1–4), 1 - 36.
- Robinson, C., (2000): *The role of jarosite and copiapite in the chemical evolution of acid drainage waters, Richmond Mine, Iron Mountain, California*. Doctoral Thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, 205.
- Schefer, S., Cvetković, V., Fuegenschuh, B., Kounov, A., Ovtcharova, M., Schaltegger, U., Schmid, M. S. (2011): *Cenozoic granitoids in the Dinarides of southern Serbia: age of intrusion, isotope geochemistry, exhumation history and significance for the geodynamic evolution of the Balkan Peninsula*. International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau), 100, 5, 1181 - 1206.
- Schwartz, M. O. (2000): *Cadmium in Zinc Deposits*. Economic Geology of a Polluting Element. International Geology Review, 42, 5, 445 - 469
- Scott, K. M. (1990): *Origin of alunite-and jarosite-group minerals in the Mt. Leyshon epithermal gold deposit, northeast Queensland, Australia*. American Mineralogist, 75, 1176 – 1181.
- Seal, R. R., Hammarstrom, J. M., (2003): *Geoenviromental models of mineral deposits: examples from massive sulfide and gold deposits*. In: Jambor, J. L., Blowes, D. W., Ritchie, A. I. M. (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes*. Mineralogical Association of Canada, Vancouver, 11 - 50.

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

Službeni glasnik RS br. 31/82- Pravilnik o opasnim materijama u vodama.

Službeni glasnik RS br. 23/94 - Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metode njihovog ispitivanja.

Sobanska, S., Deneele, D., Barbillat, J., Ledésert, B. (2016): *Natural weathering of slags from primary Pb-Zn smelting as evidenced by Raman microspectroscopy*. Applied Geochemistry, 64, 107 - 117.

Solgi, E., Parmah, J. (2015): *Analysis and assessment of nickel and chromium pollution in soils around Baghejar Chromite Mine of Sabzevar ophiolite Belt, Northeastern Iran*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25, 7, 2380 - 2387.

SRPS ISO 5667-3:2012: Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka – Deo 3: Zaštita uzoraka i rukovanje uzorcima vode.

SRPS ISO 5667-6:2014: Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka – Deo 6: Smernice za uzimanje uzoraka iz reka i potoka.

SRPS ISO 11074-1:2001: Kvalitet zemljišta - Rečnik - Deo 1: Termini i definicije koji se odnose na zaštitu i zagađenje zemljišta.

Steger, H. F. (1982): *Oxidation of sulfide minerals: VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite*. Chemical Geology 35, 281 - 295.

Stoffregen, R. E., Alpers. Ch. N. (1987): *Woodhouseite and svanbergite in hydrothermal ore deposits: products of apatite destruction during advanced argillic alteration*. Canadian Mineralogist, 25, 201 - 211.

Stojanović J. N. (2005): *Mineralne parageneze rudne zone „Nova jama” polimetaličnog ležišta Rudnik*. Magistarski rad. Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

Stojanović, J. N., Radosavljević, S. A., Karanović, Lj, Cvetkovic, Lj, (2006): *Mineralogy of W - Pb - Bi ores from Rudnik Mt., Serbia*. Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen / Journal of Mineralogy and Geochemistry, 182, 3, 299 - 306.

Stojanović, J. N., Radosavljević-Mihajlović, A. S., Radosavljević, S. A., Vuković, N. S., Pačevski, A. M., (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, 121 - 135.

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 Balkanskog poluostrva, 97, 1, 47 - 69, Beograd

Sun, Z., Xie, X., Wang, P., Hu, Y., Cheng, H. (2018): Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China. *Science of the Total Environment*, 639, 217 - 227.

Šajn, R., Gosar, M. (2004): *An overview of some localities in Slovenia that became polluted due to past mining and metallurgic activities*. *Geologija*, 47, 2, 249 - 258.

Šarić, K., Cvetković, V., Romer, R. L., Christofides, G., Koroneos, A., (2009): *Granitoid associated with east Vardar ophiolites (Serbia, F.Y.R. of Macedonia and northern Greece): origin, evolution and geodynamic significance inferred from major and trace element data and Sr-Nd-Pb isotopes*. *Lithos* 108, 131 - 150.

Thornton, I., (1995): *Metals in the Global Environment-Facts and Misconceptions*. ICME, Ottawa.

Tomanec, R., (2011) *Rudno mikroskopska ispitivanja uzoraka sirovine iz istražnih bušotina na rudniku Rudnik*. FSD rudnika "Rudnik".

Tomanec, R., Lazić, P., (2012): *Mineralni sastav oksidno-sulfidnih ruda rudnika Rudnik*, Podzemni radovi, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 21, 55 - 64.

Tokunaga, S., Hakuta, T., (2002): *Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil*. *Chemosphere* 46, 31–38.

Thomas, J. E., Skinner, W. M., and Smart, R. St. C. (2001): *A mechanism to explain sudden changes in rates and products for pyrrhotite dissolution in acid solution*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1 - 12.

USEPA, (2001): *Region 2 news and speeches: EPA to modify cleanup plan for arsenic-contaminated soil at superfund site in Vineland, New Jersey*.
<http://www.epa.gov/region02/news/2001/01145.htm>

USEPA, (2002): *Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water*. Washington, DC: USEPA.

Valente, T. M., Gomes, C. L. (2009): *Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage*. *Science of Total Environment*, 407, 1135 - 1152.

Vaughan, D. J., Craig, J. R. (1978): *Mineral chemistry of metal sulfides*. Cambridge Earth Science Series, Cambridge University Press, Cambridge, England, 493.

Von Quadt, A., Ivanov, Z., Peycheva, I., (2001): *The Central Srednogorie (Bulgaria) part of the Cu (Au-Mo) belt of Europe: A review of the geochronological data and the geodynamical models in the light of the new structural and isotopic studies*. In: *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century*, Piestrzynski, A. (ed.), Proceedings of the Joint Sixth Biennial SGA-SEG Meeting, Krakow. Tokyo: A. A. Balkema Publishers, 555–558.

Von Quadt, A., Moritz, R., Peycheva, I., Heinrich, C.A., (2005): *Geochronology and geodynamics of Late Cretaceous magmatism and Cu–Au mineralization in the Panagyurishte region of the Apuseni-Banat-Timok-Srednogorie belt, Bulgaria*. *Ore Geology Reviews*, 27, 95 - 126.

Vriens, B., Peterson, H., Laurenzi, L., Smith, L., Aranda, C., Mayer, U. K., Beckie, R., D. (2019): *Long-term monitoring of waste-rock weathering at the Antamina mine, Peru*. Chemosphere, 215, 858 - 869.

Vuković, S. (1980): *Mineralne asocijacije starih olovo-cinkovih šljaka-troskvi u Šumadiji sa osvrtom na neke druge oblasti u Srbiji*. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 134.

Vuković, S. (1986): *Frekvencija sadržaja olova u starim šljakama olovo-cinkovih rudnih oblasti Srbije*. Zapisnici Srpskog geološkog društva za 1985-1986. godinu, Srpsko geološko društvo, Beograd 1988., 263 – 274.

Vuković, S. (1992): *Rekonstrukcija drevne metalurške tehnologije na osnovu mineralnih asocijacija starih šljaka*, Arheologija i prirodne nauke, Naučni skupovi, knjiga LVIV, Odeljenje istorijskih nauka, Beograd, 12, 133 – 143.

Wang, H., Salveson, I., (2005): *A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S (0 ≤ x ≤ 0.125): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures*. Phase Transitions, 78, 547 - 567.

Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D. C., (2001): *Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure*. Analytica Chimica Acta, 436, 309 - 323.

Wilcke, W., Valladarez, H., Stoyan, R., Yasin, S., Valerezo, C., Zech, W. (2003): *Soil properties on a chronosequences of landslides in Montane rain forest, Ecuador*. Catena, 53, 79 - 95.

Williams, M. (2001): *Arsenic in mine waters: an international study*, Environmental Geology, 40, 267-278.

WHO, Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Recommendations. – 3rd ed, (2008), Geneva.
https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf

Yang, J. S., Lee, J. Y., Baek, K., Kwon, T. S., Choi, J., (2009): *Extraction behavior of As, Pb and Zn from mine tailings with acid and base solutions*. Journal of Hazardous Materials, 171, 443 - 451.

Yang, J. S., Kwon, M. J., Park, Y. T., Choi, J., (2015): *Adsorption of arsenic from aqueous solutions by iron oxide coated sand fabricated with acid mine drainage*. Separation Science and Technology, 50, 267–275.

Yun, H. S., Jang, M., Shin, W. S., Choi, J. (2018): *Remediation of arsenic-contaminated soils via waste-reclaimed treatment agents: Batch and field studies*. Minerals Engineering, 127, 90 - 97.

Zidarov, N., Petrov, O., (2010): *Boyleite and zincian rozenite - two new sulfate tetrahydrate minerals from Madan ore District, Central Rhodopes, South Bulgaria*. Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences, 63, 1, 113 - 120.

Zdravković, A., Cvetković, V., Pačevski, A., Rosić, A., Šarić, K., Matović, V., Erić, S. (2017): *Products of oxidative dissolution on waste rock dumps at the Pb-Zn Rudnik mine in Serbia and their possible effects on the environment*. Journal of Geochemical Exploration, 181, 160 - 171.

Živković M., Đorđević A. (2003): *Pedologija - prva knjiga, Geneza, sastav i osobine zemljišta*. Univerzitet u Beogradu - Poljoprivredni fakultet, Beograd.

<http://www.hidmet.gov.rs/> - pristupljeno 16.09.2016.

<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/hexahydrite.pdf> - pristupljeno 06.08.2018.

<http://webmineral.com/data/Brochantite.shtml> - pristupljeno 06.08.2018.

<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/hexahydrite.pdf> - pristupljeno 06.08.2018.

<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/rozenite.pdf> - pristupljeno 07.08.2018.

<http://www.webmineral.com/data/Rozenite.shtml> - pristupljeno 07.08.2018.

<http://webmineral.com/data/Hexahydrite.shtml> - pristupljeno 07.08.2018.

<http://webmineral.com/data/Brochantite.shtml#.W8hz9WgzbDc> - pristupljeno 08.08.2018.

<http://webmineral.com/data/Copiapite.shtml> - pristupljeno 13.08.2018.

<http://webmineral.com/data/Jarosite.shtml> - pristupljeno 13.08.2018.

<http://webmineral.com/data/Beaverite.shtml> - pristupljeno 13.08.2018.

<http://www.webmineral.com/data/Melanterite.shtml> - pristupljeno 13.08.2018.

Biografija

Alena Zdravković rođena je 13. decembra 1979. godine u Beogradu gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Nakon završene X beogradske gimnazije upisala je Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu koji je završila 2006. godine sa prosečnom ocenom 8,14 (osam, 14/100).

Od oktobra 2007. godine zaposlena je kao kustos Zbirke minerala i stena Rudarsko-geološkog fakulteta. Od 2009. godine saradnik je Istraživačke stanice Petnica, gde prema potrebi geoloških kurseva drži tematska predavanja.

Stručni ispit u Narodnom muzeju u Beogradu položila je 2013. godine i stekla stručno muzejsko zvanje – kustos za rad u okviru delatnosti zaštite kulturnih dobara. Iste godine upisala je doktorske studije na studijskom programu Geologija Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Od oktobra 2014. godine kao doktorand pomaže u održavanju praktične nastave iz predmeta Osnovi geologije i mineralogije za studente rudarstva.

Od 2016. godine učesnik je na bilateralnom projektu Srbija-Slovenija (2016-2017): „Geohemijska karakterizacija promena u okolini koje su posledica izluživanja zagađivača iz starih rudarskih jalovišta“ (*Geochemical characterization of changes in the environment as a result of the leaching of pollutants from old mine tailings*), koji finansiraju Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije i Ministarstvo nauke Slovenije.

Odlukom Nastavno-naučnog veća Rudarsko-geološkog fakulteta – Univerziteta u Beogradu 2017. godine Alena Zdravković, diplomirani inženjer geologije, stiče istraživačko zvanje istraživač-saradnik prema kriterijumima za vrednovanje stručnog i naučnog rada.

Član je Srpskog geološkog društva, Srpskog gemološkog društva – GEMS kao i Muzejskog društva Srbije.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Алена Здравковић _____

Број индекса _____ Г805/13 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Механизам формирања секундарних минерала на одлагалиштима Pb-Zn рудника Рудник
и њихов утицај на животну средину

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Алена Здравковић

Број индекса Г805/13

Студијски програм Геологија

Наслов рада “Механизам формирања секундарних минерала на одлагалиштима Pb-Zn рудника
Рудник и њихов утицај на животну средину”

Ментор др Сузана Ерић

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Механизам формирања секундарних минерала на одлагалиштима Pb-Zn рудника Рудник
и њихов утицај на животну средину

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

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

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

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

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

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

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

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

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

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