

**UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET**

Aleksandar D. Luković

**Sastav i teksture minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema
u vulkanskim stenama i porfirskim ležištima bakra
Borske metalogenetske zone**

doktorska disertacija

Beograd, 2021

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

Aleksandar D. Luković

**Composition and textures of the minerals of FeO-
Fe₂O₃-TiO₂ system in volcanic rocks and porphyry
copper deposits of the Bor metallogenic zone**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Mentor:

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

Komisija za odbranu doktorske disertacije:

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

dr Miodrag Banješević, docent, Univerzitet u Beogradu – Tehnički fakultet u Boru; uža naučna
oblast: Rudarstvo i geologija

Datum odbrane _____

SAŽETAK

Sastav i teksture minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema u vulkanskim stenama i porfirskim ležištima bakra Borske metalogenetske zone

Proces obrazovanja minerala iz sistema FeO-Fe₂O₃-TiO₂ u uzorcima vulkanskih stena i porfirskih rudnjenja borske zone prikazan kroz pojavu magnetita/hematita i njihovih alteracija. Minerali ove zone su ispitivani optičkim metodama (odbijena i propuštena svetlost), SEM-EDS/BSD, XRPD, LA-ICP-MS metodama. Rezultati ispitivanja su, pored glavnih Fe – Ti oksida, otkrili prisustvo ferijskog ilmenita u hornblenda andezitima I vulkanske faze kao i magnetita sa većim koncentracijom Cr u zoni zlotske magnetne anomalije. Ispitivanje uzoraka iz bušotina porfirskih sistema borske zone otkriva postojanje nekoliko tipova (obrazovanog pod hidrotermalnim uslovima) magnetita/hematita vezanih za različite zone alteracije. Magnetit su u ovim sistemima javlja kao tip I u paragenezi sa bornitom i halkopiritom, tip IIa nastao u paragenezi sa piritom i halkopiritom i kao tip IIb nastao u istoj paragenezi ali kao produkt alteracije hematita (varijetet mušketovit). Hematit takođe pokazuje, slično kao magnetit, nekoliko tipova. Tip I hematit je vezan za paragenezu bornit – halkopirit i nastaje kao produkt alteracije magnetita. Tip IIa hematit je primarno obrazovan hematit u okviru parageneze pirit – halkopirit nastao precipitacijom iz hidrotermalnog rastvora dok je tip IIb nastao alteracijom magnetita. Svi navedeni tipovi su prikazani kroz teksture i sastav mikro i elemenata u tragovima.

Ključne reči: magnetit, hematit, hemoilmenit, Borska metalogenetska zona, porfirski ležišta

Naučna oblast: Geo-nauke

Uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

UDK broj: 549.73:553.53(497.11)(043.3).

ABSTRACT

Composition and textures of the minerals of FeO-Fe₂O₃-TiO₂ system in volcanic rocks and porphyry copper deposits of the Bor metallogenic zone

The process of formation of mineral system FeO-Fe₂O₃-TiO₂ in samples from volcanic rocks and porphyry deposits of Bor zone is explained through occurrences of magnetite/hematite and their alterations. Minerals of this zone is examined by optical (transmitted and reflected light), SEM-EDS/BSD, XRPD, LA-ICP-MS methods. Results of examination reveals, beside main Fe-Ti oxides, presence of ferrian ilmenite in hornblende andesites of I volcanic phase as well as magnetite with notable Cr concentration in zone of Zlot magnetic anomaly. Examination of samples from porphyry system drill holes of Bor zone reveals different types of (under hydrothermal condition) magnetite/hematite in different porphyry alteration zone. Magnetite of this system is presented as type I in paragenesis with bornite and chalcopyrite, type IIa with pyrite and chalcopyrite and type IIb as alteration product of hematite (mushketovite). Hematite also show, similar to magnetite, different types. Type I hematite is in paragenetic relationship with bornite and chalcopyrite as alteration product of magnetite. Type IIa is primary formed hematite in pyrite-chalcopyrite paragenesis through process of precipitation from solution and type IIb is alteration product of magnetite in same paragenesis. All types are presented through mineral textures and composition of micro and trace elements.

Key words: magnetite, hematite, hemoilmenite, Bor metallogenic zone, porphyry deposits

Scientific field: Geosciences

Scientific subfield: Fundamental and Applied Mineralogy

UDC number: 549.73:553.53(497.11)(043.3).

ZAHVALNOST

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

Zahvaljujem se profesorki Vesni Cvetkov koja nam je velikodušno pomogla u pribavljanju uzoraka sa lokaliteta Zlot, kao i zbog korisnih saveta u vezi magentnih osobina ispitivane grupe minerala i profesoru Aleksandru Kremenoviću na sugestijama u vezi kristalnih struktura magnetita.

Veliku zahvalnost dugujem profesorki Kristini Šarić i profesoru Vladići Cvetkoviću na ogromnoj podršci koji su nam pružili, ne samo kroz petrološku ekspertizu, nego i pomoći u vezi publikovanja rada.

Zahvaljujem se profesorki Suzani Erić na značajnim savetima i podršci kao i dr Miodragu Banješeviću na pomoći u vezi petrologije Borske zone.

Zahvaljujem se dr Marini Lazarov na LA-ICP-MS analizi uzoraka i interpretaciji rezultata kao i dr Janezu Zavašniku na pomoći u vezi TEM analize.

Posebno se zahvaljujem docentu Predragu Vuliću na XRD analizi, koji nažalost nije više sa nama.

Izrazito se zahvaljujem mom mentoru, profesoru Aleksandru Pačevskom, na njegovoj snažnoj i nesebičnoj podršci, ali i strpljenju, tokom rada na ovom doktoratu.

Zahvaljujem se kompanijama *RAKITA Exploration doo Bor*, *TILVA doo*, *Serbia ZIJIN Copper doo Bor* na dozvoli za korišćenje podataka i uzoraka iz pojedinih istražnih bušotina.

Zahvaljujem se mojoj matičnoj ustanovi Prirodnjačkom muzeju.

Na kraju najviše dugujem svojoj porodici bez čije podrške realizacije ove disertacije ne bi bila moguća.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPŠTI DEO.....	3
2.1. Minerali FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema.....	3
2.1.1. Opšta svojstva magnetita.....	4
2.1.1.1. Zavisnost sastava i geneze magnetita.....	6
2.1.1.2. Obrazovanje magnetita u sistemima porfirskih ležišta bakra.....	7
2.1.1.3. Razlikovanje magmatskog i hidrotermalnog magnetita.....	9
2.1.2. Teksture transformacija Fe-Ti oksida.....	9
2.1.2.1. Magnetit-ilmenit izdvajanja.....	9
2.1.2.2. Magnetit-hematit zamenjivanja.....	10
2.1.2.3. Piritizacija magnetita.....	11
2.1.2.4. Ateracija Fe-Ti oksida u vulkanskim stenama.....	12
2.1.3. Geotermobarometrija Fe-Ti oksida.....	12
2.1.4. Magnetna svojstva Fe-Ti oksida.....	13
2.2. Geološke karakteristike Borske metalogenetske zone.....	16
2.2.1. Pregled ranijih istraživanja.....	16
2.2.2. Podela i opšte karakteristike vulkanskih stena.....	17
2.2.3. Hidrotermalne alteracije i obrazovanje porfirskih ležišta bakra.....	17
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	20
3.1. Uzorci i lokaliteti.....	20
3.1.1. Profili i izdanci andezita I vulkanske faze.....	20
3.1.2. Profili i izdanci andezita II vulkanske faze.....	23
3.1.3. Vulkanske stene sa područja Zlota.....	23
3.1.4. Lokalitet Rudine, istražno područje Nikoličevo.....	24
3.1.5. Lokalitet Čukaru Peki, istražno područje Brestovac-Metovnica.....	26
3.1.6. Lokalitet Leskovo, istražno područje Leskovo-Jasikovo.....	27
3.1.7. Porfirsko Cu ležište Veliki Krivelj.....	29
3.1.8. Porfirsko Cu-(Au) ležište Majdanpek (Dolovi 1).....	29
3.2. Metode.....	29
3.2.1. Mikroskopska ispitivanja u polarisanoj svetlosti.....	29
3.2.2. Separacija minerala.....	30
3.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija i elektronska mikroanaliza.....	30
3.2.4. Masena spektrometrija (LA-ICP-MS metoda).....	31
3.2.5. Rendgenska difrakcija praha.....	31
3.2.6. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	31

4. REZULTATI.....	32
4.1. Sastav i teksture minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema u vulkanskim stenama.....	32
4.1.1. Magnetit i hemoilmenit sa lokaliteta Krivelj (I vulkanska faza).....	32
4.1.2. Magnetit i hemoilmenit sa lokaliteta Majdanpek (I vulkanska faza).....	37
4.1.3. Magnetit i hematit lokaliteta Čoka Marin i Bresotvac (I vulkanska faza).....	42
4.1.4. Magnetit lokaliteta Jasikovo, Brestovačka banja i Bučje (II vulkanska faza).....	43
4.1.5. Zrnasti i igličasti magnetit sa područja Zlota.....	44
4.2. Sastav i teksture minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema u alterisanim i mineralizovanim andezitima sa pojedinih istražnih područja.....	46
4.2.1. Magnetit, hematit i hemoilmenit sa lokaliteta Rudine, područje Nikoličevo.....	46
4.2.2. Magnetit i hematit sa lokaliteta Čukaru Peki, područje Brestovac-Metovnica.....	49
4.2.3. Magnetit i hematit sa lokaliteta Leskovo, područje Leskovo-Jasikovo.....	59
4.3. Sastav i parageneza magnetita i hematita u porfirskim ležištima bakra.....	64
4.3.1. Magnetit i hematit u ležištu Veliki Krivelj.....	64
4.3.2. Magnetit i hematit u rudnom telu Dolovi 1, ležišta Majdanpek.....	67
5. DISKUSIJA.....	71
5.1. Postanak minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema u vulkanskim stenama.....	72
5.1.1. Razlika u sastavu magnetita I, II vulkanske faze i andezita Zlota.....	72
5.1.2. Rasprostranjenje i teksturna svojstva hemoilmenita.....	73
5.1.3. „Igličasti magnetit“ Zlotske magnetne anomalije.....	75
5.2. Hidrotermalne alteracije magnetita i hemoilmenita.....	76
5.2.1. Produkti alteracije i obrazovanje hidrotermalnog rutila.....	76
5.2.2. Piritizacija magnetita.....	77
5.3. Postanak magnetita i hematita i njihova zamenjivanja u porfirskim Cu ležištima.	78
5.3.1. Genetski aspekti transformacija magnetit-hematit.....	78
5.3.2. Parageneza halkopirit-bornit-magnetit/hematit u zoni K-metasomatoze.....	80
5.3.3. Parageneza halkopirit-pirit-magnetit/hematit u tipičnoj porfirskoj rudi.....	81
6. ZAKLJUČAK.....	86
7. LITERATURA.....	88

BIOGRAFIJA AUTORA

1. UVOD

Trokomponentnom FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistemu, odnosno Fe-Ti oksidima, pripadaju minerali: magnetit (Fe₃O₄), ulvospinel (Fe₂TiO₄), hematit (Fe₂O₃), maghemit (Fe₂O₃), ilmenit (FeTiO₃), pseudobrukit (Fe₂TiO₅) i polimorfi TiO₂ sastava – rutil, anatas i brukit (Buddington & Lindsley, 1964). Pojedini minerali iz ovog sistema kao što su ulvospinel, maghemit, pseudobrukit i brukit, relativno su retki u prirodi. S druge strane, magnetit, hematit, ilmenit, rutil, donekle i anatas, spadaju u veoma česte minerale koji su u vidu akcesornih minerala prisutni u većini magmatskih, sedimentnih i metamorfnih stena, a isto tako i u većini rudnih ležišta. Ovi minerali, koji zapravo spadaju u rudne minerale, mogu se javiti i u većim koncentracijama kada učestvuju u obrazovanju pojedinih tipova rudnih ležišta (ranomagmatska Fe-Ti ležišta, skarnovska Fe-(Cu) ležišta, metamorfogena Fe ležišta, itd.). U sistemima porfirskih ležišta bakra, značajnije količine magnetita mogu biti obrazovane hidrotermalnim procesima u pojedinim delovima porfirskih Cu ležišta i kontaktno-metasomatskim procesima u Fe ili Fe-Cu-(Au) skarnovskim orudnjenjima (Sillitoe, 2010).

U svetlu faznih odnosa FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema mogu se posmatrati mnoge karakteristične osobine Fe-Ti oksida kao što su pojava izomornih serija i sekundarnih tekstura transformacija (dekompozicija čvrstih rastvora i izdvajanje, teksture zamenjivanja i sl.). Dve najznačajnije visokotemperaturne izomorfne serije koje se javljaju u magmatskim i metamorfnim stenama i Fe-Ti ležištima kristalizacionih diferencijata su tesimalna magnetit-ulvospinel serija i romboedarska hematit-ilmenit serija. U toku hlađenja, ovi minerali, odnosno članovi navedenih izomornih serija najčešće obrazuju teksture izdvajanja. Pritom, fazni odnosi ovih izomornih serija primenjuju se u geotermobarometriji magmatskih i metamorfnih stena (Ghiorso & Evans, 2008). S druge strane, brojne su i tekstura zamenjivanja koje ovi minerali obrazuju, kao na primer, zamenjivanja (transformacije) magnetita i hematita u oba pravca, zamenjivanje (alteracija) ilmenita rutilom, anatasom i/ili finozirom titanonosnim agregatom leukoksenom, zatim, zamenjivanje magnetita piritom pod dejstvom hidrotermalnih fluida, itd. Upečatljive teksture zamenjivanja ovih minerala naročito se često obrazuju u hidrotermalnim alteracijama stena, usled čega one mogu da ukazuju na određene tipove alteracija.

Pored karakterističnih tekstura, minerali FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema odlikuju se prilično složenim hemizmom koji je uslovljen kako obrazovanjem prethodno navedenih izomornih serija (čvrstih rastvora), tako i prisustvom mnogih hemijskih primesa. Ove primese su često indikativne za određene magmatske, hidrotermalne i druge procese obrazovanja minerala. Naročito sastav magnetita, člana spinelske grupe minerala, može biti veoma raznovrstan u pogledu primesa. Usled toga, sastav magnetita se često koristi u odredbi tipova stena ili različitih stadijuma orudnjenja (Sievwright et al., 2017; Dare et al., 2014; Nadoll et al., 2014; Dupius & Beaudoin, 2011).

Zahvaljujući čestom prisustvu u različitim stenama, karakterističnim i prepoznatljivim teksturama izdvajanja i relativno visokoj rezistentnosti na raspadanje, magnetit i ponekad ostali Fe-Ti oksidi veoma su korisni u ispitivanju porekla distalnih tefra slojeva u kojima ostale karakteristike erupcije nisu prisutne (Turner et al., 2008). Slično tome, ispitivanje ovih minerala u nanosima može biti od koristi kao prospekcijska metoda za utvrđivanje prisustva određenih tipova stena ili rudnih ležišta na nekom području.

Minerali FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema su inače glavni nosioci magnetizma u Zemljinoj kori, usled čega su magnetne osobine ovih minerala intenzivno ispitivane (Banerjee, 1991) i veoma značajne za paleomagnetska (Robinson et al., 2002) i druga srodna istraživanja (aeromagnetska prospekcija i sl; McEnroe et al., 2001).

Primarni cilj ove doktorske disertacije jeste da odredi uslove obrazovanja hemijski i teksturno različitih tipova magnetita i ostalih Fe-Ti oksida u okviru magmatskih i postmagnatskih stadijuma Timočkog magmatskog kompleksa (TMK), odnosno Borske metalogenetske zone. Ovo područje sadrži brojna porfiriska Cu-(Au) i druga genetski srodna ležišta, usled čega je od naročitog značaja kako za eksploataciju rude tako i za geološka istraživanja. Brojna mineraloško-petrografska ispitivanja uzoraka stena i ruda sa ovog prostora koja su sprovedena u prethodnih desetak godina, pored ostalih rezultata, pružila su mnoge preliminarne podatke o hemizmu i teksturama Fe-Ti oksida. Ovi podaci predstavljaju solidnu osnovu za planiranje jedne ozbiljne i sveobuhvatne doktorske disertacije na ovu temu u kojoj će oni biti sistematizovani i detaljnije istraženi. Planirano je da ova doktorska disertacija pod predloženim nazivom obuhvati sledeće celine:

- Pojava minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema u magmatskom stadijumu. Ispitivanja obuhvataju pojavu magnetita i hemoilmenita u andezitima I i II vulkanske faze sa nekoliko lokaliteta i andezitima Zlotske magnetne anomalije. U ovom odeljku nameću se sledeća pitanja koja će biti razmatrana u doktorskoj disertaciji. Koja je razlika u sastavu magnetita između I i II faze i čime je uslovljena? Koje su specifičnosti magnetita iz Zlotske magnetne anomalije? Zašto se hemoilmenit javlja samo u nekim andezitima I vulkanske faze i da li njegovo prisustvo/odsustvo može pomoći u daljem raščlanjivanju ovih stena?

- Hidrotermalne alteracije Fe-Ti oksida. Procesima hidrotermalne alteracije andezita, zajedno sa ostalim mineralima, zahvaćeni su i fenokristali magnetita i hemoilmenita. Pritom se obrazuju karakteristične teksture zamenjivanja u kojima su često, usled intenzivnih alteracija u orudnjenim delovima, reliktni minerali u potpunosti alterisani. Pravilna interpretacija ovih tekstura može biti od pomoći u odredbi reliktnih minerala i time, sredine deponovanja orudnjenja. U ovom odeljku nameću se sledeća pitanja. Pri kojim uslovima i u kojim delovima porfirskih sistema magnetit biva zamenjen hematitom, a u kojim piritom? Pri kojim uslovima se obrazuju hidrotermalni rutil i drugi produkti alteracije TiO₂ sastava ?

- Pojava magnetita i hematita u porfirskim Cu-(Au) ležištima. Ovi tipovi orudnjenja često sadrže, pored sulfidne mineralizacije, i Fe mineralizaciju u vidu magnetita i/ili hematita, naročito u rudniku bakra Majdanpek iz kojeg je u jednom periodu dobijan i koncentrat magnetita. U oba ova tipa orudnjenja česte su magnetit-hematit transformacije u oba pravca, uz obrazovanje varijeteta martita i mušketovita. Ove transformacije su obično uzrokovane promenama u oksido-redukcionim uslovima i prelazima između Fe²⁺ i Fe³⁺ jona. Mada, skorašnja istraživanja su pokazala da u hidrotermalnom stadijumu ove transformacije ne moraju uvek biti uslovljene ovim promenama (Ohmoto, 2003). Na taj način, nameće se sledeće pitanje: o kojim promenama u procesu obrazovanja orudnjenja nam svedoče magnetit-hematit transformacije? U porfirskim ležištima se javljaju i druge karakteristične asocijacije, kao što su magnetit-bornit-halkopirit i magnetit-halkopirit-pirit. S obzirom da se porfiriska ležišta odlikuju zonarnošću u alteraciji ali i tipovima mineralizacije, pojedine parageneze magnetita i njegova specifična hemijska i teksturna svojstva mogu da ukazuju na određene delove porfirskih sistema, što je od značaja za definisanje samog ležišta i dalju prospekciju.

2. OPŠTI DEO

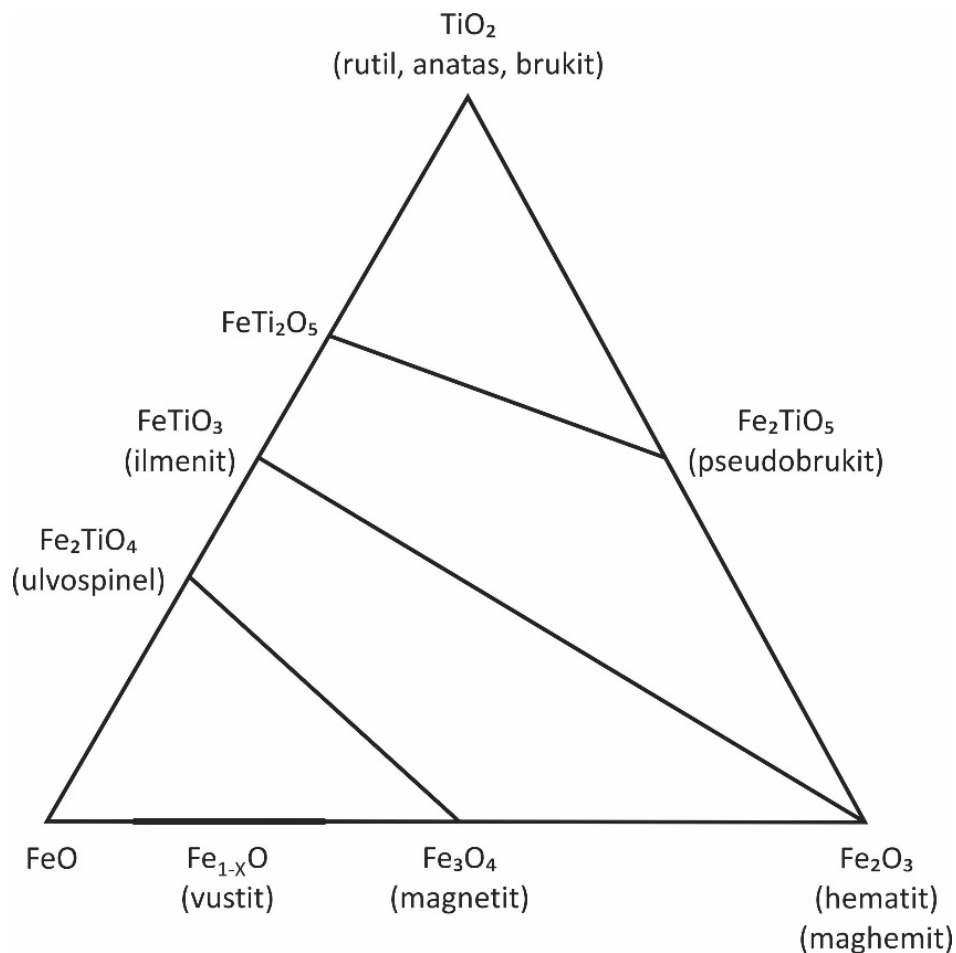
2.1. Minerali FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema

Minerali koji pripadaju ovom sistemu su: magnetit, hematit, ilmenit, rutil i njegovi polimorfi – anatas i brukit, ulvospinel, maghemit, vustit, kao i čvrsti rastvori magnetit – ulvospinel i hematit-ilmenit (slika 1). Ovi minerali pokazuju izrazito veliki geološki diverzitet. Česti su akcesorni minerali magmatskih i metamorfnih stena u kojima se obrazuju u uslovima povišenih temperatura i pritiska, dok se u sedimentnim stenama uglavnom javljaju u vidu dedritične komponente klastičnih sedimenata, s obzirom da su relativno rezistentni na površinsko raspadanje. Sa ekonomskog aspekta su prilično bitni minerali i spadaju u rudne minerale, obrazujući rude gvožđa i titana. Jedan od najznačajnijih tipova ležišta ovih metala u kojima se oni zajedno javljaju jeste ranomagmatski tip Fe-Ti ležišta vezanih za bazične magmatske stene (gabrove). Minerali ovog sistema takođe obrazuju i druge tipove ležišta gvožđa i titana, među kojima su najvažnija: nanosna Ti ležišta, skarnovska ležišta Fe-(Cu), regionalno metamorfne Fe rude, vulkanogeno-sedimentna ležišta gvožđa i egzogena Fe ležišta.

U striktno naučnom pogledu, podaci dobijeni proučavanjem ovog sistema upotrebljavaju se prvenstveno u genetskim, odnosno geobarometrijskim i geotermometrijskim ispitivanjima (npr. Buddington & Lindsley, 1964; Lindsley & Spencer, 1982; Lindsley, 1991; Ghirosso & Sack, 1991), ali isto tako u značajnoj meri i u paleomagnetizmu (npr. McEnroe et al., 2001, Robinson et al., 2002, 2004, Harrison et al., 2006).

Preko faznih odnosa ovog sistema, mogu se posmatrati mnoge karakteristične osobine asocijacija Fe i Ti oksida, kao što su pojava izomornih serija, tekstura izdvajanja i zamenjivanja. Dve najznačajnije visokotemperaturne izomorfne serije koje se javljaju u magmatskim i metamorfnim stenama i Fe-Ti ležištima kristalizacionih diferencijata, su teseralna serija magnetit-ulvospinel i romboedarska serija hematit-ilmenit. U toku hlađenja ovi minerali najčešće obrazuju teksture izdvajanja. Kod teseralne serije, u prirodi je mnogo češće obrazovano izdvajanje ilmenita od izdvajanja ulvospinela u magnetitu. Ovakva pojava se objašnjava povećanjem oksidacionih uslova u toku kristalizacije koji favorizuju obrazovanje ilmenita na mesto ulvospinela. Subsolidusnim promenama nastaju i druge teksture izdvajanja i zamenjivanja u kojima učestvuju magnetit, hematit, ilmenit, rutil i u manjoj meri anatas, usled čega se ovi minerali često javljaju u asocijaciji, a nešto detaljniji opis ovih tekstura i njihove primene u genetskim tumačenjima mogu se naći u literaturi rudne mineralogije (npr. Ramdohr, 1969, Craig & Vaughan, 1991, Pačevski, 2018).

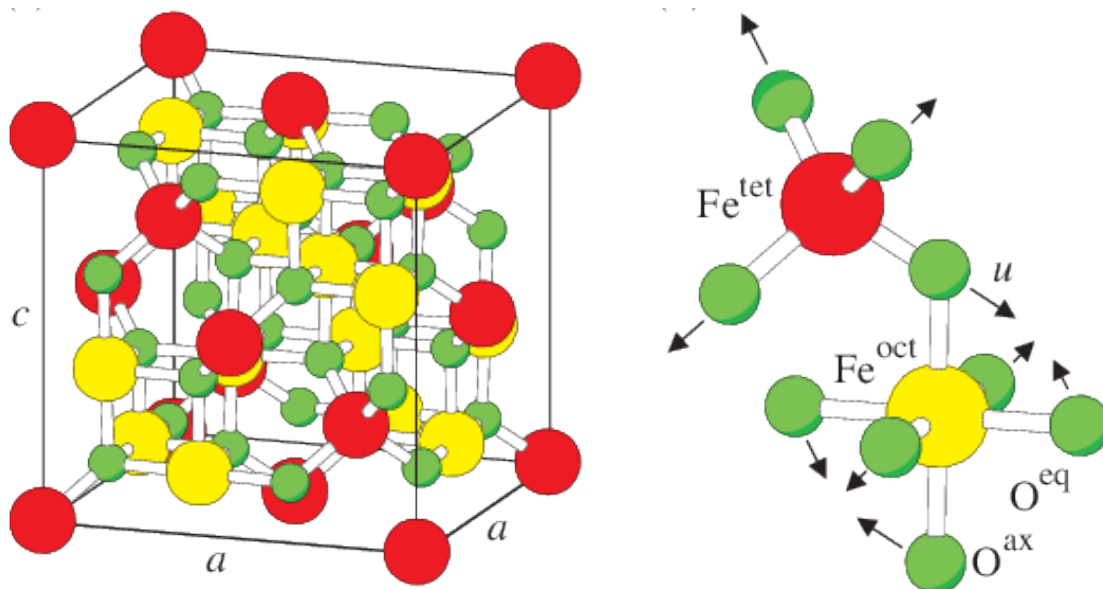
Kako je magnetit jedan od najznačajnijih minerala navedenog sistema, a pritom je u najvećoj meri ispitivan u okviru ove doktorske disertacije, u nastavku teksta su detaljno prikazana svojstva ovog minerala.



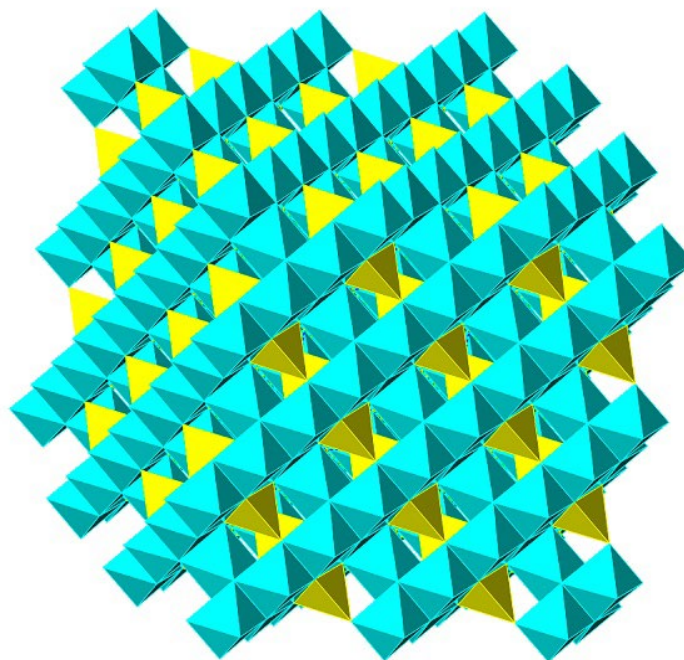
Slika 1. Minerali i čvrsti rastvori FeO-Fe₂O₃-TiO₂ trokomponentnog sistema (Buddington & Lindsley, 1964).

2.1.1. Opšta svojstva magnetita

Magnetit, Fe₃O₄ kristališe u teseralnoj kristalnoj sistemi i pripada *Fd-3m* prostornoj grupi (Bragg, 1915; Claasen, 1926; Verwey & de Boer, 1936; Shull et al., 1951) sa površinski centriranom kristalnom rešetkom u koju ulaze 32 katjona. Često se javlja u lepo razvijenim kristalima najčešće oblika oktaedra (111), ali takođe i u formama (110), (100), (311) (Ramdohr, 1969). Bližnjenje je lamelarno po (111). Hemijski sastav magnetita je često predstavljen i formulom FeO_xFe₂O₃. Gvožđe se nalazi u dva valentna stanja i to Fe²⁺ i Fe³⁺ (obično se sa A označava Fe²⁺ a sa B Fe³⁺) i formira inverznu spinelsku strukturu B^{tet}(B/A)^{okta}O₄ sa blago distorziranim teseralnim pakovanjem anjona (Bosi et al, 2009) (slika 2). Značajno za ovaj tip strukture jeste to da za razliku od klasične spinelske strukture date formulom AB₂O₄, gde A predstavlja divalentni katjon koji zauzima 1/8 tetraedarskih pozicija dok je B trivalentni katjon koji zauzima pola oktaedarskih pozicija, struktura magnetita pokazuje inverziju položaja katjona pa tako tetraedarske položaje zauzima Fe³⁺ dok su oktaedarske šupljine podeljene između Fe²⁺ i Fe³⁺ katjona (slika 3). U skladu s tim opšta kristalohemijska formula magnetita je Fe³⁺(Fe³⁺/Fe²⁺)₂O₄ (Verwey & de Boer, 1936).



Slika 2. Struktura magnetita. Crvenom bojom su označeni Fe^{3+} katjoni smešteni u tetraedarske pozicije. Žutom su predstavljeni $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ katjoni oktaedarski koordinisani. Zelenom bojom je označen kiseonik (Friák et al., 2007).



Slika 3. Poliedralni prikaz strukture magnetita. Plavom bojom su izdvojeni oktaedarski a žutom tetraedarski slojevi u strukturi (Wechler et al., 1984).

U pogledu fizičkih osobina, magnetit je crne boje, crnog ogreba, neprovidan, metaličnog sjaja. Ne pokazuje cepljivost, dobro se polira (intenzivna martitizacija onemogućava dobro poliranje). Tvrdine je 5.5-6.5. Magnetit je relativno rezistentan mineral na delovanje atmosferilija pa se često može konstatovati u ostacima procesa površinskog raspadanja, odnosno može se koncentrisati u nanosima. Izrazito je magnetičan. Što se tiče postanka, magnetit je čest mineral u prirodi i nastaje

u gotovo svim stadijumima obrazovanja i javlja se u gotovo svim mineralnim asocijacijama i geološkim formacijama.

Neka od najčešćih izomorfni zamenjivanja u strukturi magnetita odvijaju se na visokim temperaturama (Ramdohr, 1969). Fe^{2+} može biti zamenjeno sa Mg, Mn, Zn, Ni, Ti, dok se Fe^{3+} zamenjuje sa Al, Ti, V, Cr. U slučaju viška Ti u rastopu gotovo uvek dolazi do formiranja ilmenita što se konstatuje karakterističnom lamelarnom teksturom. Takođe treba spomenuti i seriju čvrstih rastvora koju magnetit (Fe_3O_4) obrazuje sa ulvospinelom (Fe_2TiO_4) kod koje intermedijarne članove ove serije nazivamo titanomagnetitima. Do formiranja Ti–magnetita dolazi usled zamenjivanja dva Fe^{3+} katjona sa Fe^{2+} i Ti^{4+} katjona. Koordinacioni položaji zamenskih katjona su problematični kao što vidimo iz pojedinih radova (Fujino, 1974; Stout & Bayliss, 1980; Wechsler et al., 1984; Sedler et al., 1994). Pored navedenog, interesantna, a i diskutabilna je pojava Si u magnetitu. Silicijum zamenjuje gvožđe u strukturi u formi čvrstog rastvora, gde Si^{4+} , što je i očekivano, zauzima tetraedarske položaje (Petrova & Tatarsky, 1975; Stout & Bayliss, 1975; Shcheka et al., 1977; Newberry et al., 1982; Xu et al., 2014). Savremena ispitivanja, upotrebom transmisionog elektronskog mikroskopa visoke rezolucije (HRTEM-a), nam potvrđuju da je pojava Si u magnetitu strukturnog karaktera (Xu et al., 2014). Newberry et al. (1982) konstatuju da bazične stene, kimberliti i metamorfne stene pokazuju manji sadržaj silicijuma u magnetitu u poređenju sa granitima i riolitima.

Kada govorimo o elementima u tragovima Dare et al. (2014) navode 25 elemenata (Mg, Al, Si, P, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, W i Pb) koji su konstatovani u magnetitima genetski vezanim za različite stadijume magmatskog i hidrotermalnog razvića. Isti autori navode da različiti stadijumi daju karakterističan „potpis“ elementa u tragovima pa tako je moguće razlikovati magnetit stvoren u različitim fazama kristalizacije silikatnog rastopa i postmagnatskih procesa. Na primer, moguće je raščlaniti magnetite stvorene na različitim temperaturama hidrotermalnog sistema usled prisustva/odsustva imobilnih elemenata i nekompatibilnih elemenata (Si, Ca). Na osnovu velikog broja podataka iz različitih genetskih tipova Dare et al. (2014) konstruišu multielementne dijagrame koji prate kompatibilnost elemenata u tragovima sa magnetitom kao i njihovu koncentraciju pri različitim petrogenetskim uslovima stvaranja ovog minerala.

2.1.1.1. Zavisnost sastava i geneze magnetita

U magmatskom stadijumu ova zavisnost je uglavnom vezana za promenu parcijalnog pritiska odnosno fugaciteta kiseonika (f_{O_2}) kao jednog od osnovnih faktora koji diktira obrazovanje faza na datim temperaturnim rasponima (Frost, 1991). Jako velike vrednosti parcijalnog pritiska kiseonika pogoduju formiranju hematita (gvožđe je u feri – trovalentnom stanju), dok se sa opadanjem vrednosti f_{O_2} formira magnetitska faza (sadrži i feri katjone). U zemljinoj kori gvožđe je uključeno u silikatne minerale u fero-valentnom stanju, dok je u jezgru i u neki meteoritima u elementarnom obliku (Frost, 1991).

Poznato je da na visokim temperaturama, sa malom koncentracijom kiseonika, dolazi do formiranja čvrstog rastvora titanomagnetita koji sadrži magnetitsku i ilmenitsku komponentu, pri čemu ilmenitska komponenta može biti u rasponu od 7% do 54% (Buddington, 1956). Opadanjem temperature parcijalni pritisak kiseonika raste što nepovoljno utiče na formiranje magnetitske faze i favorizuje obrazovanje hematita na mesto magnetita (Buddington & Lindsley, 1964). Kada je reč o čvrstim rastvorima situacija je nešto drugačija. Eksperimentalno je dokazano da je nemoguće laboratorijski dobiti smešu magnetita i ilmenita (Basta, 1959). Proces koji se zapravo odvija u prisustvu viška TiO_2 komponente jeste formiranje Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 / Fe_2O_3 - FeTiO_3 serije rastvora, gde se FeTiO_3 obrazuje oksidacijom Fe_2TiO_4 . Takođe je konstatovano da za obrazovanje magnetit-ilmenit prorastanja mora postojati, na temperaturama između 600–1300°C, stabilna rastvorljivost

ilmenit-hematit serije čvrstih rastvora (Webster & Bright, 1961; Taylor, 1964; Lindsley, 1962). Kao što vidimo usled obrazovanja Ti–magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$) na visokim temperaturama i naknadnom oksidacijom usled porasta sadržaja kiseonika ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \gamma\text{-FeTiO}_3$) za očekivati je da sadržaj TiO_2 opada krećući se od bazičnih ka kiselijim stenama. Takođe, posmatrajući rezultate hemijskih analiza magnetita iz različitih stadijuma evolucije magme (Buddington & Lindsley, 1964; Dare et al, 2014) može se zaključiti da je koncentracija Ti znatno veća u bazičnim (stratiformni gabro-peridotitski kompleksi, Fe-Ti ležišta) i intermedijarnim sredinama (andeziti) nego u kiselim stenama i postmagmatskim produktima.

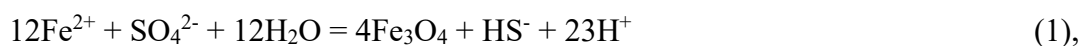
Magnetit je mineral prisutan u velikom broju stena, a samim tim i geoloških procesa i može nam, posmatrajući uslove koji su doveli do njegovog obrazovanja, pomoći u sagledavanju šire geološke slike. Zapravo varijacije u genetskim (fizičko-hemijskim) uslovima obrazovanja stene u kojoj je magnetit formiran svakako diktiraju njegov hemijski sastav (Hutton, 1950; Buddington & Lindsley, 1964; Razjigaeva & Naumova, 1992; Deer et al., 1992).

2.1.1.2. Obrazovanje magnetita u sistemima porfirskih ležišta bakra

Kristalizacija magnetita u okviru silikatne i sulfidne faze se jasno razlikuje po sadržaju mikroelemenata u ovom mineralu. Poznato je da je silikatni rastop bogat litofilnim a sulfidni halkofilnim elementima. Tokom diferenciranja sulfidnog rastopa ne dolazi do obrazovanja silikatnih minerala i samim tim litofilni elementi se koncentrišu u magnetitu s obzirom na njihovu kompatibilnost sa magnetitskom strukturom. Rano formirani magnetit iz Fe-bogatih sulfidnih rastopa sadrži znatnu količinu litofilnih mikroelemenata ali kako proces frakcionacije napreduje dolazi do osiromašenja ovih elemenata u rastopu pa tako magnetit kasnijih stadijuma biva osiromašen sadržajem ovih mikroelemenata (Dare et al., 2014; Boutroy et al., 2014).

Obazirući se na genetsku uslovljenost obrazovanja magnetitske faze sa sastavom magme, temperaturom i parcijalnim pritiscima kiseonika može se zaključiti da pojava magnetita u porfirskim ležištima značajno utiče na deponovanje rudonosnih (sulfidnih) minerala (Frost, 1991; Lindsley, 1991). Tako Sun et al. (2013) primećuju genetsku povezanost magnetit-hematit prorastanja sa formiranjem Cu-porfirskih ležišta. Kao što je poznato za formiranje porfirskih ležišta potrebna je magma sa visokim $f\text{O}_2$ tj. „formiranje porfira je inicirano injektovanjem oksidovane magme zasićene S^- i metalnim jonima“ (Sillitoe, 2010).

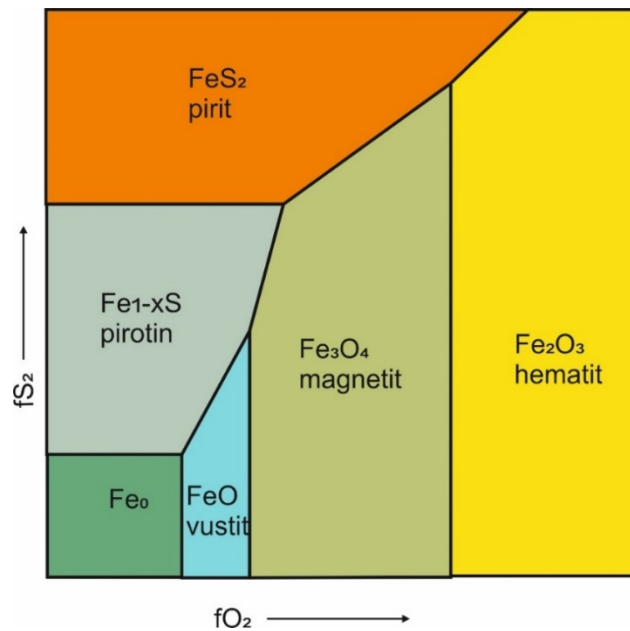
Kao što vidimo sa slika 4 i 5, sa porastom parcijalnih pritisaka kiseonika i sumpora i dostizanjem fajalit-magnetit-kvarc bafera (FMQ) počinje obrazovanje magnetita kao i odgovarajućih sulfidnih minerala. Ovaj proces se može opisati hemijskom jednačinom (1) (prema Sun, 2013):



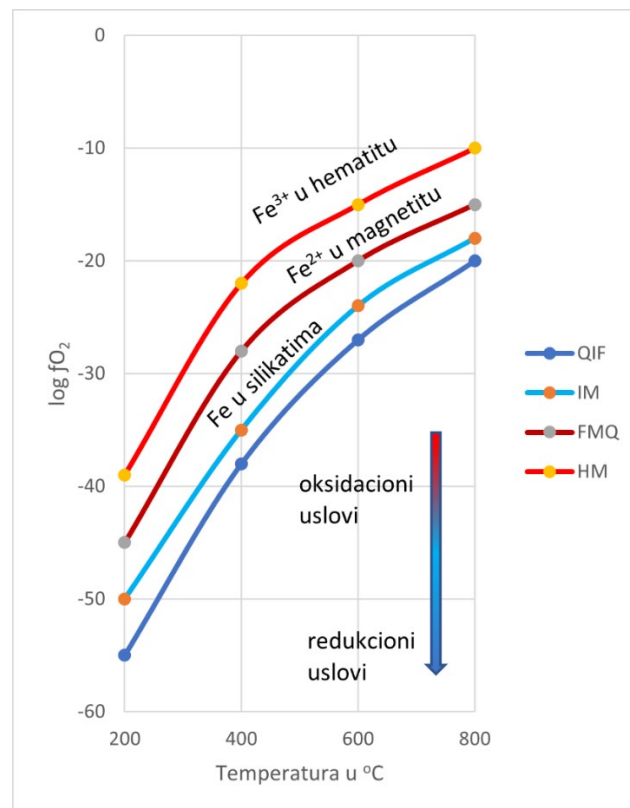
gde je formiranje magnetita praćeno redukcijom sulfata do sulfida.

Imajući u vidu da je injektovana magma porfirskih sistema, nakon redukcije sulfata i obrazovanja magnetita, sulfidnog karaktera, Cu će kao izrazito halkofilan element, nakon faze konsolidacije magme i formiranja hidrotermalno/pneumatolitskog fluida, formirati karakteristične Cu-sulfide, bornit i halkopirit što sa magnetitom čini jezgro porfirskog sistema. Nakon obrazovane asocijacije jezgra (zona K-metasomatoze) i postepenog opadanja temperature, dolazi do niza alteracija praćenih promenama koncentracija O_2 što u slučaju magnetita dovodi do oksidacije Fe komponente i obrazovanja hematita (proces martitizacije, granica HM bafera). Postoji i obrnuti proces kada dolazi do transformacije hematita u magnetit koja je praćena promenom iz oksidacione ka redukcionoj sredini – varijetet magnetita mušketovit. Dalji tok procesa evolucije porfirskog ležišta prati intenziviranje procesa sulfidizacije i obrazovanje parageneze pirit-halkopirit-

magnetit/hematit. U slučaju magnetit-hematit transformacija promene se mogu pratiti kako teksturno tako i sadržajem hemijskih primesa.



Slika 4. Prikaz polja stabilnosti sulfida i oksida gvožđa u odnosu na $fO_2 - fS_2$ fazni dijagram (prema Nadoll et al., 2014).



Slika 5. Prikaz $\log fO_2$ - $T(^{\circ}C)$ dijagrama (bafera) za Fe-Si-O sistem. HM: hematit-magnetit; FMQ: fajalit-magnetit-kvarc; IM: gvožđe(Fe^0)-magnetit; QIF: kvarc- gvožđe(Fe^0)-fajalit (prema Frost et al., 1988; Frost, 1991, Nadoll et al., 2014).

2.1.1.3. Razlikovanje magmatskog i hidrotermalnog magnetita

Značaj magnetita kao petrogenetskog indikatora je posledica geološkog diverziteta ovog minerala, koji se javlja u gotovo svim etapama obrazovanja stena. Samim tim postoji potreba za razlikovanjem magnetita iz različitih faza. Veliki broj radova je napisan na temu magmatski obrazovanog magnetita i to posmatrano kroz procese vezane za sastav matične magme, temperature, pritisaka, hlađenja, parcijalnih pritisaka kiseonika i sumpora, silikatno/sulfidne aktivnosti (Buddington & Lindsley, 1964; Ghiorso & Sack, 1991; Haggerty, 1991; Mollo et al., 2013; Whalen & Chappel, 1988; Nadoll et al., 2014; Dare et. al., 2014). Poznato je da hlađenjem magme dolazi do frakcione kristalizacije i u skladu s tim do promene sastava rezidualne tečne faze u zavisnosti od particionih preferencija (afinitet elementa prema mineralnoj fazi) sadržanih elemenata pa samim tim i do specifičnog hemijskog „potpisa“. Dare et. al. (2014) su pokazali da sadržaj mikroelemenata u magnetitu može biti upotrebljen ne samo u okviru magmatskih, već i u okviru hidrotermalnih sistema. Zapravo, kako ovi autori navode, odnos Ni/Cr se razlikuje u silikatnim i hidrotermalnim stadijumima. Uzrok tome je verovatno uparenost ova dva elementa u silikatnoj i neuparenosti u hidrotermalnoj fazi usled slabije rastvorljivosti Cr u fluidima. U tom slučaju dolazi do promene odnosa ova dva elementa koji se obično prikazuje u korelaciji sa sadržajem Ti (ppm) na diskriminacionom dijagramu. Takođe treba obratiti pažnju na sadržaj ostalih mikroelemenata. Kao glavni mikroelementi u magnetitu konstatovani su Ti, Mn, V, Mg, Al, Cr, Ga, Co, Ni, Zn i Sn. Posebnu pažnju treba obratiti na sadržaj Ti (<2wt%) i Al (<1 wt%) koji ukazuju na hidrotermalno poreklo (Ray & Webster, 2007; Dupuis & Beaudoin, 2011; Nadoll et al., 2012; 2014). Kao još jedan indikator porekla magnetita može se uzeti prisustvo inkompatibilnih elemenata. U slučaju magnetita to su Ca i Si koji su po pravilu izostaju u magmatskom stadijumu ali mogu biti prisutni u hidrotermalnom.

2.1.2. Teksture transformacija Fe-Ti oksida

Jedna od glavnih odlika FeO-Fe₂O₃-TiO₂ mineralnog sistema jeste pojava brojnih tekstura transformacija koje se obrazuju naročito u evoluciji magmatsko-postmagnatskih procesa. Na taj način, na račun prvobitno obrazovane mineralne asocijacije kristalizacijom na visokim temperaturama u magmatskom stadijumu, tokom hlađenja magme i pod dejstvom naknadnih fluida, dolazi do obrazovanja novih asocijacija minerala ovog sistema. Na taj način, najzastupljeniji minerali ovog sistema u prirodi magnetit, ilmenit, hematit i rutil, veoma često se zajedno javljaju obrazujući upečatljive teksture izdvajanja i zamenjivanja. Sve ove sekundarne teksture transformacija, od kojih su najčešće magnetit-ilmenit izdvajanja i magnetit-hematit zamenjivanja, svedoče o promena unutar sistema koje su se odigravale nakon prvobitne kristalizacije. Pored ovih tekstura koje se odigravaju unutar FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema, pod dejstvom naknadnih fluida dolazi do obrazovanja i tekstura zamenjivanja čiji su krajnji produkti i drugi minerali van pomenutog sistema. Jedan od takvih primera jeste markantna tekstura zamenjivanja magnetita piritom. Dalje u tekstu, opisane su neke od najčešćih tekstura transformacija Fe-Ti oksida.

2.1.2.1. Magnetit-ilmenit izdvajanja

Ispitivanjem tekstura Fe-Ti oksida dolazimo do značajnih informacija u vezi genetskih uslova obrazovanja ovih minerala. Jasno je da distribucija mineralnih zrna u teksturnom sklopu (kao i mnoge druge teksturne karakteristike) zavise od fiziko-hemijskih (termodinamičkih) uslova poput temperature, pritiska, koncentracije, parcijalnog pritiska volatilnih komponenata, itd, ali isto tako u značajnoj meri i od režima hlađenja minerala odnosno stene.

Eksperimentalnim ispitivanjem FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema, Buddington & Lindsley (1964) otkrivaju genetske faktore koji dovode do formiranja karakterističnih tekstura prorastanja ilmenita i magnetita. Oksidacija serije magnetit-ulvospinel (Mgt-Usp), a ne izdvajanja (*exsolutions*), dovodi

do formiranja ilmenitskih lamela. S obzirom na P-T uslove ovaj proces se može odvijati dvojako (Haggerty, 1991):

- a) na temperaturama nižim od 600 °C i malim vrednostima pritiska,
- b) na temperaturama iznad 600 °C sa malim do umerenim pritiskom.

Uzimajući kao dominantni genetski oblik (b), Buddington & Lindsley (1964) definišu tri tipa prorastanja ilmenita u titanomagnetitu:

- a. trelis tip,
- b. sendvič tip i
- c. kompozitni tip.

Trelis tip oksidacije se odlikuje formiranjem paralelnih ilmenitskih lamela duž oktaedarskih pljosni minerala domaćina (titanomagnetita) (oksieksolucija). Formirani ilmenit pokazuje oštre ivice na kontaktu kao i postepene prelaze (kontinuirane) prelaze na pljosnima van kontakta što ukazuje na proces difuzije. Širina lamela je uniformna i kreće se od oko 10 μm do 20 μm kod super-trelis oksidacije. S obzirom na lokalizovano formiranje ilmenitskih lamela oko pukotina, silikatnih zrna i na graničnim zonama sa titanomagnetitom, jasno je da proces oksidacije dovodi do formiranja ovih lamela a ne, kao se ranije mislilo, proces izdvajanja (eksolucije).

Sendvič tip oksidacije ima značajno šire lamele (25-50 μm) koje se formiraju duž oktaedarskih pljosni. Za razliku od trelis tipa, lamele kod ovog tipa oksidacije su retko paralelne i ne pokazuju postepen prelaz na terminalnim pljosnima.

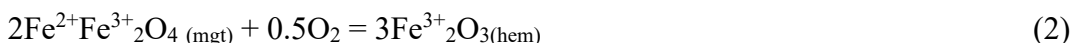
Kod kompozitnog tipa konstatuju se anhedralna do euhedralna zrna ilmenita u titanomagnetitu, kao i odsustvo orijentacije zrna u nekom od kristalografskih pravaca sa mineralom domaćinom.

Treba napomenuti da osim Trelis tipa ostala dva slučaja mogu biti i posledica oksidacije ali i primarne kristalizacije. S obzirom da je formiranje ilmenita strukturno kontrolisano, pojava rutila u kasnijim fazama (postmagmatski) se može očekivati na pozicijama koje je ranije zauzimao ilmenit, zajedno sa hematitom koji nastaje usled procesa ovih transformacija.

2.1.2.2. Magnetit-hematit zamenjivanje

Gotovo u svim stenama u kojima se pojavljuju magnetit i hematit, javlja se međusobna zamena ova dva minerala. Kada je u pitanju proces zamene magnetita hematitom dolazi do formiranja specifičnog teksturnog sklopa koji se naziva martit. U procesu koji je suprotan ovom, tj. u slučaju kada hematit prelazi u magnetit, dolazi do formiranja varijeteta mušketovita. Ova transformacija je možda jedna od najučestalijih redoks reakcija u stenama, a pogotovo u okviru rudnih ležišta formiranih pod hidrotermalnim uslovima. Ona je predstavljena sledećim reakcijama (Mücke, 2005):

Hemijska jednačina (2) prikazuje proces martitizacije,



dok jednačina (3) prikazuje obrazovanje mušketovita.



U slučaju procesa martitizacije pločaste forme hematita se uglavnom obrazuju duž oktaedarskih pljosni magnetita, ali i duž pukotina i mogu kompletno zameniti magnetit (Ramdohr, 1969). Ovaj proces se u laboratorijskim uslovima odvija na visokim temperaturama dok je u prirodi on konstatovan na manjim temperaturnim vrednostima. Ipak treba pomenuti da i u prirodnim uslovima može doći do ove transformacije na visokim temperaturama (iznad 1000°C), ali jako retko. Treba reći da postoje varijacije u teksturama pomenutih transformacija u zavisnosti od genetskih uslova. Tako da se nepotpuna martitizacija teksturno može okarakterisati prisustvom relikata magnetita, a ovaj proces se takođe može odvijati duž granica zrna ili po pukotinama pa ga tada nazivamo martitizacija pod pritiskom (eng. *strain martitization*) (Baumann & Leeder, 1991; Mucke, 2005). Postoje još neki teksturni sklopovi koji se javlja u slučaju naknadnog metamorfizma, a to su varij. spekularit – (pločasti do listasti hematit), kao i zaobljeni hematit. Ono što je interesantno jeste da kada ova dva tipa hematita sadrže reliktni martit, onda je njihova geneza vezana za primarni magnetit (Mucke, 2005).

Ohmoto (2003) predlaže novi mehanizam transformacije ova dva minerala, i to drugačije od već poznatog načina obrazovanja putem redoks reakcija (dominantno u okvirima hidrotermalnog sistema). Prema ovom predlogu, transformacija se odvija po sledećoj jednačini (4):

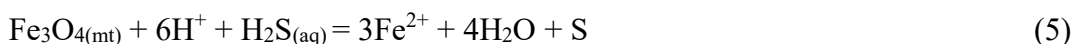


Iz ove jednačine je očigledno da ne dolazi do promene valentnog stanja gvožđa, a samim tim reakcija nije oksido-redukcija. Gore prikazana reakcija data je za zamenu hematitom magnetitom gde pritom treba reći da reakcija važi u oba smera, tj. Isto tako pri nastanku hematita na račun magnetita. Treba napomenuti da reakcija formiranja magnetita iziskuje luženje Fe^{2+} u kiseloj sredini (Mucke, 2005). Ono što je značajno istaći jeste da je mehanizam ove reakcije takav da do formiranja hematita dolazi nakon ekstrakcije Fe^{2+} iz magnetita a magnetit se formira dodavanjem Fe^{2+} hematitu (Otake, 2010).

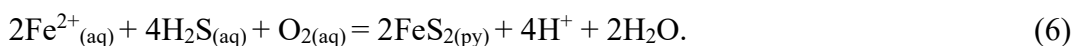
2.1.2.3. Piritizacija magnetita

Proces formiranja pirita na račun magnetita je pojava koja se često uočava u anaerobnim morskim sedimentima (npr. Canfield, 1987), ali takođe se javlja i u pojedinim rudnim ležištima (Palin & Xu, 2000). U slučaju trakastih gvožđevitih formacija (*BIF – Banded Iron Formation*) zamena magnetita piritom se odvija u hidrotermalnim uslovima i praćena je pojavama zlata (Brown et al., 2004; Pal & Mishra, 2003; Hammond & Moor, 2006). S obzirom na povezanost ovog procesa sa pojavom zlata u rudnim ležištima, bilo bi od značaja prikazati genetske uslove obrazovanja pirita (transformacijom magnetita) u toku hidrotermalnog stadijuma gde je teksturno i hemijski dokazano da je piritizacija magnetita proces koji je doveo do formiranja pirita. Pored toga, Canfield (1987) konstatuje da je za odvijanje ovog procesa (u slučaju Fe oksida u rudnim ležištima i sedimentima) potrebna sredina sa koncentracijom H_2S većom od 1mM što pruža mogućnost upotrebe magnetita/pirita kao paleosulfidnih indikatora.

Jasno je da se ovaj proces odvija u sredini bogatoj sumporonosnim fluidima. Dugo se smatralo da se ovaj proces odvija putem difuzije u čvrstom stanju, međutim nedavno je primećen drugačiji mehanizam formiranja kod kojeg rapidnim rastvaranjem i taloženjem (eng. *coupled dissolution-precipitation reaction*) dolazi do formiranja novog minerala na račun primarnog. Neki od primera ovog procesa su transformacija pentlandita u violarit (Tenailleu et al., 2006; Xia et al., 2009) i kalaverita u zlato (Zhao et al., 2009). Qian et al. (2010) eksperimentalno dokazuju da je, u hidrotermalnim uslovima do 300°C, gore-pomenuti proces doveo do transformacije magnetita u pirit. On navodi da se obrazovanje pirita odvija u dve faze i to (5):



gde dolazi do redukcionog rastvaranja magnetita u kiseloj sredini, a zatim i do oksidacione precipitacije pirita (6):



2.1.2.4. Alteracija Fe-Ti oksida u vulkanskim stenama

Nakon inicijalne faze formiranja kristalizacionih produkata, tj. faze formiranja primarne mineralne asocijacije iz magmatskog rastopa, sa opadanjem temperature dolazi i do promene genetskih uslova pa samim tim i do redistribucije elemenata i stvaranja novih minerala. Proces nastanka novih mineralnih faza na račun već stvorenih, sa promenom genetskih uslova, nazivamo mineralne alteracije. U zavisnosti od geochemijskih karakteristika konstituenata prethodne mineralne faze, novoformirani mineral će prostorno ili ostati na mestu formiranja prethodnog minerala ili se mobilizovati kroz rastvor i deponovati na mestu koje odgovara novom hemijskom produktu.

Kao što je već poznato, alteracija Fe–Ti oksida u vulkanskim stena je posledica delovanjem hidrotermalnih rastvora. S obzirom na temu rada, u daljem tekstu fokusiraćemo se na minerale TiO_2 sastava (rutil i anatas) koji su konstatovani u ispitivanom okviru. Rutil nastaje transformacijom prethodne, Ti bogate magmatske faze (sfen, ilmenit, Ti-magnetit), pod hidrotermalnim uslovima na temperaturama od 400°C do 700°C , dok u nealterisanim magmatskim stenama izostaje (Force, 1980). Iako se ne javlja u vulkanskim stenama, Haggerty (1976) navodi da postoje slučajevi kad usled sekundarne oksidacije vulkanskih stena dolazi do prorastanja rutila i primarnih Fe-Ti oksida, ali da su ove pojave toliko fine da se ne mogu analizirati standardnim mikroskopskim metodama. S obzirom da Ti ne pripada grupi mobilnih elemenata (Czamanske et al., 1981), formiranje rutila se odvija na mestu prethodne Ti-bogate faze (Rabbia et al., 2009). Treba reći da pored rutila postoje još tri polimorfa ovog sastava - anatas, brukit i $\text{TiO}_2\text{-II}$ (Udubasa, 1982), gde, kako Lindsley (1976) navodi, granica faza ima više kinetički nego ravnotežni karakter. Ramdohr (1975) konstatuje da rutil predstavlja najstabilniju fazu u prirodnim uslovima. Na veoma niskim temperaturama dolazi do formiranja anatasa i leukoksena umesto rutila.

Značaj genetskih ispitivanja rutila može se ogledati u njegovoj povezanosti sa porfirskim ležištima Cu/Mo. Na mineralnim preparatima iz porfirskih ležišta rutil se gotovo uvek uočava u vidu fino-dispergovanog finozrnog agregata koji se ne retko javljaju i u vidu inkluzija u sulfidima. Takođe su konstatovane fine orijentisane lamele rutila po piritu/halkopiritu (Udubasa, 1982). Teksturno se javlja još i u formi reliktnog ilmenita tj. intenzivna transformacija prorastanja magnetit-ilmenit gde ostaju forme ilmenita zamenjene rutilom.

Ispitujući vezu rutila sa koncentracijom bakra, Czamanske (1981) konstatuje da je zastupljenost rutila kao i veličina zrna u direktnoj vezi sa Cu koncentracijom u rudi, što proističe iz zaključka da kalijaska alteracija pogoduje obrazovanju ovog minerala.

Rabbia (2009) dovodi u vezu sadržaj Mo u rutilu sa obrazovanjem porfirske rude bogate molibdenitom, pa tako konstatuje da rutil siromašan Mo upućuje na molibdenom bogatu rudu dok u slučaju veće koncentracije Mo u rutilu zaključuje da je ruda siromašnija ovim metalom.

2.1.3. Geotermobarometrija Fe-Ti oksida

Poznavanje termodinamičkih parametara pod kojima je došlo do obrazovanja neke mineralne asocijacije je jako značajna informacija koja nam može poslužiti u cilju determinacije genetskih uslova koji su doveli do formiranja ispitivanih minerala. S obzirom na široku rasprostranjenost minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema, u petrološkom smislu, poznavanje temperaturnih i barometrijskih podataka vezanih za ove okside može pomoći u preciznijoj determinaciji stena, ali

isto tako i kao diskriminaciona metoda početka alteracionih procesa koji eventualno vode ka formiranju rudnih ležišta.

Teorijska i eksperimentalna osnova ovog procesa usavršava se zadnjih 60 godina. Prvi značajniji doprinos na ovom polju datira još iz pedesetih godina prošlog veka (Buddington et al., 1955; Buddington, 1956). Pomenuti autori konstatuju da je sadržaj TiO_2 komponente u magnetitu zapravo funkcija temperature. Istovremeno, Verhoogen (1962) demonstrira da pored temperature i parcijalni pritisak kiseonika (pO_2) određuje koncentraciju TiO_2 . Problemi koji su pratili praktičnu primenu ovog teorijskog okvira su eksperimentalno određivanje sastava čvrstih rastvora magnetit-ulvospinel i ilmenit-hematit, ekstrapolacija dobijenih rezultata na prirodne sisteme kao i stepen uticaja mikroelemenata (koji se javljaju u prirodnim sistemima) na rezultate. Prva dva problema uspešno rešavaju Buddington & Lindsley (1964) konstruišući Fe-Ti dijagram sa vrednostima za temperaturu i pritisak. Nakon ovog njihovog pionirskog i iscrpnog rada, niz istraživača pokušava da pojednostavi i usavrši ovaj proces (Carmichael, 1967; Powell & Powell, 1977; Andersen & Lindsley, 1979, 1981, 1988; Lindsley & Spencer, 1982; Stormer 1983; Stormer & Whitney, 1985; Lindsley et al., 1990; Sack & Ghiorso, 1991).

Ova metoda dobijanja termodinamičkih parametara bazirana je, prilikom praktične primene, na rezultate hemijske analize. Zapravo suština ove metode leži u reakciji između teseralnih i romboedarskih oksida (izraz 7).



Za koje je Gibsova slobodna energija, date u izrazu (8)

$$\Delta G = \mu_{Fe_2O_3} + \mu_{Fe_2TiO_4} - \mu_{FeTiO_3} - \mu_{Fe_3O_4} \quad (8)$$

gde je μ_i hemijski potencijal i komponente.

Pošto je ΔG u funkcionalnoj zavisnosti od temperature, pritiska i hemijskog sastava, izračunavanje temperature zahteva hemijsku ravnotežu ($\Delta G=0$) i poznavanje pritiska (Ghirosso & Sack, 1991). Zbog prilično robusne računске procedure (detaljan prikaz izlazi iz okvira ovog rada), danas su u upotrebi različiti softverski paketi koji omogućavaju veoma brzo izračunavanje P, T uslova na osnovu hemijske analize ispitivanih termo parova.

2.1.4. Magnetna svojstva Fe-Ti oksida

Magnetna svojstva minerala spadaju u grupu značajnih fizičkih osobina kako zbog praktične, tako i zbog svoje naučne vrednosti. U slučaju grupe minerala Fe-Ti oksida poznavanje ovih osobina može značajno uticati na interpretaciju geoloških procesa koji su doveli do formiranja određene geološke formacije, ali i u određivanju starosti stena ili prospekcije rudnih ležišta. Da bi opisali magnetna svojstva ove grupe minerala potrebno je definisati magnetne osobine koje ovi minerali mogu imati. Ponašanje minerala u magnetnom polju može se predstaviti kroz sledeće četiri grupe prikazane u tabeli 1.

S obzirom da govorimo o magnetizmu minerala, dodaćemo još neke osobine magnetizma koje će biti upotrebljene u cilju opisivanja magnetnih fenomena Fe-Ti oksida, a koje su u nastavku teksta sažeto opisane koristeći udžbenik iz paleomagnetizma Cvetkov (2021). *Kirijeva (Curie) T_C temperatura (Kirijeva tačka)* je temperatura na kojoj minerali (i materijali) gube magnetična svojstva. Analogno Kirijevoj temperaturi za feromagnetike, postoji i *Nilova temperatura T_N* iznad koje antiferomagnetici prelaze u paramagnetike.

Tabela 1. Tipovi magnetizma kod minerala.

Tip magnetizma	Karakteristični primer minerala
Dijamagnetizam	
Minerali (i materijali generalno) koji u prisustvu magnetnog polja ne pokazuje magnetne osobine tj. čiji atomi i molekuli nemaju permanentne magnetne momente. Pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja u njima se indukuju magnetni dipolni momenti u smeru suprotnom spoljašnjem polju. Time se stvara efekat sila odbijanja.	Samородni bizmut (najjači dijamagnetski efekat)
Paramagnetizam	
Minerali koji imaju nesparene elektrone i koji se u dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja delimično orijentišu u smeru polja. Nakon uklanjanja tog polja paramagnetici se vraćaju u prethodno stanje.	Hornblenda, olivin, svi feromagnetici iznad Kirijeve temperature
Feromagnetizam	
Kod ove grupe minerala postoje izražene permanentne magnetične osobine (ostaju i nakon uklanjanja magnetnog polja), koje se javljaju kao posledica usmerene orijentacije magnetnih domena. Pored feromagnetizma postoji i <u>ferimagnetizam</u> kod koga su magnetni momenti susednih atoma (ne moraju biti iste vrste) koji čine podrešetke suprotno orijentisani tj. anti paralelni i različite veličine .	Magnetit, maghemit, greigit
Antiferomagnetizam	
Kod ovog tipa magnetizma dolazi do naizmenične promene magnetnih momenata u okviru magnetnih domena. Ukoliko antiferomagnetna kristalna rešetka sadrži oštećenja, prazna mesta (vakancija) ili nečistoće, dolazi do odstupnja od strogog antiferomagnetnog uređenja i pojave određenog magnetni moment tzv. momenta defekta. Isto tako, kada magnetni momenti dve podrešetke A i B nisu potpuno antiparalelni, već su nagnuti pod malim uglom, neće se međusobno poništavati u potpunosti i pojaviće se određeni ukupni magnetni moment. Ove dve pojave doprinose da materijal pokazuje magnetna svojstva. Karakterističan predstavnik je hematit.	Hematit (parazitni feromagnetizam ili antiferomagnetizam); ilmenit i ulvospinel

Remanentni magnetizam predstavlja fenomen zaostale magnetizacije koji se javlja kod pojedinih minerala tzv. magnetičnih minerala. Jedan od načina na koji minerali stiču remanentnu magnetizaciju je hlađenjem od temperature rastopa do ispod Kirijeve temperature prisutnih magnetičnih minerala. Ovaj vid stečene magnetizacije ostaje nakon eliminisanja delujućeg (spoljašnjeg) magnetnog polja i naziva se *termoremanentna magnetizacija*. Predstavlja važan proces koji se dešava prilikom nastanak magmatskih stena tokom kojeg magnetični minerali sadržani u steni stiču magnetizaciju i orijentišu se u skladu sa Zemljinim magnetnim poljem. Proučavanja njihove remanentne magnetizacije pružaju tri informacije: i) o karakteristikama geomagnetnog polja, koje nam govore o procesima duboko u Zemlji; ii) o strukturi geomagnetnog

polja, što nam ukazuje na položaj stenskih jedinica u prošlosti i iii) o vremenski određenoj magnetizaciji (pravac, smer, polaritet i intenzitet) čime se dobija alat za datiranje.

Magnetne osobine ispitivanih minerala značajno zavise od vrste i rasporeda katjona u kristalnoj rešetci. Kao što smo videli, feri i fero katjoni i njihove interakcije daju najveći doprinos magnetizmu minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema i svih minerala generalno, s obzirom da je gvožđe neuporedivo zastupljeniji element u zemljinoj kori od ostalih prelaznih metala.

Magnetit je mineral kod kojeg su magnetna svojstva najviše ispitivana i čiji su rezultati ispitivanja dali veliki doprinos, ne samo u geologiji, već i drugi granama nauke poput fizike, hemije, biologije, medicine, itd. Ovaj mineral pripada grupi ferimagneta. Poreklo magnetizma ovog minerala proističe iz njegove kristalne strukture. Magnetit pripada grupi inverznih spinela gde je A (tetraedarska) pozicija popunjena Fe³⁺ katjonima, dok je B (oktaedarska) podeljena između Fe³⁺ i Fe²⁺ katjona što, ispod T_C za magnetit (<570 °C), dovodi do nejednakih intenziteta spinova A i B pozicija (anti paralelnih spinova) i rezultuje pojavom ferimagnetizma.

Po magnetnom uređenju hematit je antiferomagnetik, međutim usled parazitskog feromagnetizma odlikuje se slabom spontanom magnetizacijom (koje je okvirno dva puta manja nego kod magnetita). Magnetna struktura ovog minerala bazirana je na anti-paralelnim magnetnim podreškama A i B u kojima spinovi katjona podrešetke leže u baznoj ravni (normalni na pravac ose c) ali sa malim odklonom ugla od pravca [001] (Robinson, 2002). Magnetni moment je u tom slučaju normalan na orijentaciju spinova. Kirijeva temperatura hematita tj, njegovog parazitskog feromagnetizma iznosi 675 °C, i poklapa se sa Nilovom temperaturom na kojoj nestaje antiferomagnetizam hematita.

Hemoilmenit (ferijski ilmenit) i ilmenohematit (titano-hematit) predstavljaju čvrste rastvore između krajnjih članova izomorfne serije hematita i ilmenita, Fe₂O₃-FeTiO₃. Pod hemoilmenitom se obično navode izomorfni članovi po sastavu bliži ilmenitu, tj. bogatiji ilmenitskom komponentom, i obrnuto, ilmenohematitima se nazivaju članovi serije bogatiji hematitskom komponentom. Eksperimentalno je utvrđeno da magnetne osobine članova ove izomorfne serije zavise od udela komponenata u čvrstom rastvoru (Brown et al., 1993), što dovodi do pojave kompleksnih magnetnih osobina mineralnih faza ovog hemijskog sastava. Kao jedan od pokazatelja promene magnetnih osobina upotrebićemo molski udeo ilmenitske komponente X_{ilm}. Na sobnoj temperaturi čvrsti rastvor sastava X_{ilm} < 0.5 pokazuje svojstva spinskog parazitskog antiferomagnetizma. Kada je odnos komponenti 0.5 < X_{ilm} < 0.75 hemoilmenit pokazuje ferimagnetna svojstva, dok kod rastvora sa odnosom komponenti 0.8 < X_{ilm} < 1, antiferomagnetna svojstva (odsustvo magnetizacije).

Magnetizam hematit-ilmenit serije zavisi od magnetne strukture minerala, što je u vezi sa samom strukturom minerala, odnosno pojavom tekstura izdvajanja (*exsolutions*) na mikrometarskom do nanometarskom nivou (Harrison et al., 2006). Na primer, u slučaju postepenog hlađenja magmatskog rastopa u prvobitno homogenom članu hematit-ilmenit serije dolazi do formiranja lamela različitog hematitsko-ilmenitskog sastava usled čega može doći do promena magnetnih svojstava ovog minerala (Harrison & Redfern, 2001; Robinson et al., 2002).

2.2. Geološke karakteristike Borske metalogenetske zone

2.2.1. Pregled ranijih istraživanja

Imajući u vidu veoma značajne rudne pojave, veliki broj istraživača je, sa različitih geoloških aspekata, doprineo boljem razumevanju genetskih uslova koji su doveli do obrazovanja ove oblasti. Detaljan literaturni pregled ranijih istraživanja prikazan je u Banješević (2006). Iz tog razloga će u nastavku teksta biti prikazan samo kraći osvrt na prethodna saznanja o ovoj oblasti, a nešto detaljniji podaci biće dati za skorašnja istraživanja.

Prema poznatim izvorima prva proučavanja ove oblasti kreću negde oko 1835 godine i vezuju se za proputovanje barona *S. A. von Herdera* kroz tadašnju Srbiju. On tom prilikom prikuplja značajan broj uzoraka minerala i stena koje poklanja knezu Milošu da budu izloženi u njegovom konaku u Kragujevcu. Ovaj gest pored geološke vrednosti označava i početak muzeološkog delovanja na polju geoloških nauka.

Prvi značajni naučni rad vezan za ovu oblast objavljuje poznati nemački profesor Breithaupt (1860) koji konstatuje krupne kristale hornblende u andezitu i stenu naziva timacitom. Pored njega istraživanjem ovih prostora, u to vreme, su se još bavili *von Cotta* (1864), *Tietze* (1870) i *Szabo* (1873). Od domaćih istraživača *Žujović* (1900) u svojoj „Geologiji Srbije“ pominje geološku građu istočne Srbije, a *Radovanović* (1889) uvodi termin „Karpato Balkanidi“. Kao jedan od ključnih događaja za ovu oblast može se uzeti otvaranje borskog rudnika 1903 godine koje je označilo početak ogromnog naučnog interesovanja za Timočki magmatski kompleks (TMK). Tom prilikom *Antula* (1905) upotrebljava naziv timočki andezitski masiv. Nakon rata, *Antonijević* (1957) počinje da upotrebljava termin timočka eruptivna oblast, dok *Drovenik* (1962) prvi uvodi podelu na tri vulkanske faze.

Period izrade Opšte geološke karte SFRJ 1:100000 (počeo 1963) je naveo veliki broj geologa na proučavanje ove oblasti što se može zaključiti iz OGC tumača (*Antonijević et al.*, 1957; *Veselinović et al.*, 1964; *Veselinović et al.*, 1967; *Kalenić et al.*, 1973, 1976; *Krstić et al.* 1970). Takođe u tom periodu značajan doprinos razumevanju evolucije TMK daju i drugi autori (*Karamata & Đorđević*, 1980; *Janković*, 1977, 1990; *Janković et al.*, 1981).

Savremena istraživanja su usmerena prema širem, regionalnom, geodinamičkom, geohronološkom kao i geohemijskom sagledavanju prostora Balkanskog poluostrva. Metalogeniju Karpato-balkanida, odnosno Banat-Timok-Srednjegorje (BTS) magmatskog pojasa (slika 6) su u svojim radovima obradili (*Janković*, 1997; *Karamata et al.*, 1997; *Berza et al.*, 1998; *Ciobanu et al.*, 2002; *Karamata et al.*, 2002; *Popov et al.*, 2002). Istraživanja severno od TMK, sprovedi su uglavnom rumunski geolozi (*Cioflica et al.*, 1991; *Bojar et al.*, 1998; *Nicolescu et al.*, 1999; *Dupont et al.*, 2002, među ostalima), dok su prostiranje ovog pojasa u Bugarskoj (zona Srednjogorja) obradili (*Lilov & Chipchakova*, 1999; *von Quadt et al.*, 2001, 2002; *Kouzmanov et al.*, 2001; *Velichkova et al.*, 2001; *Kamenov et al.*, 2003; *Handler et al.*, 2003, među ostalima).

Magmatizam TMK, i ustvari celog BTS pojasa, značajan je po razviću velikih porfirskih Cu-(Au) ležišta i sa njima genetski povezanih visoko-sulfidacionih epitermalnih i drugih tipova rudnih ležišta. Na taj način, u okviru TMK, a naročito u severnom delu ovog kompleksa, izdvaja se Borska metalogenetska zona sa brojnim ležištima i rudnim telima, veoma značajnih rezerva bakra i zlata. Višedecenijska otkopavanja rude praćena su publikovanjem mnogih elaborata, studija i naučnih radova koji su imali za cilj karakterizaciju i praćenje genetskih karakteristika rude. Najnoviji podaci u rudnim rezervama ove metalogenetske jedinice mogu se naći u skorašnjem radu *Jelenković et al.* (2016).

2.2.2. Podela i opšte karakteristike vulkanskih stena

Timočki magmatski kompleks (TMK) se nalazi u istočnoj Srbiji pružajući se pravcem S-J u dužini od oko 80 km. Ovaj pojas se prema severu nastavlja na rumunske Banatite, a prema jugu na zonu Srednjegorja u Bugarskoj. U širem geološkom kontekstu ovaj pojas je deo jednog mnogo većeg planetarnog sistema, Alpsko-himalajskog pojasa koji se nalazi između Euroazijske i Afroarabijsko-indijske ploče (Janković, 1977).

Kompleks TMK je formiran uglavnom u periodu od pre oko 80–90 Ma kao produkt gornjokrednog magmatizma. Ovim višefaznim magmatskim procesom na površini terena obrazovane su uglavnom vulkanske stene, sa povremenim smenjivanjem sa sedimentima i epiklastitima. Podela na dve glavne vulkanske faze i treće sporadične, opšte je prihvaćena među istraživačima još od šesdesetih godina prošlog veka (npr. Drovenik et al., 1962; Banješević, 2006). Turonski vulkanizam predstavlja prvu fazu u okviru koje se izdvajaju hornblenda±biotit andeziti i trahiandeziti poznatiji kao „timociti“ (Braithaupt, 1860). Ove stene su visokog alkalnog (kalijskog) i kalko-alkalnog karaktera, nalaze se u istočnom delu kompleksa (slika 6) gde leže preko cenomanskih klastičnih sedimenata a prekrivene su senonskim epiklastičnim sedimentima. Boja im je svetlo-siva do zeleno-siva pokazujući holo- do hipokristalnu porfirsku teksturu sa fenokristalima amfibola centimetarske veličine. Andeziti ove faze javljaju se kao dome, tokovi lave, plitke intruzije ili vulkanoklastične stene.

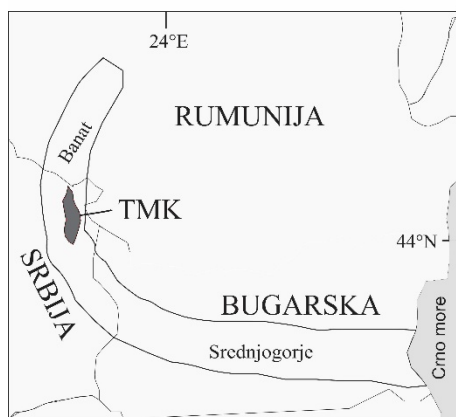
Vulkanizam druge faze ili senonski vulkanizam predstavljen je piroksenskim ili amfibolskim andezitima i andezit-bazaltima kalk-alkalnog do toleitskog karaktera. Ove stene zauzimaju centralni i zapadni deo kompleksa (slika 6). Boja ovih stena je siva do tamno siva dok im je struktura hipo- do holokristalasta, vrlo često sa fluidalnom osnovnom masom. Javljaju se u formi tokova (hialoklastične breče) i kao redeponovani vulkanoklastični materijal (Banješević, 2010).

Detaljni prikaz vulkanizma Timočkog magmatskog kompleksa i odnos ovih vulkanskih stena prema sedimentima gornje krede i drugih geološkim formacijama sa kojima su ovi vulkaniti u kontaktu, dat je u doktorskoj disertaciji Banješević (2006).

2.2.3. Hidrotermalne alteracije i obrazovanje porfirskih ležišta bakra

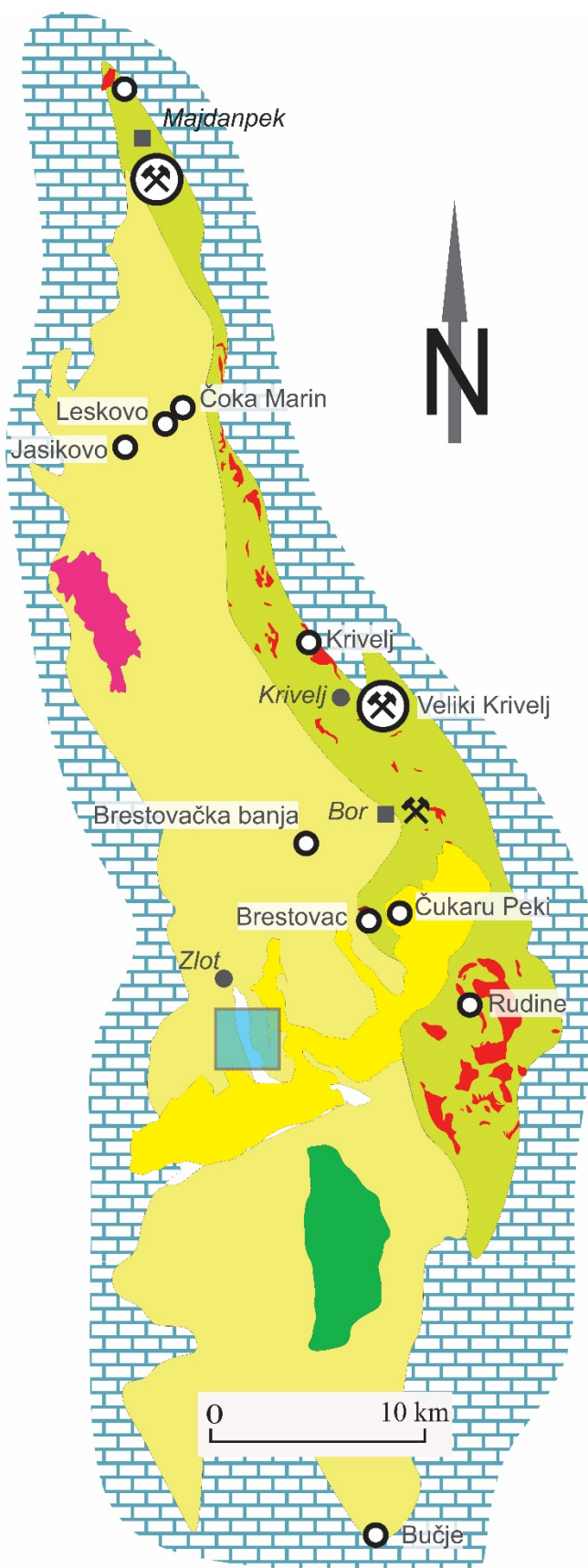
Obrazovanje porfirskih ležišta bakra praćeno je intenzivnim procesima hidrotermalnih alteracija andezitskih stena u samim ležištima, ali i na širem prostoru oko ležišta. Glinovita alteracija i silifikacija, odnosno propilitizacija vulkanskih stena su najrasprostranjeniji tipovi alteracije koji se javljaju na širem prostoru; unutar samih porfirskih ležišta u značajnoj meri javljaju još i K-alteracija i sericitizacija, dok je visoko-sulfidacioni epitermalni tip mineralizacije uglavnom praćen argilitskom do naprednom argilitskom alteracijom. Navedeni tipovi alteracije često pokazuju zonarni raspored u okviru porfirskih sistema usled kontinuirane promene u temperaturi i pH hidrotermalnih fluida.

Evolucija porfirskih ležišta je dosta složen proces i zavisi od niza geohemijskih faktora poput parcijalnih pritisaka kiseonika i sumpora kao i koncentracija rudonosnih komponenti, ali i drugih minerala koji mogu uticati na ovaj proces. Kao što smo naveli u prethodnom poglavlju, TMK je grubo podeljena na tri vulkanske faze tokom kojih je došlo do izlivanja i intrudovanja magme. Izlivni procesi su uglavnom bili eruptivnog karaktera i praćeni su formiranjem velike količine andezitskih (hornblenda±biotit i piroksenskog sastava) i vulkanoklastičnih stena kao i piroklastičnog materijala. S druge strane, utisnuta magma uglavnom se sporije hladila što je proizvelo formiranje subvulkanskih intruzivnih tela dimenzija oko 1 km² (Karamata et al., 2002). Od ove tri faze, I vulkanska faza je dala velika porfirsku Cu-(Au) ležišta Borske zone, dok su druge dve daleko manje izdašne u pogledu obrazovanja rudnih ležišta. Pored porfirskog tipa



Legenda:

	TERCIJARNI SEDIMENTI
	KAMPAN-MASTRIHT SPRUDNI SEDIMENTI
	VALJA STRŽ PLUTONIT
	GORNJOKREDNI PIROKSENSKI ANDEZITI I VULKANOKLASTITI (II VULKANSKA FAZA)
	GORNJOKREDNI HORNBLENDA ANDEZITI VULKANOKLASTITI (I VULKANSKA FAZA)
	GORNJOKREDNI HORNBLENDA ANDEZITI (I VULKANSKA FAZA)
	DONJOKREDNI I JURSKI KREČNJACI
○	MESTO UZORKOVANJA
⚒	PORFIRSKA LEŽIŠTA BAKRA
■	GRAD
●	SELO
	ZONA ZLOTSKE GEOMAGNETNE ANOMALIJE



Slika 6. Uprošćena geološka karta TMK (prema Drovenik et al., 1962; Banješević, 2006) sa prikazom lokaliteta ispitivanih uzoraka. Isečak u gornjem levom uglu predstavlja geografski položaj TMK u okviru Banat-Timok-Srednjogorje zone.

mineralizacije, kao eksploataciono atraktivna, javljaju se i vulkanogeno-masivna sulfidna orudnjenja, dok su u površinskim delovima porfirskih ležišta obrazovane zone sekundarnog obogaćenja, odnosno cementaciona ležišta bakra. Rudna ležišta Borske metalogenetske zone su klasifikovana i opisana u brojnim publikacijama od kojih se mogu izdvojiti Janković, (1990), Janković et al. (2002) i Jelenković et al. (2016), a na osnovu kojih su u nastavku teksta sažeto opisana najvažnija ležišta ove oblasti.

Kao najznačajnija ležišta Borske metalogenetske zone izdvajaju se:

- a. Porfirsko Cu-(Au) ležište Majdanpek. Ovo ležište, koje spada među najveća u jugoistočnoj Evropi, podeljeno je na Južni i Severni revir, a u pojedini delovi ležišta su obogaćena olovno-cinkanim, magnetitskim ili molibdenitskim orudnjenjem. U južnom reviru uglavnom je obrazovana tipična porfirski ruda, dok se Severni revir karakteriše širokom kontaktnom zonom i pojavom, pored tipičnih porfirskih ruda, takođe i skarnovskih Pb-Zn rudnih tela.
- b. Porfirsko Cu-(Au) ležište Bor, u okviru kojeg se javljaju i rudna tela masivnih sulfida, odnosno visoko-sulfidaciona epitermalna Cu-Au rudna tela manjih dimenzija (do par stotina metara).
- c. Porfirsko Cu ležište Veliki Krivelj i zona Mali Krivelj-Cerova; ovi tipični porfirski sistemi karakterišu se nižim Cu sadržajem u primarnoj rudi, ali zato razvićem cementacionih zona sekundarnog obogaćenja bakrom u gornjim, površinskim delovima ležišta.

Pored navedenih ležišta, u okviru ove rudonosne zone javljaju se i brojna druga orudnjenja i pojedina manja ležišta (ležište bakra Gornja Lipa, polimetalno (Cu-Au-Ag-Pb-Zn) ležište Čoka Marin, itd.), a intenzivnim geološkim istraživanjima u poslednje dve decenije otkriveni su i pojedini novi tipovi orudnjenja (npr. mineralizacije zlata u sedimentima – Korkan i Bigar Hil), kao i nova ležišta poznatog načina postanka (npr. porfirski do visoko-sulfidacioni epitermalni tip Cu-(Au) ležišta – Čukaru Peki).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Uzorci i lokaliteti

U cilju uzorkovanja glavnih tipova vulkanskih stena i najznačajnijih porfirskih ležišta bakra cele Borske zone, odnosno TMK, prikupljanje uzoraka obavljeno je na više načina: 1) ranijim terenskim istraživanjima, uglavnom u periodu od 2002. do 2016. godine, uzorkovani su pojedini lokaliteti (Krivelj, Brestovac i Brestovačka banja), a isto tako i ispitivana porfirski ležišta bakra (Majdanpek i Veliki Krivelj); 2) uzorci sa lokaliteta (Rudine, Čukaru Peki i Leskovo) istražnih područja kompanija *Rakita Exploration doo Bor* i *Tilva doo* potiču iz istražnih bušotina, a ova jezgra bušotina su najpre ispitivana u okviru ranijih izveštaja koji su rađeni za potrebe pomenutih kompanija u periodu od 2012. do 2018. godine; 3) uzorci sa područja Zlota predstavljaju takođe ranije ispitivana jezgra bušotina; 4) uzorkovanje pojedinih lokaliteta, odnosno izdanaka i profila vulkanskih stena terenskim radom u okviru ove doktorske disertacije (lokaliteti: Majdanpek, Čoka Marin, Jasikovo i Bučje). Na taj način, prikupljeni su uzorci sa ukupno 13 lokaliteta u okviru TMK, a svi ispitivani lokaliteti prikazani su na slici 6. Sumarni pregled ispitivanih uzoraka dat je u tabeli 2, dok će u nastavku teksta biti prikazan detaljniji opis svakog lokaliteta i načina odabira uzoraka.

3.1.1. Profili i izdanci andezita I vulkanske faze

Lokalitet Krivelj. U blizini sela Krivelj, pored puta koji vodi od sela severno prema lokalnosti mali Krivelj, otkriveni su izdanci hornblenda andezita sa fenokristalima hornblende centimetarskih dimenzija. Stena pokazuje stubasto do pločasto lučenje i holo- do hipokristalastu porfirsku teksturu kao i masivnu do blago fluidalnu teksturu. Starost ovih stena je prethodno određena radovima na cirkonu i iznosi 84.66 ± 0.5 Ma (von Quadt et al., 2002). Analizirani uzorak hornblenda andezita uzet je sa centralnog dela profila, prikazanog na slici 7.

Lokalitet Majdanpek. Ispitivani andezit sa ovog lokaliteta se nalazi na oko 5-6 km severno od grada i porfirskog Cu-(Au) ležišta Majdanpek i za sada je najsevernije konstatovana pojava hornblenda andezita. Tokom terenskog rada uzeta su dva uzorka sa izdanka svežeg andezita dužine 100-200 m i visine do 2 m, a stena odgovara hornblenda andezit porfiru.



Slika 7. Centralni deo izdanka u blizini sela Krivelj – tipičan lokalitet hornblenda andezita I vulkanske faze; obratiti pažnju na stubasto do pločasto lučenje.

Tabela 2. Spisak i opis ispitivanih uzoraka koji sadrže minerale FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema (Fe-Ti okside): magnetit (Mgt), hematit (Hem), hemoilmenit (HI) i rutil (Rt).

	Reprezentativni uzorak / Lokalitet		Tip stene	Prisutni Fe-Ti oksidi
Stene I vulkanske faze (Turonski andeziti); 6 uzoraka pregledanih u okviru doktorata				
1	VK2002/01**	Krivelj	Hornblenda andezit	Mgt, HI, Hem
2	MK2016/1	Majdanpek	Hornblenda andezit porfir	Mgt, HI, Hem, Rt
3	MK2016/2**			
4	ČM2015/2	Čoka Marin	Hornblenda andezit	Mgt
5	BRE10	Brestovac	Hornblenda andezit, vulkanoklastit	Mgt, Hem
6	BRE13			
Stene II vulkanske faze (Senonski andeziti); 5 uzoraka pregledanih u okviru doktorata				
8	JSK2015/1	Jasikovo	Piroksenski andezit, hijaloklastit	Mgt
9	JSK2015/2			
10	BB-9	Brestovačka banja	Piroksen-hornblenda andezit, vulkanoklastit	Mgt, Hem
11	BB10/1			
12	BČ2016/1	Bučje	Piroksenski andezit	
Vulkaniti područja Zlot; ukupno 54 uzoraka (raniji radovi); 12 pregledanih u okviru doktorata				
13	Zlb ₂ -01		Biotit–augitski latit (sa lokalnim varijacijama)	Magnetit igličasti i zrnasti
14	Zlb ₂ -03			
15	Zlb ₂ -05			
16	Zlb ₃ -07			
17	Zlb ₃ -09			
18	Zlb ₄ -01			
19	Zlb ₄ -07			
Rudine; ukupno 43 uzoraka(raniji radovi); 14 pregledanih u okviru doktorata				
20	RTN1405/132.7		Hornblenda (±biotit) andeziti, hidrotermalno alterisani	Mgt, Rt
21	RTN 1405/516.8			Mgt,HI, Hem
22	RTN 1406/147.5			
23	RTN 1406/195.2			
24	RTN 1406/633.6			
Čukaru Peki; ukupno 76 uzoraka(raniji radovi); 11 pregledanih u okviru doktorata				
25	FMTTC1210/477*		Propilitisani biotit-hornblenda andezit	Mgt, FI
26	FMTTC1210/1511.7*		Hidrotermalno alterisani andezit; Napredna	Hem
27	FMTTC1210/1713.4*			Hem,

		argilitska alteracija	Mgt
28	TC170169/1668.87*	Hornblenda biotit andezit porfir, slabo alterisan	Mgt, Hem
29	TC170166B/2139.1*	Biotit (hornblenda) andezit porfir, brečiran i alterisan	
Leskovo ; ukupno 10 uzoraka(raniji radovi); 4 pregledanih u okviru doktorata			
30	TCLC1609_10*	Propilitisana vulkanoklastična stena, K alteracija	Mgt, Hem, Rt
31	TCLC1610_01*	Andezit porfir, orudnjani	Mgt, Hem
Porfirsko ležište Veliki Krivelj ; 20 uzorka, pregledanih u okviru doktorata			
32	VK110-04	Hidrotermalno alterisani andezit	Mgt, Hem
33	VK245-01		Mgt, Rt
34	VK255-01*		Mgt
35	VK2016/275C*		Mgt, Hem,
Porfirsko ležište Majdanpek – Dolovi I ; 12 uzoraka, pregledanih u okviru doktorata			
36	D1-7*	Hidrotermalno alterisani andezit	Mgt, Hem
37	D1-9		
38	D1-12*		
UKUPNO:			
38 uzoraka SEM metodom 12 uzoraka + LA-ICP-MS (označeni zvezdicom “*”) 2 uzoraka + XRPD i TEM (označeni “**”)		Mikroskopska ispitivanja u polarisanoj svetlosti: 84 uzoraka u okviru doktorata; 226 uzoraka iz doktorata i ranijih istraživanja	

Lokalitet Čoka Marin. Uzorak sa ovog lokaliteta uzet je pored asfaltnog puta Leskovo – Jasikovo, na prvom useku bočnog makadamskog puta koji vodi do polimetaličnog (Cu-Au-Ag-Zn-Pb) ležišta Čoka Marin. Izdanak relativno svežeg hornblenda andezita je veličine od 6-7 m u dužinu i do 4-5 m u visinu.

Lokalitet Brestovac. U oblasti sela Brestovca uzeta su dva uzorka iz napuštenog kamenoloma delimično alterisanog hornblende andezita koji se nalazi na južnom kraju sela. Ovaj kamenolom je poslednjih godina u više navrata istraživan zbog karakteristične i interesantne Cu-(Au) mineralizacije koja je prisutna u ovoj steni.

3.1.2. Profili i izdanci andezita II vulkanske faze

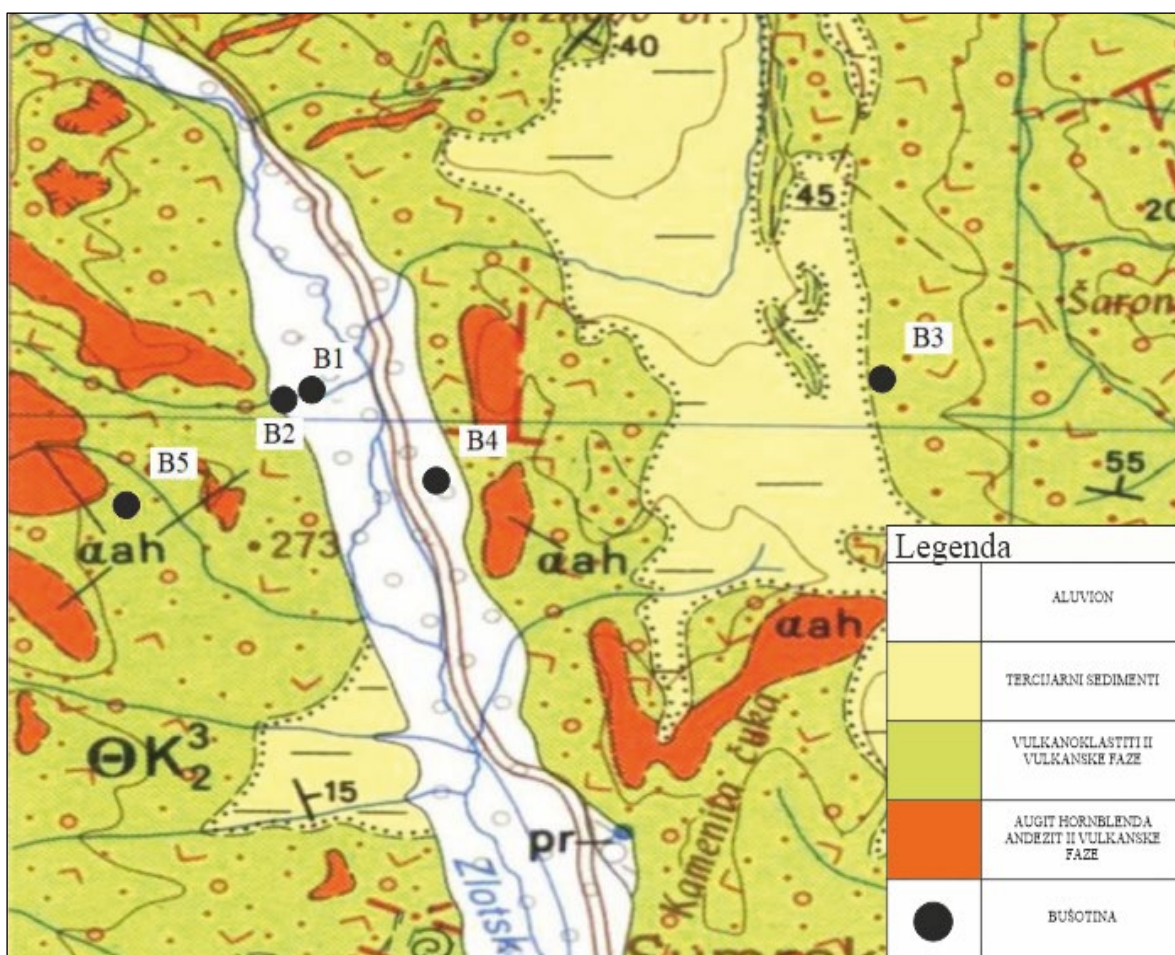
Lokalitet Jasikovo. Na području Jasikova u neposrednoj blizini sela Jasikovo prikupljena su dva uzorka sa leve strane puta u pravcu Leskova. Uzorkovane stene pripadaju piroksenskim andezitima koji delimično pokazuju formu pillow lava.

Lokalitet Brestovačka banja. Iz kamenoloma u okolini Brestovačke banje uzeta su dva uzorka stena za analizu. Ove stene su predstavljene koherentnim tokovima lave kao i vulkanoklastičnim facijama. Ove koherentne vulkanske stene pokazuju masivno do pločasto lučenje.

Lokalitet Bučje. Uzorak sa ovog lokaliteta uzet je pored puta Knjaževac-Boljevac, na relativno malom izdanku dužine 5-6 m. Lokacija ovog izdanka je za sada najjužnija uzorkovana tačka i ujedno predstavlja južni obod TMK.

3.1.3. Vulkanske stene sa područja Zlota

U periodu od 1981-84 godine na području Zlotske geomagnetne anomalije obavljena su geofizička i geološka istraživanja (Bilibajkić et al., 1984;1985) tokom kojih je urađeno istražno bušenje sa pet bušotina (bušotine B1-5). Na osnovu ovih i drugih prethodnih istraživanja (npr. OGK), kao dominantne magmatske jedinice na površini izdvajaju se vulkanoklastiti i augit-hornblenda andeziti II vulkanske faze (slika 8), mada se na samom terenu javljaju i različiti tipovi latita i drugih stena. Međutim, ranijim istraživanjima utvrđeno je značajno prisustvo neuobičajene pojave „igličastog magnetita“. Iz tog razloga su uzorci sa ovog specifičnog lokaliteta istraživani u okviru ovog doktorata. Zahvaljujući Geomagnetnom institutu – Grocka dobili smo jezgra ovih bušotina u cilju izrade preparata za dalju analizu. Jezgra su pregledana makroskopski, a 12 uzoraka koji, prema gore-navedenim istraživanjima, sadrže „igličasti magnetit“ u značajnoj meri (tabela 2) podvrgnuta su detaljnim mikroskopskim ispitivanjima.



Slika 8. Geološka karta (deo OGK 1:100000) lokaliteta Zlot sa pozicijama 5 istražnih bušotina (prema Bilibajkić, 1984, 1985).

3.1.4. Lokalitet Rudine, istražno područje Nikoličevo

Lokalitet Rudine istražnog područja Nikoličevo nalazi se JJI od grada Bora (slika 6) i uglavnom je predstavljeno alterisanim i mineralizovanim andezitima. U okviru ovog lokaliteta, ispitivani su uzorci iz istražnih bušotina za potrebe kompanije TILVA d.o.o. (Izveštaji: Cvetković et al., 2015, 2018).

U okviru prvog izveštaja (Cvetković et al., 2015) obuhvaćeno je mikroskopsko ispitivanje 29 uzoraka iz 5 bušotina (bušotine 1401-1406), od kojih je za potrebe daljih istraživanja u okviru doktorata izdvojeno 9 uzoraka iz bušotina 1405 i 1406. Ovi uzorci su izdvojeni na osnovu reprezentativnim i karakterističnim pojavama minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema, a kako su ove dve bušotine detaljnije ispitivane, njihov sumarni prikaz petroloških i rudnomikroskopskih ispitivanja dat je u tabeli 3 u kojoj su naznačeni i izdvojeni uzorci.

U okviru drugog izveštaja (Cvetković et al., 2018) obuhvaćeno je mikroskopsko ispitivanje 14 uzoraka hornblenda-andezita i vulkanoklastita ovih stena iz bušotine NRNK17003, od kojih je za potrebe doktorata izdvojeno 5 uzoraka, prema istom prethodno opisanom kriterijumu.

Tabela 3. Petrološki i rudnomikroskopski opis bušotina 1405 i 1406 sa lokaliteta Rudine, istražno područje Nikoličevo (Cvetković et al., 2015) iz kojih su uzeti uzorci za dalju analizu u okviru doktorata (osenečeni crvenkastom bojom).

RB	Uzorak	Dubina (m)	Petrološki opis i mineralizacija
Bušotina RTN 1405			
1	1405/5.1	132.7	Hipokristalni hornblenda andezit; Py, Cp, Mgt, (Rt)
2	1405/5.2	174.8	Hidrotermalno alterisana vulkanoklastična stena; Py, Cp, Mgt, (Po, Tn, Gn, Rt)
3	1405/5.4	260.7	Mineralizovani i brečirani biotit-hornblenda andezit Py, Cp, Tn, Rt
4	1405/5.5	335.9	Argilitizovani biotit-hornblenda andezit; Py, Mrc
5	1405/5.11	516.8	Hidrotermalno alterisani andezit; Py, Mgt, HI, Hem, (Cp)
6	1405/5.13	529	Umereno propilitisani hornblenda andezit; Mgt, Hi, (Py, Cp)
Bušotina RTN 1406			
7	1406/6.2	147.5	Slabo do umereno alterisan hornblenda andezit; Mgt, HI, Hem, (Cp)
8	1406/6.5	195.2	Slabo sericitisani hornblenda andezit; Mgt, Hem, (HI)
9	1406/6.6	328.2	Argilitizovan vulkanoklastični hornblenda andezit; Py, Cp, Mgt, Rt, (Hem)
10	1406/6.8a	381.1	Argilitizovan i hloritisan amfibolski andezit; Py, Mrc
11	1406/6.8b	381.1	Argilitizovan i propilitisan amfibolski andezit; Py, Mrc, Rt
12	1406/6.1	423.4	Slabo argilitizovan i propilitisan amfibolski andezit/dacit; Py, Hem
13	1406/6.12a	525	Vulkanoklastični peščar, epiklastit; Py, Mrc, Mgt

14	1406/6.12b	525	Andezitska vulkanska breča; Py, Mrc, Rt
15	1406/6.14	558.7	Argilitizovan i hloritisan hornblenda andezit; Py, (Rt)
16	1406/6.17	633.6	Argilitizovan i propilitisan hornblenda andezit; Mgt, HI, Hem, (Rt, Cp)
17	1406/6.21	684.7	Argilitizovan i propilitisan andezit; Py, Mrc
18	1406/6.23	693	Intenzivno argilitizovan i hloritisan hornblenda andezit; Py
19	1406/6.27	728.9	Propilitisani andezit; Mgt, Hem, (HI, Py)

Skraćenice: Cp – halkopirit, Hem – hematit, HI – hemoilmenit, Mgt – magnetit, Mrc – markasit, Po – pirotin, Py – pirit, Rt – rutil, Tn – tenantit. Minerali u zagradi – retko zastupljeni u uzorku.

3.1.5. Lokalitet Čukaru Peki, istražno područje Brestovac-Metovnica

Lokalitet Čukaru Peki nalazi se nekoliko kilometara južno od grada Bora (slika 6) i pripada istražnom području Brestovac-Metovnica. Na ovom lokalitetu se generalno nalaze alterisani i mineralizovani andeziti, a ranijim istraživanjima ispitivani su uzorci iz istražnih bušotina za potrebe kompanije *Rakita Exploration doo Bor* (Izveštaji: Cvetković et al., 2012, 2013, 2017a; Pačevski, 2014; Pačevski et al., 2013). Čukaru Peki zapravo predstavlja jedan porfirski sistem u kojem su obrazovana porfirsko- u donjem delu i visoko-sulfidaciono epitermalno Cu-Au orudnjenje u gornjem delu sistema (Velojić et al., 2020), a od nedavno su overene i rudne rezerve epitermalnog dela sistema čime je Čukaru Peki dobio i status ležišta.

U okviru gore navedenih izveštaja obuhvaćeno je petrografsko i rudnomikroskopsko ispitivanje 76 uzoraka iz preko 10 bušotina, kao i dodatnih 15 uzoraka koji su samo petrografski pregledani. Od svih ovih uzoraka za potrebe daljih istraživanja u okviru doktorata izdvojeno je 11 uzoraka iz bušotina FMTC1210, TC170166B i TC170169. Sumarni prikaz petroloških i rudnomikroskopskih ispitivanja ovih bušotina dat je u tabeli 4 u kojoj su još i naznačeni i izdvojeni uzorci. Ovi uzorci su izdvojeni na osnovu reprezentativnih i karakterističnih pojava minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema. Međutim, s obzirom da bušotina FMTC1210 pokriva značajan vertikalni interval, pojedini uzorci koji sadrže samo rutil takođe su izdvojeni za analizu kako bi se utvrdila eventualna vertikalna promena u načinu pojavljivanja ovog minerala.

Tabela 4. Petrološki i rudnomikroskopski opis bušotine FMTC1210 (Cvetković et al., 2012) i bušotina TC170166B i TC170169 (Cvetković et al., 2017) sa lokaliteta Čukaru Peki iz kojih su uzeti uzorci za potrebe doktorata (osenčeni crvenkastom bojom).

RB	Uzorak	Dubina (m)	Petrološki opis i mineralizacija
Bušotina FMTC 1210			
1	FMTC1210	477	Propilitisani amfibol andezit; Mgt, HI, (Hem, Cp)
2		495.8	Autobrečirani i slabo propilitisani andezit; –
3		538.0	Intenzivno propilitisani i mineralizovani andezit; Cv, Py, (Cls, Rt)
4		555.5	Hidrotermalno alterisani andezit;

			--
5		606.5	Hidrotermalno alterisana andezitska breča;
			--
6		624.0	Hidrotermalno alterisani andezit; Cv, Py, Cls, (Rt)
7		684.2	Propilitisani andezit;
			--
8		760.8	Hidrotermalno alterisani andezit;
			--
9		812.5	Piritsko-kovelinsko orudnjenje u jalovini; Py, Cv, Rt
10		833.0	Piritsko orudnjenje; Py, Rt
11		953.7	Hidrotermalno alterisani andezit; Py, Cv, Rt, (Eng, Gn, Cls)
12		1074.5	Hidrotermalno alterisani andezit sa sočivastom mineralizovanom zonom;
13		1098.9	Py, ±Mlb, (Rt, Cp, Po, Eng, Cls, Cv)
14		1213.4	Hidrotermalno alterisani andezit; Py, Cv, Mlb, Rt, (Eng, Slv, Cls, Gn)
15		1230.4	Hidrotermalno alterisani andezit; Py, Eng, Lz, Sp, Gn, Rt, Mrc, (Cls, Po, Cp)
16		1494.8	Hidrotermalno alterisani andezit; Py, Rt, (Po, Cp)
17		1511.7	Hidrotermalno alterisani andezit; Py, Hem, Cp, Rt, (Po, Mlb)
18		1713.4	Hidrotermalno alterisani andezit; Hem, Py, Cp, Rt, (Mgt)
19		1886.8	Hidrotermalno alterisani andezit; Py, Cp, Rt, (Hem, Cc, Cv, Po)
Bušotina TC170166B			
20		2119.6	Hornblenda-biotit andezit porfir, hidrotermalno alterisan; Cp, Bn, Rt, (Py)
21		2139.1	Biotit (±hornblenda) andezit porfir – brečiran i alterisan u sericit, hlorit i neobiotit; Mgt, Hem, Cp, Bn, (Py)
22	TC170166B	2143.63 -2143.73	Alterisani biotite-hornblenda andezit porfir;
			--
23		2147.16 -2147.26	Biotit-hornblenda andezit porfir, brečiran i alterisan u sericit, hlorit i neobiotit;
			--
Bušotina TC170169			
24		1668.87 -1668.93	Hornblenda (±biotit) andezit porfir, slabo alterisan;
			Mgt, Hem, Bn, Cp
25	170169	1804.70 -1804.85	Slabo sericitisan hornblenda-biotitski andezit porfir; Py, Cc, Bn, Cp, Mgt, Hem, (Rt, Cv)
26		1894.40 -1894.46	Slabo sericitisan hornblenda-biotitski andezit porfir; Cp, Bn, (Hem, Gn)
27		1907.70 -1097.74	

28		2025.35 -2025.40	Slabo sericitisan hornblenda-biotitski andezit porfir; Cp, Bn, Rt
----	--	---------------------	---

Skraćenice: Bn – bornite, Cc – halkozin, Cls – koluzit, Cp – halkopirit, Cv – kovelin, Eng – enargit, Gn – galenit, Hem – hematit, HI – hemoilmenit, Lz – luzonit, Mgt – magnetit, Mlb – molibdenit, Mrc – markasit, Po – pirotin, Py – pirit, Rt – rutil, Slv – sulvanit, Sp – sfalerit.

Minerali u zagradi – retko zastupljeni u uzorku; “--”, nije urađeno rudnomikroskopsko ispitivanje.

3.1.6. Lokalitet Leskovo, istražno područje Leskovo–Jasikovo

Lokalitet Leskovo pripada istražnom području Leskovo-Jasikovo i nalazi se SSZ od grada Bora (slika 6), a kao i prethodni lokaliteti sa istražnih područja, uglavnom je predstavljen alterisanim i mineralizovanim andezitima. Na ovom lokalitetu, ispitivani su uzorci iz pojedinih istražnih bušotina za potrebe kompanije *Rakita Exploration doo Bor* (Izveštaj: Cvetković et al. 2017b).

U okviru ovog izveštaja obuhvaćeno je petrografsko i rudnomikroskopsko ispitivanje 10 uzoraka, kao i dodatnih 19 uzoraka koji su samo petrografski pregledani. Od ovih uzoraka za potrebe daljih istraživanja u okviru doktorata izdvojeno je 4 uzorka iz bušotina TCLC1609 i TCLC1610. Sumarni prikaz petroloških i rudnomikroskopskih ispitivanja ovih bušotina dat je u tabeli 5 u kojoj su naznačeni i izdvojeni uzorci.

Tabela 5. Petrološki i rudnomikroskopski opis bušotina TCLC1609 i TCLC1610 (Cvetković et al., 2017b) sa lokaliteta Leskovo iz kojih su uzeti uzorci za dalju analizu u okviru doktorata (osenčeni crvenkastom bojom).

RB	Uzorak	Dubina (m)	Petrološki opis i mineralizacija
Bušotina TCLC1609			
1	TCLC1609_01	41.00	Slabo propilitisani i mineralizovan hornblenda-piroksen andezit; --
2	TCLC1609_02	101.50	Slabo propilitisani piroksen andezit; --
3	TCLC1609_03	180.80	Piroksen andezit, slaba propilitizacija i K alteracija; --
4	TCLC1609_04	210.85	Propilitisani andezit sa orudnjenom žicom; Py, Gn, Sp, Tth, Cp, (Rt, Bnn)
5	TCLC1609_05	299.15	Slabo propilitisana vulkanoklastična stena; --
6	TCLC1609_06	403.35	vulkanoklastična stenama sa orudnjenom žicom; Py, Tth, Cp, Rt, (Gn, Sp, Po)
7	TCLC1609_07	485.40	Slabo propilitisani vulkanoklastični alevrolit; Mgt, Py, Hem, (Cp, Gn)
8	TCLC1609_08	560.65	Mešavina alevrolitsko-psamitsko-psefitske vulkanoklastične stene; --
9	TCLC1609_09	606.00	Mineralizovane kalcitsko-anhidritske žice; Py, Gn, Sp, Cp, Tth
10	TCLC1609_10	703.20	Propilitisana vulkanoklastična stena sa K alteracijom; Py, Mgt, Cp, Rt, (Po, Hem)
Bušotina TCLC1610			
11	TCLC1610_01	39.60	Andezit porfir sa orudnjenom kvarcnom žicom; Mgt, Hem, Cp, Py, (Sp, Cc)
12	TCLC1610_02	133.20	Propilitisani andezit porfir sa K alteracijom; --
13	TCLC1610_03	183.65	Andezit porfir alterisan u kalcit; Py, Cp, Mlb, Rt, (Gn)

14	TCLC1610_04	189.20	Propilitisani andezit porfir; Cp, Mlb, Py, Mgt, (Cc, Hem)
15	TCLC1610_05	310.80	Andezit porfir sa aplitskim ksenolitom; --
16	TCLC1610_06	333.80	Propilitisani andezit porfir; --
17	TCLC1610_07	389	Andezit porfir sa orudnjenom kvarcno- kalcitskom žicom; Sp, Gn, Py, Cp, (Tth)
18	TCLC1610_08	433.25	Slabo propilitisani i silifikovani andezit porfir; --
19	TCLC1610_09	454.40	Slabo propilitisani i silifikovani andezit porfir; Py, Rt, (Gn, Sp)
20	TCLC1610_10	463.90	Propilitisani andezit porfir sa K alteracijom; --

Skraćenice: Cc – halkozin, Cp – halkopirit, Gn – galenit, Hem – hematit, Mgt – magnetit, Mlb – molibdenit, Po – pirotin, Py – pirit, Rt – rutil, Sp – sfalerit, Tth – tetradrit.

Minerali u zagradi – retko zastupljeni u uzorku; "--, nije urađeno rudnomikroskopsko ispitivanje.

3.1.7. Porfirsko Cu ležište Veliki Krivelj

Površinski kop porfirskog ležišta bakra Veliki Krivelj nalazi se u blizini sela Krivelj i udaljeno je od grada Bora 5-6 km u pravcu SSZ (slika 6). Ovo ležište je uzorkovano od strane A. Pačevskog (mentora), terenskim radom u više navrata u periodu od 2011. do 2016. godine. Pritom je prikupljeno oko 40 reprezentativnih uzoraka rude sa različitih delova ležišta (2011. god. – etaže 110 severozapad i 245 jugozapad; 2015. god. – etaže 290 m SZ, kao i 170 m i 260 m ISI; 2016. god. – etaže 140 m, 275 m i 290 m; etaže uzorkovanja su sadržane u oznakama uzoraka). Međutim, kako se može reći da je ovo ležište relativno homogeno, tj. da se odlikuje uglavnom ravnomerno raspoređenom i jednoličnom mineralizacijom bakra, u okviru ovog doktorata nisu svi prikupljeni uzorci ispitivani već je uzeta polovina ovih uzoraka (ali iz svih pomenutih delova ležišta), tačnije izabrano je 20 uzoraka, od kojih je 4 reprezentativnih za ovo istraživanje prikazano u tabeli 2.

3.1.8. Porfirsko Cu-(Au) ležište Majdanpek (Dolovi 1)

Porfirsko Cu-(Au) ležište Majdanpek nalazi se u neposrednoj blizini, tj. na samom obodu grada Majdanpeka (slika 6) i, s obzirom da je izduženog oblika u pravcu sever-jug, podeljeno je na Severni i Južni revir (npr. Vujović et al., 2005). Južni revir generalno sadrži tipičnu porfirsku rudu bakra (i zlata), sa lokalnim obogaćenjem i drugih metala (Fe, Mo, Pb, Zn). Severni revir predstavlja mesto isklinjavanja kako samog ležišta tako i čitavog TMK i odlikuje se dobro razvijenom kontaktnom zonom porfirskog sistema sa okolnim krečnjacima i metamorfizacijama, a iz tog razloga ovaj deo ležišta sadrži raznovrsne tipove orudnjenja i rudnih tela (Vujić et al., 2005; Živković & Momčilović, 2005). Pored rudnih tela porfirskog tipa, značajno je razviće i skarnovskih rudnih tela sa polimetaličnom Au-Ag-Cu-Pb-Zn mineralizacijom (r.t. Tenka). Inače, ležište Majdanpek se karakteriše i lokalnim obogaćenjem rude magnetitom, a u jednom ranijem periodu njegove eksploatacije, pored eksploatacije bakra, dobijan je i koncentrat gvožđa, tačnije magnetita.

Površinski kopovi kako Južnog tako i Severnog revira ležišta Majdanpek su uzorkovani takođe od strane A. Pačevskog, terenskim radom u više navrata u periodu od 2007 do 2015. godine i na taj način je prikupljeno preko 70 reprezentativnih uzoraka rude iz različitih delova ležišta. Međutim, kako je ležište Majdanpek znatnih dimenzija (i rudnih rezervi) i jedno od najvećih rudnih ležišta u ovom delu Evrope, nije obuhvaćeno ispitivanjem u celosti u okviru ovog doktorata, već je za prilike ovog istraživanja izabrano jedno rudno telo tipične porfirske rude, a sa znatnim učešćem magnetita – Dolovi 1. Ovo rudno telo je bilo dostupno i uzorkovano 2011. godine sa 12 uzoraka koji su pregledani u okviru ovog doktorata.

3.2. Metode

Izbor instrumentalnih metoda za ispitivanje minerala je od ključne važnosti i mora biti pažljivo isplaniran imajući u vidu značaj podatka dobijenih njihovom upotrebom. Jasno je da vrsta ispitivanog materijala diktira i izbor metode. Nekad je već iz preliminarnih podataka sa optičkog mikroskopa dobijen dovoljan broj informacija i onda nema potrebe za detaljnijim ispitivanjem. Ali, često je slučaj da moramo upotrebiti neku od sofisticiranih, odnosno savremenih laboratorijskih metoda, gde u zavisnosti od prirode uzorka (silikat, nesilikat, transparentan ili neprovidan mineral i sl.) zavisi i odabir metode ispitivanja. U našem slučaju, nakon osnovnih mikroskopskih ispitivanja u polarisanoj svetlosti, javila se potreba za širokom lepezom instrumentalnih metoda čiji će način upotrebe i eksperimentalni uslovi biti objašnjeni dalje u nastavku teksta.

3.2.1. Mikroskopska ispitivanja u polarisanoj svetlosti

Svi selektovani uzorci su rutinski ispitani pod mikroskopom za odbijenu, a neki i propuštenu svetlost. Ovim metodama, određen je tip stene, konstatovano je prisustvo neprovidnih minerala i izvršena je njihova delimična determinacija. Tokom mikroskopskih ispitivanja izvršeno je i fotografisanje specifičnih regiona u preparatu u cilju prezentovanja morfoloških i teksturnih karakteristika minerala, ali i radi daljeg ispitivanja nekom od instrumentalnih metoda. Petrografski preparati analizirani su pomoću mikroskopa Leica opremljenim sa digitalnom kamerom tipa Leica, dok su rudni preparati analizirani pomoću mikroskopa tipa Leitz Ortolux 2 pol-MK, upotrebom objektivna za opservaciju u vazduhu (uvećanja: 4.3x i 16.5x) i u ulju (uvećanja: 35x i 50x).

3.2.2. Separacija minerala

Mikroskopskom analizom uzoraka sa lokaliteta Krivelj i Majdanpek konstatovano je prisustvo Fe-Ti oksida udruženog sa magnetitom, čija se pouzdana determinacija nije mogla postići samo na osnovu mikroskopskih ispitivanja. Ovaj mineral je po boji i refleksiji sličan magnetitu, sa drugačijom nijansom boje, ali pri ukrštenim nikolima je jasno anizotropan. S druge strane, usled njegove specifične žutomrke nijanse u boji nije mogao biti određen ni kao hematit ili ilmenit, već se pretpostavilo da se radi o nekom intermedijarnom članu njihove izomorfne serije.

U cilju determinacije ovog neidentifikovanog minerala pristupilo se procesu separacije koji se odvijao u tri faze. Prvo je izvršeno drobljenje i mlevenje dva uzorka sa lokaliteta Krivelj (uzorak VK2002/01) i Majdanpek (MK2016/2), a zatim i sortiranje upotrebom sita različite granulacije (sitovna analiza). Od separisanih frakcija za dalju analizu izdvojena je frakcija 0.125-0.25 mm koja je podvrgnuta daljoj separaciji minerala metodom teških tečnosti upotrebom bromoforma (2.89 g/mL) i metilen jodida (3.31 g/mL). Teška frakcija je dalje magnetno separisana upotrebom ručnog magneta i Francovog magnetnog separatora. Od ovako dobijenih koncentrata napravljeni su mikroskopski preparati koji su dalje ispitivani, a deo koncentrata je sprasen i upotrebljen za analize rendgenske difrakcije praha i transmisione elektronske mikroskopije.

3.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija i elektronska mikroanaliza

Ispitivanje uzoraka pod skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM-om) imalo je za cilj; i) dobijanje mikrofotografija povratno-rasutih elektrona (*backscattered electrons – BSE*) sa prethodno selektovanih reprezentativnih i specifičnih mesta u preparatu utvrđenih optičkim mikroskopom, a ovim snimcima proveravana je i homogenost i/ili zonarnost minerala od interesa, kao i eventualno prisustvo finih zrna drugih mineralnih faza u vidu inkluzija, izdvajanja i/ili produkata alteracije, ii) utvrđivanje hemijskog sastava minerala od interesa metodom elektronske mikroanalize (*Electron Probe MicroAnalysis – EMPA*).

U ove svrhe upotrebljen je SEM tipa JEOL JSM-6610LV Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Ovaj SEM opremljen je sa oba tipa spektrometra koji se koriste u svrhu elektronske mikroanalize, tačnije: 1) energetsko-disperzivnim spektrometrom (EDS – *Energy-Dispersive Spectrometer*) firme *Oxford Instruments*, model *X-Max Large Area Analytical Silicon Drift Detector* povezanim sa *INCAEnergy 350 Microanalysis System*; 2) talasno-disperzivnim spektrometrom (WDS – *wavelength-dispersive spectrometer*) iste firme *Oxford Instruments*, model *INCA WAVE500 system*. U prethodnom procesu pripreme, preparati su napareni slojem ugljenika debljine oko 20 nm na naparivaču tipa BALTEC-SCD-005.

Za rutinske analize minerala korišćen je EDS sistem uz upotrebu unutrašnjih standarda i napona od 20 kV, dok je za pojedine precizne analize magnetita i hemoilmenita korišćen WDS, sa uslovima snimanja – napon 25 kV i jačina struje 16 nA. Pritom su korišćeni sledeći spoljašnji standardi i analitičke linije: Fe (Fe $K\alpha$), TiO₂ (Ti $K\alpha$), MgO (Mg $K\alpha$), disten (Al $K\alpha$), Mn (Mn $K\alpha$) i V (V $K\alpha$). Trajanje analize za sve analizirane elemente bilo je 20 s na piku i 10 s na osnovnoj liniji sa obe strane pika. Kako je elektronska mikroanaliza zasnovana na merenju karakterističnog rendgenskog zračenja nekog elementa, ovo analizom nije moguće razlikovati različita valentna stanja istog elementa. Iz tog razloga, izmerene vrednosti za gvožđe su najpre merene kao Fe²⁺ (tj. stehiometrijski na okside kao FeO), a potom je koncentracija Fe³⁺ jona (tj. Fe₂O₃) preračunata metodom po *Carmichael*-u (1967).

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

Uslovljeni granicom detekcije SEM-EDS sistema od približno 0.1 mas.% (1000 ppm), kao i potrebom za detaljnijom analizom elemenata u tragovima (mikroelemenata), pristupilo se ispitivanju metodom masene spektrometrije indukovano spregnute plazme pomoću laserske ablacije (LA-ICP-MS – *Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*). Ovom metodom analizirani su magnetit, hematit i hemoilmenit iz ukupno 13 reprezentativnih uzoraka sa različitih lokaliteta i iz različitih stadijuma obrazovanja. Analiza je urađena na sistemu koji čine Element 2 XR (*Thermo Scientific, Germany*) brzoskenirajući sektorski ICP-MS udružen sa fim (femtosecond) lasersko ablacionim sistemom (fs-LA, Solstice, Spectra-Physic, USA), na Institutu za mineralogiju u Hanoveru, Nemačka (*Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover*). Uzorci su snimljeni upotrebom lasera u režimu dubokog UV spektra 194 nm koji proizvodi energetski puls od 0.7 mJ u četvrtom harmoniku (Horn, 2008; Albrecht et al., 2014; Oeser et al., 2014). Širina laserskog snopa iznosila je 60 μ m za standarde, dok je za uzorke upotrebljavana promenljiva širina od 20–40 μ m u zavisnosti od potrebe. Repetitivna frekvencija lasera iznosila je 20 Hz za standarde i 30–60 Hz sa uzorke u zavisnosti od širine laserskog snopa. Uzorak koji je pretrpeo ablaciju transportovan je iz laserske ćelije He gasom, a potom je pomešan sa Ar gasom pre ulaska u ICP-MS sistem. Kao eksterni standard upotrebljen je NIST 610 referentni materijal. Kao interni standardi, za potrebe kvantifikovanja elemenata u tragovima, upotrebljene su vrednosti relevantnih (snimljenih pod najboljim uslovima) hemijskih elemenata dobijeni na SEM-EDS sistemu. Redukcija podataka kao i odstupanje od standarda (*drift correction*) obavljeno je upotrebom SILLS programa zasnovanom na MatLab-u (Guillong et al., 2008). Tokom snimanja standard BCR-2G (*Basal glass standard*) analiziran je nekoliko puta.

Vrednosti koncentracija mikroelemenata date su kao srednja vrednost više zrna. U slučajevima kada nije dat opseg koncentracija elemenata u tragovima radi se o samo jednom analiziranom zrnu. Većina zrna kod kojih je primenjena LA-ICP-MS metoda je analizirana u domenu jezgra i oboda i ti rezultati mogu varirati. Uzimajući u obzir rezoluciju LA-ICP-MS metode koja iznosi oko 30 μ m može se očekivati, pogotovo kod malih zrna ili kod zrna koja sadrže mikro inkluzije, povišen sadržaj inkompatibilnih elemenata (S, P, Ca, Si) za posmatrani mineral (Nadoll et al., 2012, 2014). Takvi slučajevi su jasno istaknuti u tekstu koji opisuje hemijski sastav posmatranog minerala.

3.2.5. Rendgenska difrakcija praha

Metoda rendgenske difrakcije na sprašenom uzorku (*X-ray powder diffraction* - XRPD) upotrebljena je u cilju odredbe neidentifikovanih faza Fe-Ti oksida (članova hematit-ilmenit serije) u uzorcima VK2002/01 i MK2016/2, a ujedno i za dobijanje parametara jedinične ćelije ovih faza. Za potrebe ovih analiza korišćen je uređaj Philips difraktometar (PW1710) sa Cu katodom ($\text{CuK}\alpha_{1,2}$). Snimanje je obavljeno u rasponu 2θ od 15 do 60° , sa korakom promene 0.020° i fiksnim vremenom brojača od 2.5 s po koraku. Tokom analize mala količina uzorka je postavljena u Si nosač niskih vrednosti pozadinskog zračenja. Za određivanje parametra rešetke kao i prisutnih kristalnih faza korišćena je WPPF (*Whole Pattern Profil Fitting*) metoda u okviru FullProf softverskog paketa (Rodriguez-Carvajal, 1993).

3.2.6. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Ova metoda je primenjena samo na dva uzoraka (VK2002/01 i MK2016/2) i to radi determinacije homogenosti hemoilmenita na nanometarskom nivou. U tu svrhu upotrebljen je transmisioni elektronski mikroskop modela S/TEM, JEM-2010F, Jeol Inc. Jožef Štefan instituta u Ljubljani (Slovenija). Snimanje je rađeno na naponu od 200 keV. Uzorak je montiran na pokretni Be nosač. Radi izbegavanja artefakata koji mogu da se formiraju tokom pripreme uzorka, materijal za analizu je uzet iz sprašenog koncentrata, dispergovan u EtOH(abs) i tretiran u ultrazvučnoj kadi radi prevencije aglomeracije čestica. Nakon ovog procesa uzorak je montiran na bakarnu mrežicu. Pre opservacije, kalibracija kamere izvršena je uz pomoć čistog monokristala silicijuma, orijentisanog u pravcu [110] radi izbegavanja sistemskih grešaka.

4. REZULTATI

Kao što je opisano u prethodnom poglavlju, tokom ispitivanja uzoraka sa posmatranog područja Borske zone, upotrebljen je značajan broj savremenih metoda i u nastavku teksta biće prikazani rezultati dobijeni njihovom primenom. Prikaz rezultata po poglavljima je uređen po logici ispitivanja gde je u našem slučaju izvor osnovnih informacija bio mikroskopsko ispitivanje u odbijenoj i propuštenoj svetlosti. Nakon optičkog ispitivanja u slučaju potrebe za detaljnijim podacima sledi izbor adekvatnih metoda. Izabrane metode koje prate dalji tok rada su takođe prikazane po nivou ispitivanja; npr. SEM-EDS metoda je sledeća najčešće korišćena metoda u daljim istraživanjima S obzirom da su neke metode upotrebljene samo na par uzoraka (XRPD, TEM) njihove rezultate smo prikazali na proizvoljnom mestu u okviru poglavlja koje obrađuje analizirani uzorak.

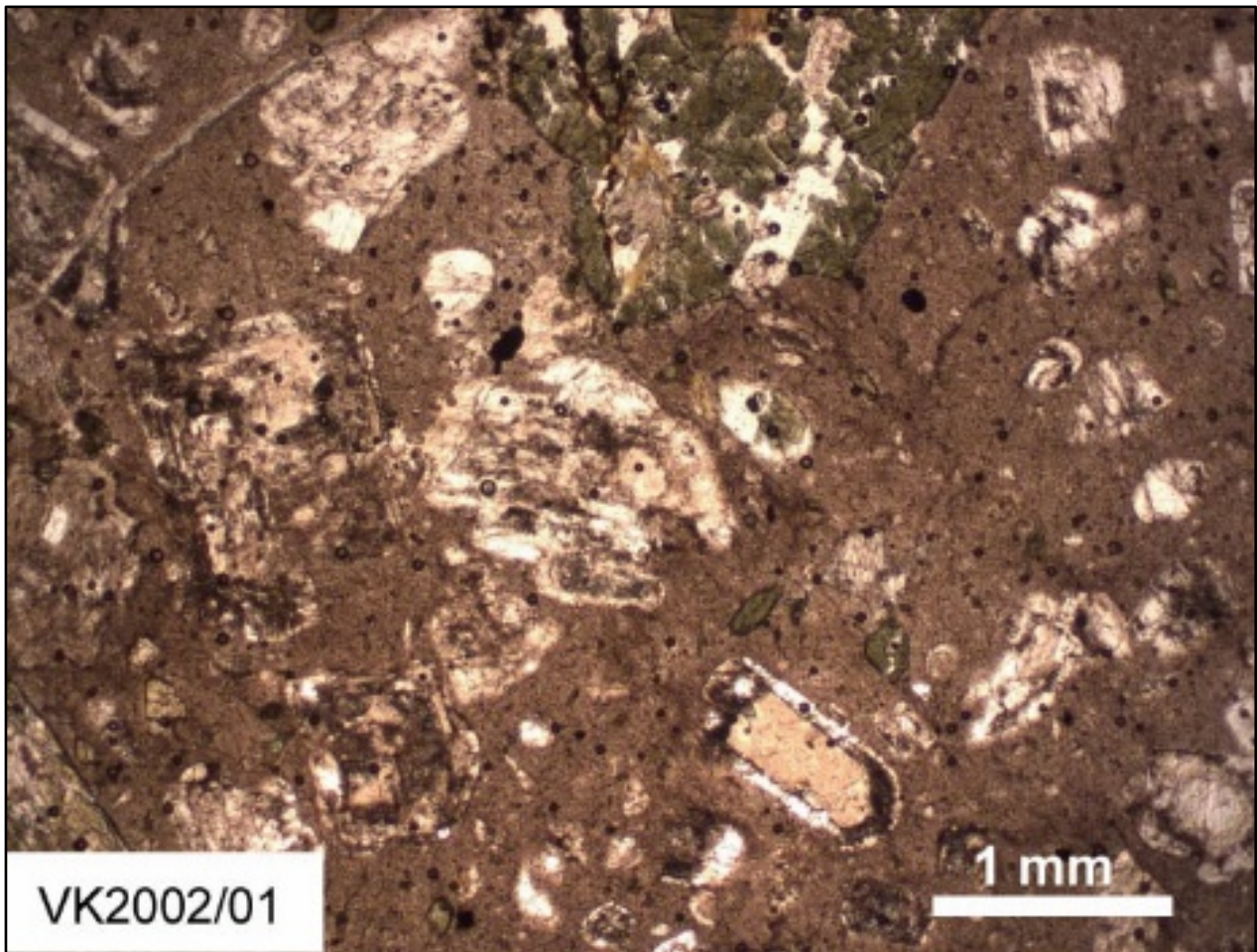
4.1. Sastav i teksture minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema u vulkanskim stenama

4.1.1. Magnetit i hemoilmenit sa lokaliteta Krivelj (I vulkanska faza)

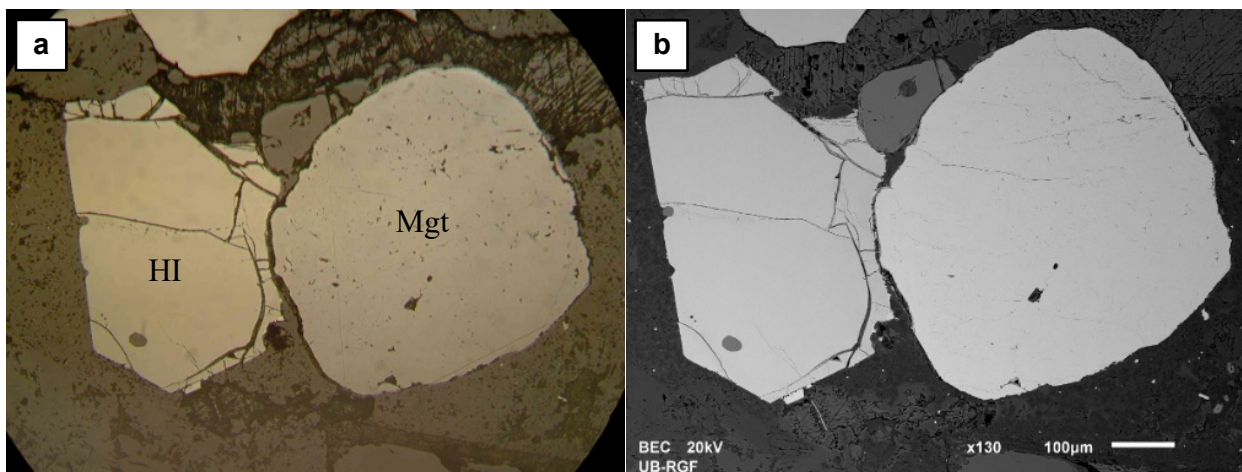
Analizirani uzorci sa ovog lokaliteta pokazuju svojstva ekstruzivnih facija hornblenda andezita (slika 9). Sastav ove stene predstavljen je delimično argilitizovanim suphedralnim do euhedralnim fenokristalima plagioklasa i relativno svežim, slabo hloritisanim i oksidovanim kristalima hornblende. Osnovna masa otkriva ekstruzivnu prirodu ove stene kroz transformisano vulkansko staklo (devitifikacija), gde su produkti transformacije minerali glina i zeoliti. Od akcesornih minerala iz grupe Fe-Ti oksida ovaj uzorak sadrži magnetit i hemoilmenit (ferijski ilmenit) koji je determinisan i dobro okarakterisan pomoćnim instrumentalnim metodama (videti dole u nastavku teksta), a u okviru zasebnog i detaljnog ispitivanja ovog minerala (Luković et al., 2017, 2021).

Hemoilmenit se javlja u anhedralnim do subhedralnim zrnima dimenzija od 0.2 do 1.5 mm. Obrazuje individualna zrna, često prostorno udružena sa magnetitom (slika 10) ili se javlja u vidu prorastanja sa magnetitom. Mikrofotografije dobijene na elektronskom mikroskopu (BSE slike) prikazuju hemoilmenit kao homogenu fazu bez vidljivih izdvajanja (slika 10b). U cilju dobijanja prosečnog hemijskog sastava izvršena je SEM-EDS analiza na 15 zrna. Dobijeni rezultati pokazuju male varijacije hemijskog sastava u pogledu glavnih elemenata, gde je udeo Fe₂O₃ 47.6%, FeO 23.3% i TiO₂ komponente 28.46 wt.%. Pojedini mikroelementi Al (2493–3411 ppm), V (3276–3955 ppm) i Mg (6226–7178 ppm) javljaju se u nešto višim sadržajima i pokazuju negativnu korelaciju sa relativno visokim i neujednačenim sadržajima mangana (2000–13000 ppm). Elementi u tragovi sa povišenim sadržajem u opsegu od 50 do 1000 ppm su: Si (435–774 ppm), Zn (120.5–172.4 ppm), Nb (97.4–118.3 ppm), Zr (78.4–89.2 ppm), Co (60.1–69.3 ppm) i Sc (44.6–53.7 ppm) (tabela 6).

Magnetit se javlja u izometričnim anhedralnim do subhedralnim kristalima dimenzija do 2 mm sa delimično transformisanim obodom zrna u hematit (martitizacija). Hemijski sastav magnetita pokazuje prisustvo i koncentraciju sledećih mikroelemenata Ti (~2.6 mas.%), V (~0.7 mas.%), Al (~1.7 mas.%), Mn (~1.3 mas.%) i Mg (~0.2 mas.%). Od elementa u tragovima povišena koncentracija je konstatovana kod: Ca (do 774 ppm) i Zn (431-683 ppm) (tabela 7). U odbijenoj svetlosti zrna su obično porozna i pokazuju sivu boju sa ružičastom nijansom za razliku od hemoilmenita koji pored sive boje pokazuje žutobraon nijansu. Hemoilmenit je glatke površine i ne pokazuje poroznost, što je pored anizotropije, jedna od glavnih distinktivnih osobina.



Slika 9. Mikrofotografija hipokristalastog hornblenda andezita sa lokaliteta Krivelj (propuštena svetlost, //N; publikovano u Luković et al., 2021).



Slika 10. Asocijacija hemoilmenita (HI) i magnetita (Mgt) u hornblenda andezitu sa lokaliteta Krivelj (a – odbijena svetlost, vazduh, //N; b – BSE slika).

Tabela 6. Hemijska analiza magnetita i hemoilmenita sa lokaliteta Krivelj (uzorak VK2002/01).

SEM-EDS (mas.%) (prosečni sastav više zrna)										
	Magnetit					Hemoilmenit				
Fe ₂ O ₃	55.5					47.6				
FeO	34.2					23.3				
TiO ₂	4.4					28.1				

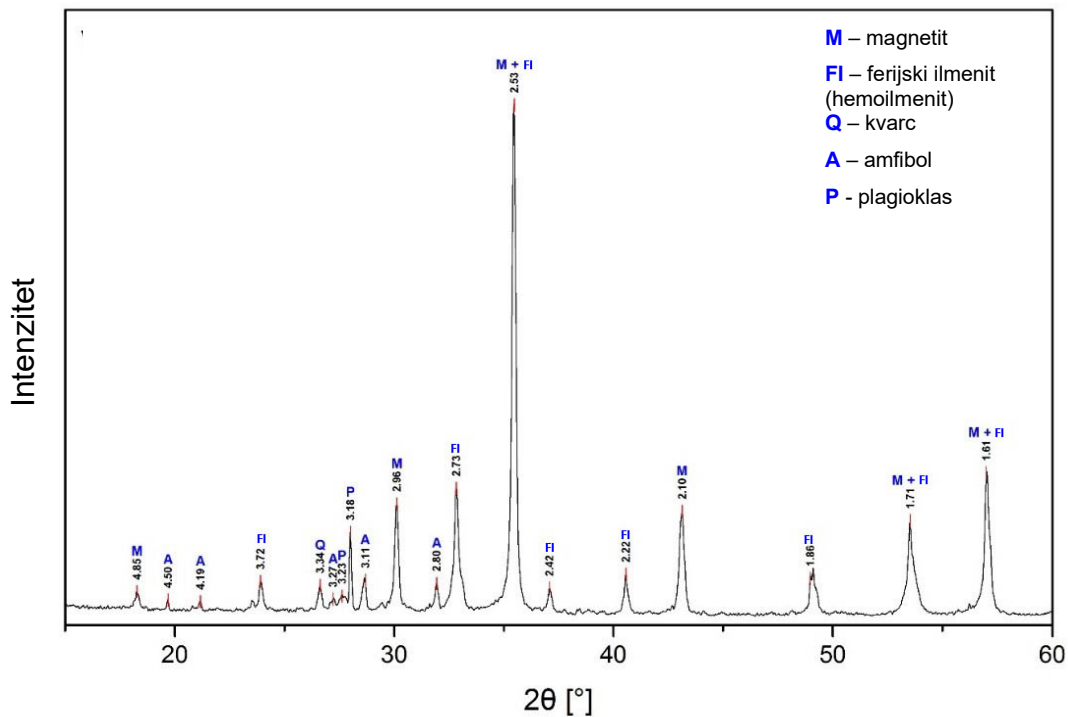
LA-ICP-MS (ppm) (Ferijski ilmenit)											
	Zrno 1		Zrno 2		Zrno 3		Zrno 4		Zrno 5	Zrno 6	Zrno 7
	jezgro	obod	jezgro	obod	jezgro	jezgro	obod	malo	malo	malo	
Mg	6337	6245	6226	7067	7178	6323	6590	6243	6518	7169	
Al	3273	3411	3306	3219	3151	2595	2544	2515	2573	2493	
Si	543	774	613	574	435	498	450	566	440	542	
P	26.7	26.5	28.2	22.5	26.6	20.2	15.7	bdl	23.0	24.6	
Sc	46.0	45.6	46.1	45.4	44.6	46.8	50.5	53.7	48.8	52.9	
V	3786	3832	3849	3863	3955	3445	3423	3300	3416	3276	
Mn	2007	6853	2585	2592	2441	2030	10293	12990	2171	5825	
Co	67.1	62.7	67.2	67.1	69.3	65.6	61.1	60.1	65.8	63.1	
Ni	10.7	12.0	11.6	10.5	11.8	10.2	9.8	9.0	11.2	10.6	
Cu	4.9	7.2	4.8	11.1	10.8	3.0	12.9	13.8	5.9	15.6	
Zn	141.9	127.2	142.4	142.4	172.4	147.7	120.5	138.0	147.5	136.0	
Ga	12.3	12.2	12.1	12.3	12.4	11.9	12.0	11.2	11.6	11.5	
Sr	1.00	1.26	0.90	0.96	0.98	0.86	1.07	1.13	0.85	1.09	
Y	0.11	0.27	-	0.19	-	0.16	0.25	0.36	0.11	0.37	
Zr	85.3	89.2	85.7	86.2	83.5	78.4	79.8	83.8	79.3	80.5	
Nb	107.3	101.2	106.9	100.4	97.4	118.4	118.0	118.2	118.3	116.8	
In	0.14	-	-	0.13	-	-	0.16	0.17	0.14	0.14	
Sn	7.10	7.32	6.90	6.50	6.78	8.76	8.20	8.47	8.27	8.07	
Ba	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	
La	-	0.78	-	-	0.09	-	0.33	0.12	-	0.16	
Ce	-	0.77	-	-	0.06	-	0.38	0.27	-	0.32	
Yb	-	-	-	-	-	0.08	-	0.19	-	-	
Hf	5.05	6.07	5.19	5.17	4.91	4.95	4.87	4.92	5.10	4.89	
Ta	5.65	5.22	5.37	5.11	4.92	5.67	5.67	5.80	5.53	5.48	
W	0.19	0.55	0.21	0.19	0.22	0.20	0.21	0.21	0.21	0.27	
Pb	-	1.71	0.32	-	-	-	1.18	0.39	0.57	0.60	
Th	-	0.05	-	-	0.07	-	0.12	-	-	0.11	

LA-ICP-MS (ppm) (Magnetit)										
	zrno 1		zrno 2		zrno 3		zrno 4	zrno 5	zrno 6	
	obod	jezgro	obod	jezgro	obod	jezgro	jezgro	malo	malo	
Mg	596.87	648.87	265.37	1893	4143	4078.1	267.17	323.06	171.45	

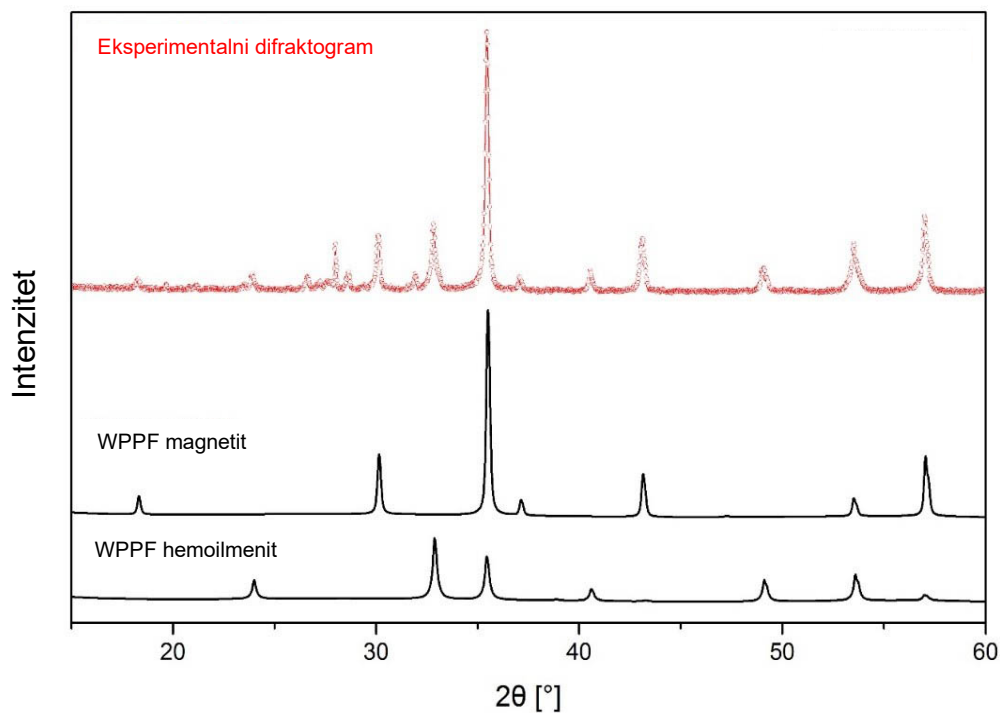
Al	9926.1	10327	9012.3	8560.9	9354.2	9708.4	9529.3	8862.8	8680
Si	950.87	593.43	957.2	445.55	532.95	405.56	355.53	751.85	959.15
P	-	16.03	-	12.01	16.92	19.15	15.21	17.54	-
Ca	351.77	-	-	-	-	-	-	-	774.97
Sc	4.28	4.23	5.63	5.37	6.32	4.78	4.31	10.77	10.45
V	2738.9	2790	2847.3	2657.2	2617.8	2697.4	2747.6	2674.9	2181.9
Mn	7340.4	7623.3	7805.3	5403.4	4079.6	2723.9	7832.9	8587.9	7591.2
Co	32.68	35.04	46.84	53.21	72.07	74.59	50.43	47.14	32.95
Ni	23.39	22.675	28.67	20.84	18.36	19.23	20.47	19.08	18.44
Cu	23.59	7.5	36.47	11.73	26.83	2.36	7.41	34.37	31.19
Zn	524.71	498.58	555.01	455.44	470.83	430.95	513.02	683.49	614.68
Ga	36.03	36.86	33.55	37.56	41.77	40.66	36.92	38.58	32.37
Sr	0.99	0.41	1	0.25	0.35	-	0.32	0.77	1.08
Y	0.36	0.035	0.34	-	0.15	-	-	0.22	0.69
Zr	3.73	2.77	5.34	2.89	5.47	2.36	3	15.26	16.84
Nb	1.39	0.975	1.14	1.05	1.38	1.02	1.05	3.01	3.04
Mo	2.56	2.615	2.49	2.07	1.36	1.18	2.58	2.99	2.21
In	-	-	-	-	0.1	-	-	0.17	-
Sn	0.93	0.805	1.35	1.29	1.3	1.04	1.01	2.12	2.21
Ba	0.2	-	-	-	-	-	-	0.23	0.33
La	0.3	0.055	0.23	-	0.07	-	0.07	0.14	0.58
Ce	0.6	0.115	0.45	0.06	0.08	0.02	0.08	0.13	0.94
Nd	0.26	0.03	0.27	0.04	-	-	-	-	0.55
Sm	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-
Eu	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-
Dy	0.08	-	0.11	-	0.05	-	-	-	0.27
Er	-	-	0.11	-	0.05	-	-	-	-
Yb	-	0.015	-	-	-	-	0.04	-	-
Hf	0.19	0.095	0.18	0.11	0.22	0.12	0.09	0.53	0.54

„-“ nije detektovan

Prilikom ispitivanja separisane frakcije magnetita i hemoilmenita (ferijskog ilmenita) XRPD metodom, kao što je i očekivano najveći difrakcioni intenziteti dobijeni su za kristalnu strukturu koja odgovara magnetitu (ICDD PDF 19-0629) dok niži intenziteti odgovaraju poziciji između hematita i ilmenita (ICDD PDF 29-0733 i 33-0664) (slika 11). Na rendgenskom difraktogramu su takođe konstatovane male količine amfibola, kvarca i plagioklasa. Upotrebom WPPF metode (slika 12) dobijene su sledeće vrednosti jedinične ćelije: $a = 8.382(1) \text{ \AA}$, $V = 588.9(1) \text{ \AA}^3$ za magnetit i $a = 5.062(1) \text{ \AA}$, $c = 13.895(4) \text{ \AA}$, $V = 308.4(1) \text{ \AA}^3$ za hemoilmenit. Literaturni podaci za ilmenit su $a = 5.088 \text{ \AA}$, $c = 14.093 \text{ \AA}$, $V = 316.0 \text{ \AA}^3$, a za hematit $a = 5.036 \text{ \AA}$, $c = 13.749 \text{ \AA}$, $V = 301.9 \text{ \AA}^3$ (ICDD PDF 29-0733 i 33-0664). Uzimajući gore navedene podatke XRPD analize moguće je prikazati hemijski sastav hemoilmenita koji je u korelaciji sa zapreminom jedinične ćelije (Lindsley, 1965; Brown et al., 1993). Imajući to u vidu udeo ilmenitske komponente (X_{ilm}) iznosi 53%, dok je zastupljenost hematitske komponente 47% (sadržaj ilmenitske komponente se prikazuje u indeksu dok je hematitska komponenta ostatak).



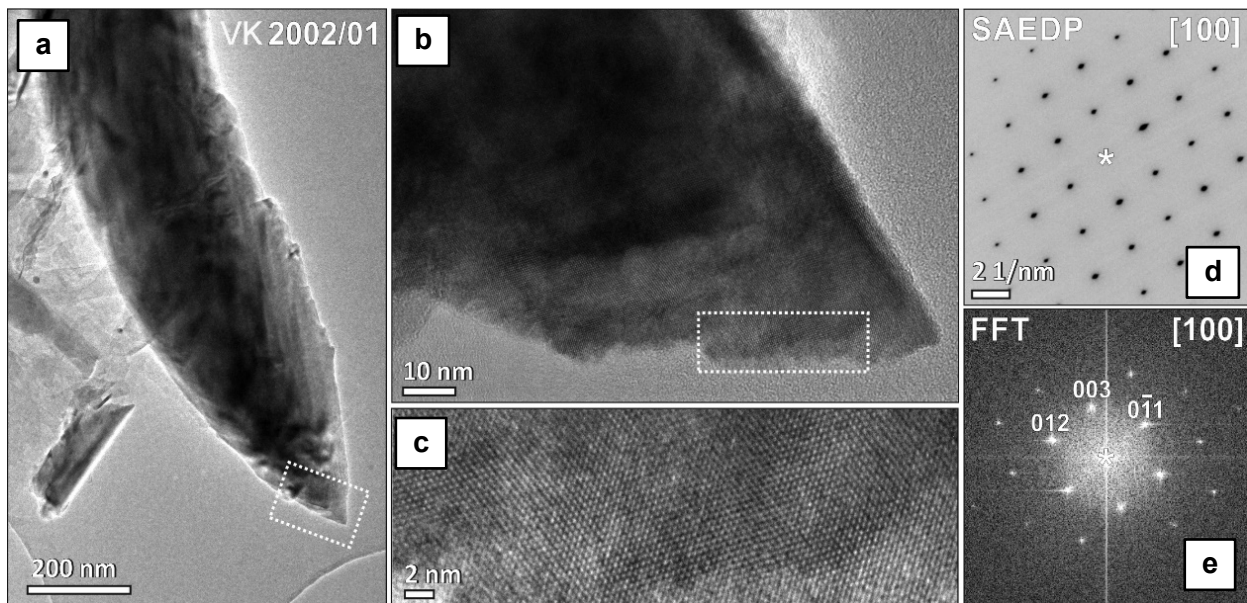
Slika 11. XRPD difraktogram ispitivane frakcije u kojoj su koncentrisani magnetit i hemoilmenit sa lokaliteta Krivelj (uzorak VK2002/01; publikovano u Luković et al., 2021).



Slika 12. WPPF rezultati ispitivane frakcije iz uzorka (VK2002/01), Krivelj: eksperimentalni difraktogram označen je crvenom linijom, srednji označava fitovani difraktogram magnetita, a donji hemoilmenita (ferijskog ilmenita) (publikovano u Luković et al., 2021).

Primarni cilj TEM ispitivanja bio je determinacija homogenosti na nanometarskom nivou, tačnije ispitivanje prisutnosti teksture nano-izdvajanja u hemoilmenitu čija je homogenost na mikrometarskom nivou prethodno potvrđena SEM metodom. Zbog specifične pripreme uzorka za

TEM analizu, gde se vrši sprašivanje uzorka i gde mineralna asocijacija i teksturne karakteristike uzorka nisu više vidljive, mora se upotrebom EDS-a konstantno pratiti hemijski sastav gde se komparativno sa prethodno utvrđenim hemizmom detektuje zrno pogodno za dalji rad (slika 13a,b), što je u našem slučaju hemijski sastav predstavljen visokim Ti sadržajem. Ovim ispitivanjem nije konstatovano prisustvo nanometarskih faza, tj. homogenitet na nano-nivou je potvrđen (slika 13c). Tokom ispitivanja upotrebljena je i metoda elektronske difrakcije (*Selected Area Electron Diffraction - SAED*) (slika 13d,e) kojom je moguće odrediti parametre jedinične ćelije, ali sa manjom preciznošću u odnosu na XPRD metodu koja se standardno koristi u ove svrhe. Ipak, treba konstatovati da su SAED parametri jedinične ćelije u saglasnosti sa XPRD rezultatima.



Slika 13. a) TEM slika homogenog zrna hemoilmenita bez vidljivih lamela izdvajanja; pravougaonikom je označena zona za dalju analizu; b, c) HR-TEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) slike pogodnog dela zrna pokazuje koherentnu kristalnu strukturu. Pravougaonik na (b) označava deo zrna prikazanog na (c); d) SAED patern je snimljen na približno 200 nm zoni centralnog dela zrna. Indeksi refleksija su identični sa FFT (*Fast Fourier Transform*) (e) i korespondiraju sa [100] zonskom osom (publikovano u Luković et al., 2021).

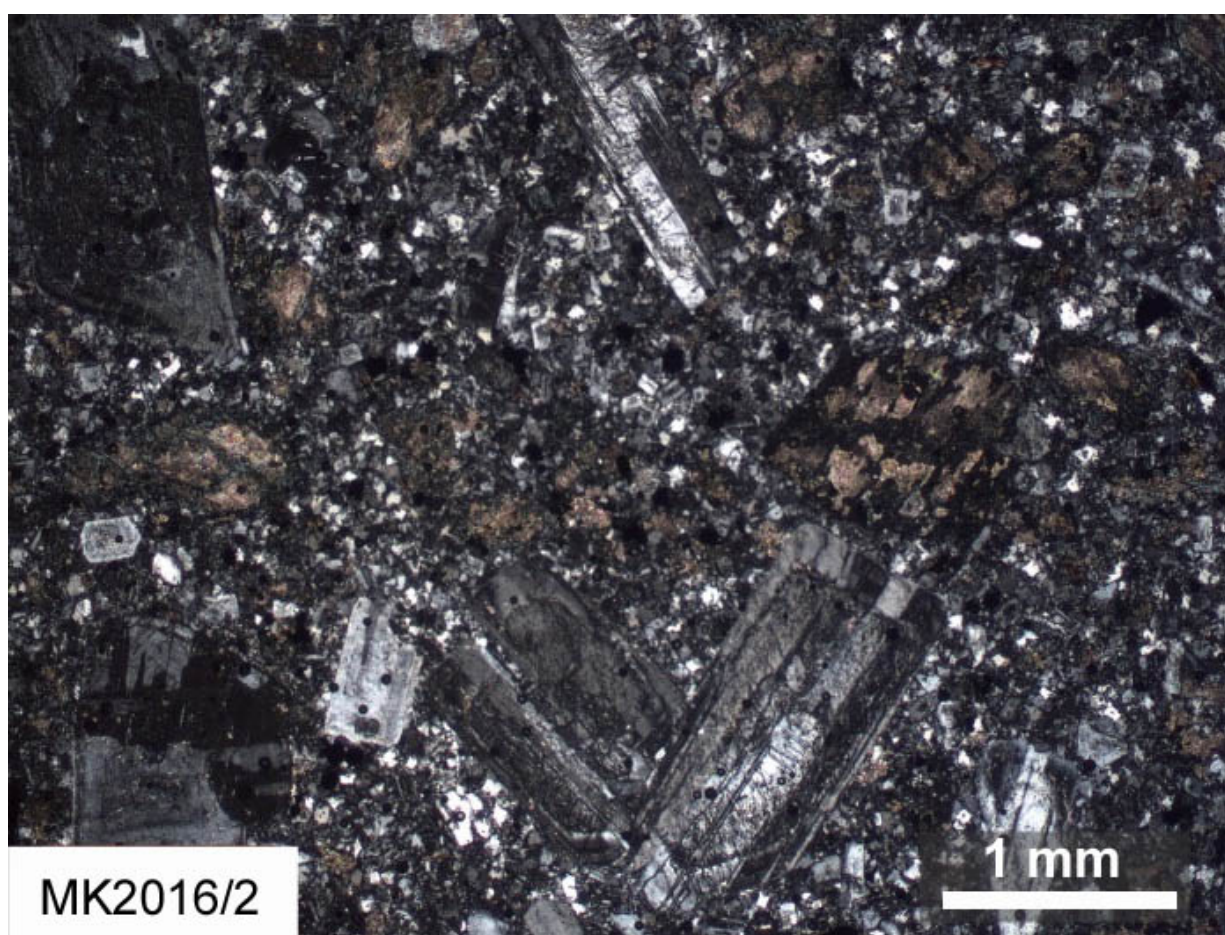
4.1.2. Magnetit i hemoilmenit sa lokaliteta Majdanpek (I vulkanska faza)

Ispitivana vulkanska stena odgovara tipu hornblenda andezit porfiru, sa značajnim učešćem i biotita usled čega bliže može da se odredi i kao biotit-hornblenda andezit porfir. Predstavljena je kao holokristalna porfiriska stena (slika 14) koja je najverovatnije deponovana kao plitka intruzivna facija. Usled slabih alteracionih procesa kalijskog tipa došlo je do formiranja neobiotita, adulara i sericita. Adular se konstatuje u osnovnoj masi, dok neobiotit i sericit primećujemo kao alteracione produkte zamene hornblende i plagioklasa. Od akcesornih minerala iz grupe Fe-Ti oksida ova stena sadrži magnetit i hemoilmenit (slika 15a), slično kao i prethodno-opisani andezit sa lokaliteta Krivelj.

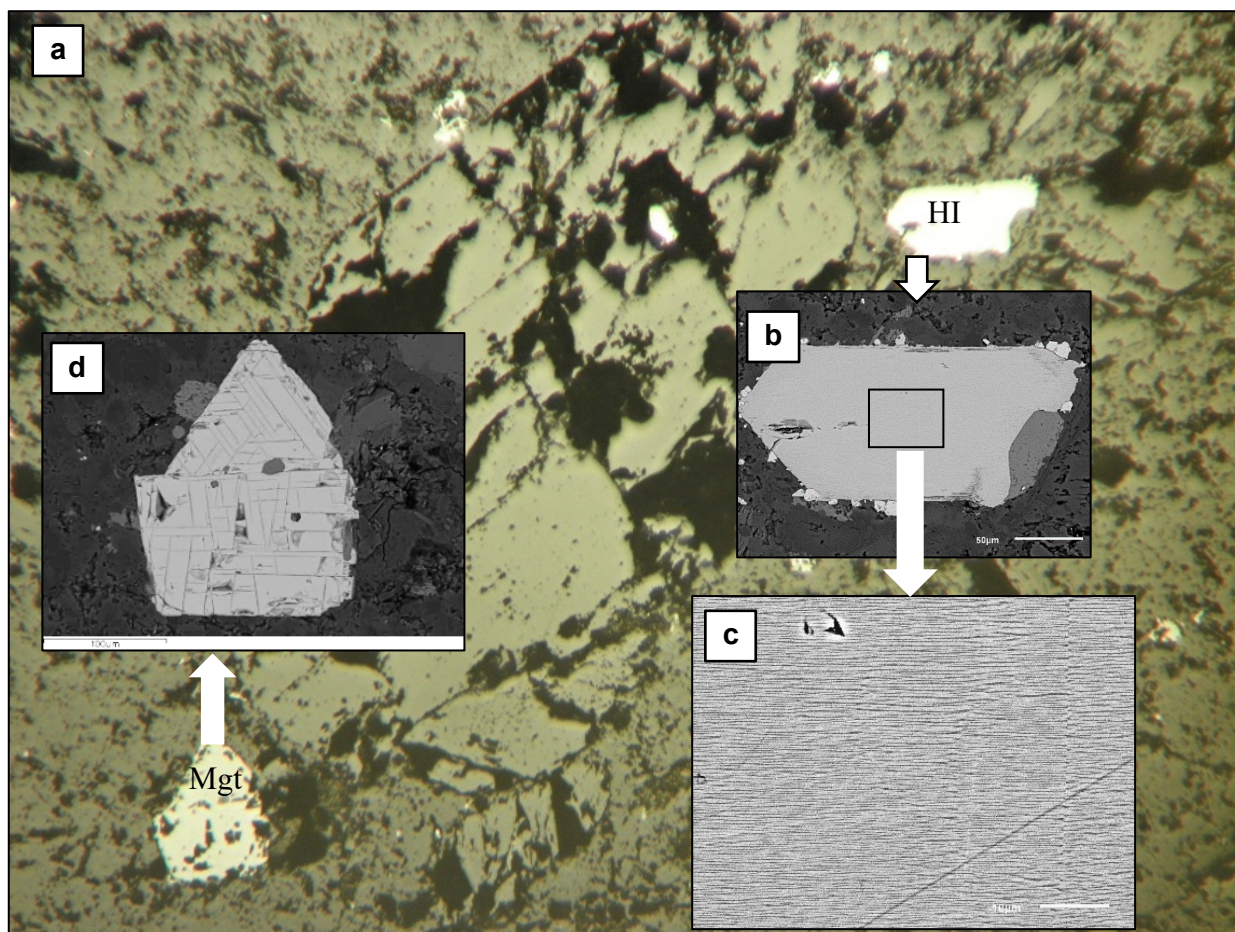
Hemoilmenit se javlja u anhedralnim do subhedralnim zrnima veličine od 0.2 do 0.8 mm. Prisutan je zajedno sa magnetitom u vidu prorastanja, ali i kao individualan mineral (slika 15a,b). Ovaj mineral se karakteriše teksturom izdvajanja kojom su naizmenično obrazovane veoma fine lamele hemoilmenita i ilmenoematita (slika 15c). Lamele su mikro- do nano-dimenzija, orijentisane u jednom pravcu i najverovatnije dele (0001) ravan, što je tipična orijentacija za ovaj tip tekstura izdvajanja (Ramdohr, 1980; Kasama et al., 2003, 2004). Zrna su uglavnom nealterisana ili slabo alterisana po obodu, pri čemu je kao produkt alteracije obrazovan fino-zrni agregat leukoksena.

Prosečni hemijski sastav celog zrna dobijen je SEM-EDS analizom 15 različitih zrna i dobijene vrednosti za TiO_2 variraju od 27.94 do 28.71 mas.%, dok je sadržaj Fe oksida Fe_2O_3 44.11 mas.% i FeO 22.88 mas.%. Koncentracije mikroelemenata pokazuju sledeće vrednosti: Al (933–1462 ppm), V (2315–2618 ppm) i Mg (4475–5321 ppm), dok koncentracija Mn (11838-19116 ppm) pokazuje znatno više vrednosti od ostalih i negativno je korelisana sa prethodno-navedenim mikroelementima. Od elemenata u tragovima sa povišenim koncentracijama izdvajaju se: Si (262-661 ppm), Sc (40-52 ppm), Co (55-64 ppm), Zn (248-366), Zr (85-155 ppm) i Nb (161-206 ppm) (tabela 7).

Magnetit se javlja u anhedralnim do subhedralnim zrnima uglavnom u rasponu dimenzija od 0.1 do 0.5 mm. Po obodu zrna se konstatuje alteraciona zona zamene magnetita hematitom, dok se po unutrašnjosti zrna primećuje prisustvo izdvajanja finih lamela rutila (slika 15d). Sadržaj glavnih oksida je: Fe_2O_3 66.8 mas.% i FeO 32.4 mas%, dok je sadržaj mikroelemenata i značajnije prisutnih elemenata u tragovima: Ti (~1.4 mas.%), V (~0.7 mas.%), Al (~1.4 mas.%), Mn (~0.8 mas.%), Mg (~0.5 mas.%), zatim, Si (217-1732 ppm), Co (23-60 ppm) i Zn (290-577 ppm) (tabela 7).



Slika 14. Holokristalna porfirna tekstura hornblenda andezit porfira sa lokaliteta Majdanpek (propuštena svetlost, xN; publikovano u Luković et al., 2021).



Slika 15. a) Magnetit (Mgt) i hemoilmenit (HI) u hornblenda andezit porfiru lokaliteta Majdanpek (odbijena svetlost, vazduh, //N); **b, c)** BSE slike hemoilmenita, koje na uvećanom detalju pokazuju karakterističnu teksturu veoma finih izdvajanja u jednom pravcu, najverovatnije po bazi (0001); **d)** BSE slika magnetita pokazuje fina izdvajanja rutilskih lamela, najverovatnije po pravcu oktaedra (111).

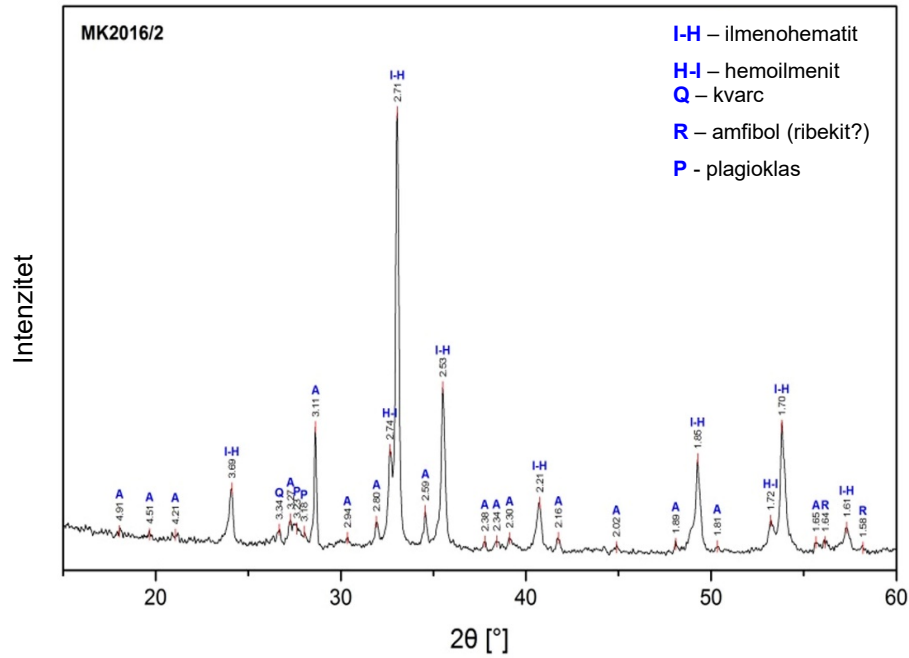
Tabela 7. Hemijski sastav magnetita i hemoilmenita sa lokaliteta Majdanpek (uzorak MK2016/02).

SEM-EDS (mas.%) (prosečni sastav više zrna)								
	Magnetit				Hemoilmenit			
Fe ₂ O ₃	64.61				44.11			
FeO	31.51				22.88			
TiO ₂	1				28.71			
LA-ICP-MS (ppm)								
	Magnetit				Hemoilmenit			
	zrno 1	zrno 2	zrno 3	zrno 4	zrno	zrno 2	zrno 3	
					malo	malo	obod	jezgro
Mg	500.59	739.28	1303.14	1331.4	4475	4544	4978	5321
Al	3645.64	2781.2	2288.09	2239.36	1147	933	1417	1462
Si	1732.06	1559.82	217.49	267.83	504	388	661	269
Ca	2022.86	2668.82	-	117.21	-	-	-	-
P	24.97	312.9	6.13	5.03	19	-	18	-
Sc	4.43	3.35	3.23	3.11	51.8	42.5	46.2	40.3
V	1422.37	1746.51	1153.58	1019.07	2492	2315	2561	2618

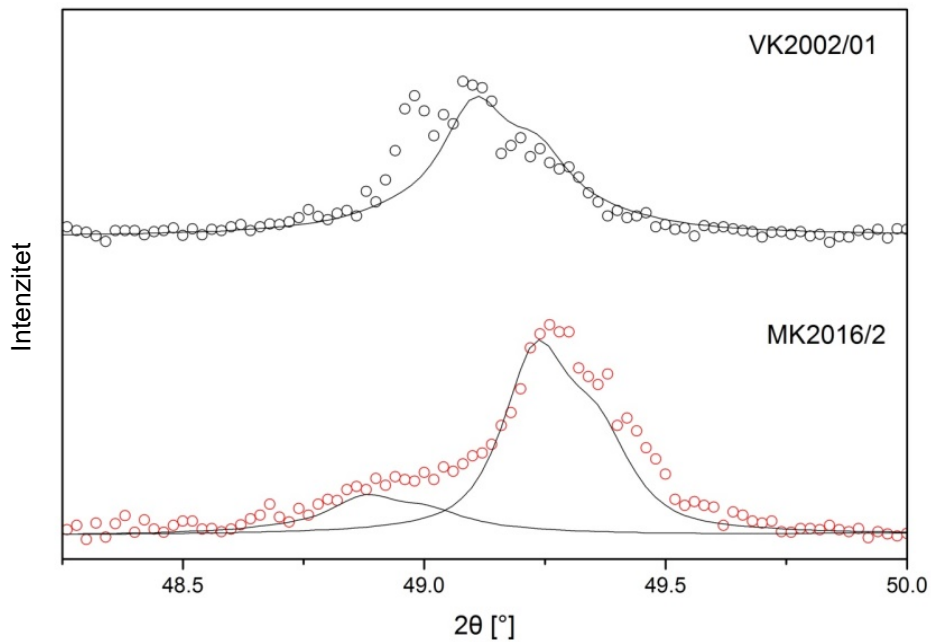
Mn	3267.63	4497.91	3842.52	3068.53	19116	13455	15335	11838
Co	23.05	60.21	44.77	37.92	63.5	55.4	62.8	61.9
Ni	17.23	22.36	13.45	11.02	6.84	-	7.45	-
Cu	-	-	-	-	-	-	2.89	-
Zn	439.42	576.97	369.16	289.79	366	248	337	288
Ga	26.03	35.6	20.78	16.83	8.52	9.31	9.59	10.24
Sr	2.71	4.74	0.25	0.3	0.95	0.84	1.02	0.87
Y	1.47	3.4	-	-	0.63	-	0.34	-
Zr	1.52	2.1	0.41	0.45	155.4	106.7	123.2	84.7
Nb	2.26	0.65	0.82	1.17	161.3	206.2	173.9	173.2
Mo	1.3	3	1.26	0.95	-	-	-	-
In	-	-	-	-	0.26	0.3	0.23	0.33
Sn	2.27	3.3	2.23	1.6	16.9	22	16.5	15.2
Ba	0.49	1.14	-	-	-	-	-	-
La	5	4.07	0.18	0.18	0.11	0.3	0.15	-
Ce	5.86	5.19	0.34	0.23	0.18	0.34	0.24	-
Nd	1.81	2.72	0.12	0.1	-	-	-	-
Sm	0.35	0.72	-	-	-	-	-	-
Yb	0.24	-	-	-	0.41	-	0.32	0.3
Hf	-	-	0.09	0.12	8.16	6.93	6.25	4.25
Ta	-	-	0.1	0.1	7.86	7.94	7.73	7.31
W	0.24	-	-	-	0.4	0.33	0.21	0.27
Pb	2.13	2.2	0.49	0.47	0.64	6.9	2.38	2.21
Th	0.29	1.47	0.25	0.2	0.17	0.97	0.31	-

„-“ nije detektovan

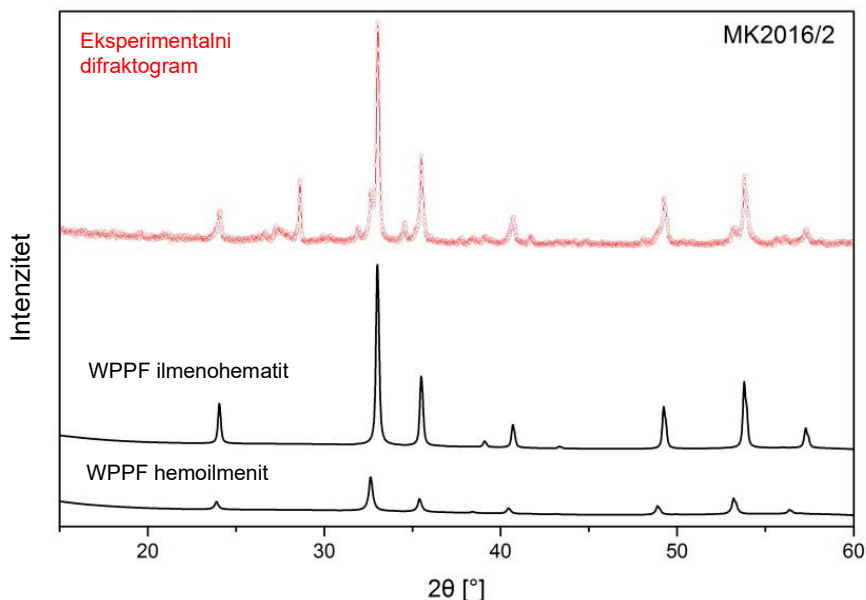
Ispitivanjem separisane frakcije uzorka koja sadrži hemoilmenit XPRD metodom primećeno je da najzastupljenija faza ima blago povišene d – vrednosti u odnosu na hematit. Slabije zastupljene faze su amfibolska grupa minerala kao i manja količina kvarca i plagioklasa (slika 16). Bližim ispitivanjem difrakcionih maksimuma hematita na većim 2θ uglovima otkriva se cepanje refleksija kao posledica postojanja zapravo dve faze izomorfne serije hematit-ilmenit koje mogu, u odnosu na intermedijarni član, da se determinišu kao ilmenoheematit i hemoilmenit (slika 17). Upotrebom WPPF metode određene su vrednosti jedinične ćelije i one iznose: $a = 5.059(1) \text{ \AA}$, $c = 14.079(4) \text{ \AA}$, $V = 312.1(2) \text{ \AA}^3$ za ilmenoheematit i $a = 5.054(1) \text{ \AA}$, $c = 13.824(3) \text{ \AA}$, $V = 305.4(1) \text{ \AA}^3$ za hemoilmenit (slika 18). Dvofazni sastav je određen na osnovu korelacije jedinične ćelije sa sastavom (Lindsley, 1965; Brown et al., 1993), i iznosi $X_{ilm} = 0.31$ (ilmenoheematitska faza) i $X_{ilm} = 0.78$ (hemoilmenitska faza).



Slika 16. XRPD difraktogram ispitivane frakcije u kojoj je koncentrisan hemoilmenit sa lokaliteta Majdanpek (uzorak MK2016/2; publikovano u Luković et al., 2021).



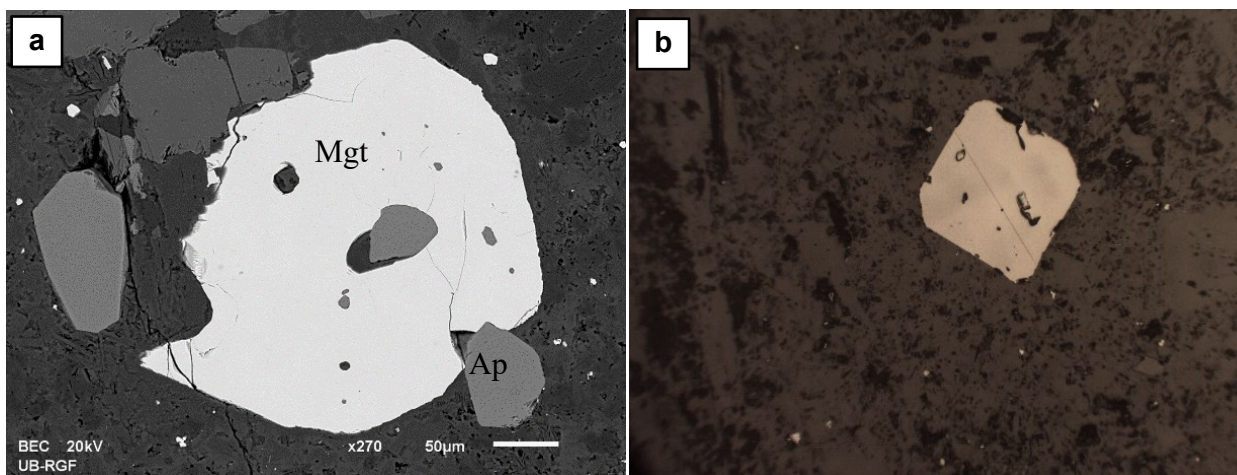
Slika 17. Cepenje ($02\bar{4}$) refleksije hemoilmenita sa lokaliteta Majdanpeka (uzorak MK2016/2) u odnosu na istu refleksiju ovog minerala iz Krivelja (VK2002/01; publikovano u Luković et al., 2021).



Slika 18. WPPF rezultati ispitivane frakcije sa lokaliteta Majdanpek (uzorak MK2016/2): eksperimentalni difraktogram označen je crvenom linijom, srednji označava fitovani difraktogram ilmenohematitske faze, a donji hemoilmenitske faze (publikovano u Luković et al., 2021).

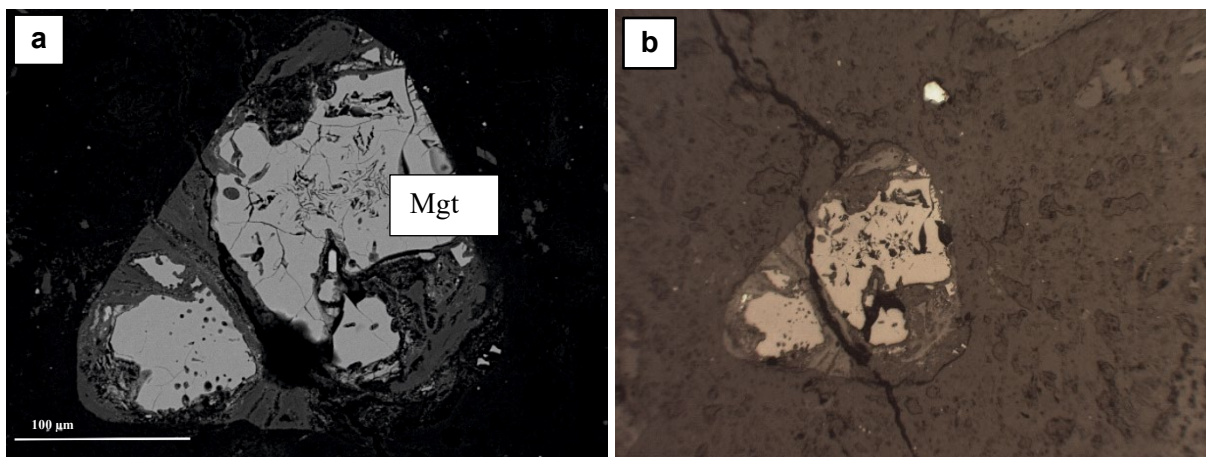
4.1.3. Magnetit i hematit lokaliteta Čoka Marin i Bresotvac (I vulkanska faza)

Lokalitet Čoka Marin. Uzorak sa ovog lokaliteta predstavlja slabo propilitisani hornblenda andezit najverovatnije iz dublje ekstruzivne facije. Stenu karakteriše prisustvo velikog broja fenokristala (preko 50%) kao i odsustvo stakla u osnovnoj masi. Mafični fenokristali su jasno oksidovani po obodu i slabo hloritisani, a plagioklas je sosiritisan po unutrašnjosti zrna dok je obod gotovo čist albitski. Fenokristali biotita nisu konstatovani izuzev u pojedinim biotitskim mafičnim enklavama. Od akcesornih minerala iz grupe Fe-Ti oksida ovaj uzorak sadrži jedino magnetit koji se uglavnom javlja u vidu homogenih zrna veličine do 0.5 mm, bez primetnih alteracija. Magnetitska zrna su zaobljena, subhedralna do euhedralna i često udružena sa apatitom veličine do 0.2 mm (slika 19a,b). SEM-EDS analizom 3 zrna magnetita utvrđeno je prisustvo sledećih primesa u ovom mineralu: ~3.3 mas.% Ti, 1.1-1.4 mas.% Al, do 1.3 mas.% Mg, do 0.5 mas.% V, do 0.6 mas.% Mn.



Slika 19. a) Asocijacija magnetit (Mgt) apatit (Ap) u hornblenda andezitu sa lokaliteta Čoka Marin (BSE slika). **b)** Euhedralno zrno magnetita u istom uzorku (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije ~1 mm).

Lokalitet Brestovac. Ispitivani uzorci sa ovog lokaliteta pokazuju vulkanoklastičnu teksturu kao i masivnu i relativno homogenu strukturu. Vulkanoklastični materijal je najverovatnije proizvod autobrečiranih tokova lave hornblenda andezitskog sastava. Klasti su cementovane kalcitom i u manjoj meri zeolitom i limonitom. Treba napomenuti da se u osnovnoj masi sporadično može primetiti halkopiritsko-bornitska mineralizacija. Od akcesornih minerala iz grupe Fe-Ti oksida ovi uzorci sadrže magnetit i hematit, pri čemu je pojava hematita zapravo vezana za prethodno pomenutu pojavu Cu orudnjenja. Zrna magnetita veličine uglavnom od 0.2 do 0.5 mm, pokazuju anhedralne do suphedralne forme (mogu se videti i reliktno euhedralne forme) i intenzivno su alterisana po obodu (slika 20a, b). SEM-EDS analizom 5 zrna magnetita utvrđeno je prisustvo sledećih primesa u ovom mineralu: 3.2-3.5 mas.% Ti, 1.1-1.4 mas.% Al, do 1 mas.% Mg, do 0.6 mas.% V, do 1.2 mas.% Mn.



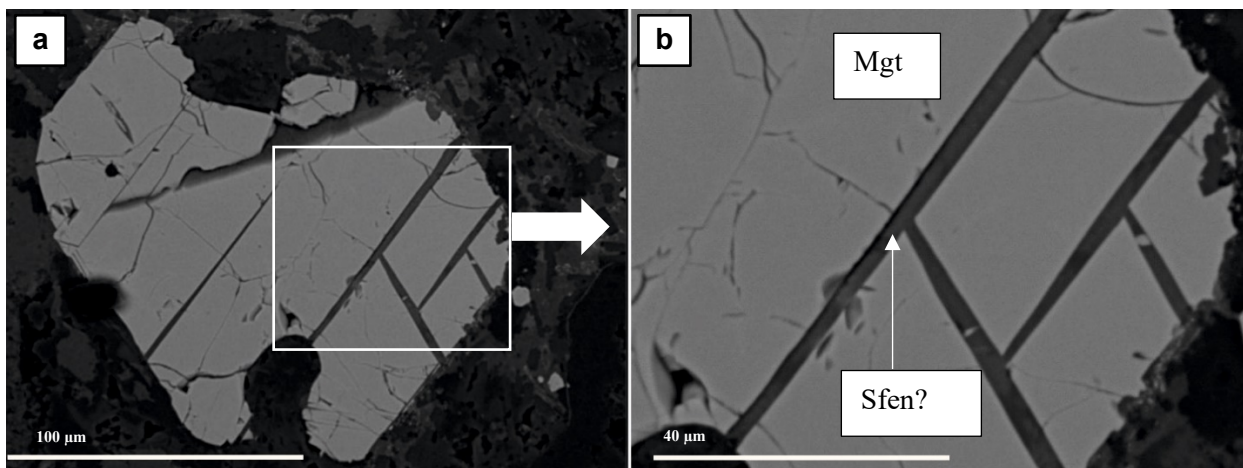
Slika 20. Alterisano zrno magnetita (Mgt) sa lokaliteta Brestovac (uzorak BRE-13) (a - BSE slika; b - odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije ~0.5 mm).

4.1.4. Magnetit lokaliteta Jasikovo, Brestovačka banja i Bučje (II vulkanska faza)

Lokalitet Jasikovo. Ispitivani uzorci sa ovog lokaliteta su tipični piroksenski andeziti senonske (II) vulkanske faze TMK. Najverovatnije predstavljaju površinske ekstruzivne facije koje su bile u kontaktu sa vodom tokom depozicije što je evidentno prisustvom hijaloklastične teksture i pseudojastučastih (*pseudopillows*) lava. Stenu sačinjavaju relativno sveži kristali plagioklasa i klinopiroksena, dok je osnovna masa sastavljena od sekundarnih minerala pretežno zeolita i smektita, i ređe hlorita. Od akcesornih minerala iz grupe Fe-Ti oksida ovaj uzorak sadrži samo magnetit koji se javlja u vidu homogenih anhedralnih do suphedralnih zrna veličine do 0.7 mm. SEM-EDS analizom 3 zrna magnetita utvrđeno je prisustvo sledećih primesa u ovom mineralu: ~3.5 mas.% Ti, 0.9-1.3 mas.% Al, do 1 mas.% Mg, do 0.6 mas.% V i do 0.9 mas.% Mn.

Lokalitet Brestovačka banja. Ispitivani uzorci stena predstavljaju koherentni tok lave i vulkanolastičnu faciju piroksen-hornblende andezita. Koherentne vulkanske stene se javljaju u vidu nepravilnih blokova masivnog do lokalno pločasto-stubastog lučenja lave. Finozrni matriks breče sastavljen je od zelenkastog, uglavnom zeolitisanog vulkanskog materijala. U ovim stenama lokalno se duž pukotina i/ili između vulkanskih fragmenata javlja karakteristična Mn-(Fe) mineralizacija (Pačevski et al., 2016). Slično kao u uzorcima sa prethodnog lokaliteta, od akcesornih Fe-Ti oksida ovi uzorci sadrže samo magnetit koji se javlja u anhedralnim do suphedralnim zrnima veličine do 1 mm. SEM-EDS analizom 3 zrna magnetita utvrđeno je prisustvo sledećih primesa u ovom mineralu: ~3.7 mas.% Ti, 0.8-1.4 mas.% Al, do 0.9 mas.% Mg, do 0.5 mas.% V i do 1.3 mas.% Mn.

Lokalitet Bučje. Uzorak sa ovog lokaliteta predstavlja piroksenski andezit hipokristalne teksture. Ova stena se sastoji od fenokristala plagioklasa (delimično zamenjena hloritom, epidotom i albitom) i prilično svežih klinopiroksena i osnovne mase bogate kvarcom. Prisustvo brojnih mehurića nepravilnog oblika ispunjenih asocijacijom smektit-hloritom veoma je karakteristično za ovu stenu. Od akcesornih Fe-Ti oksida prisutan je samo magnetit koji se javlja u anhedralnim do suphedralnim, često zaobljenim zrnima veličine do 0.5 mm. SEM-EDS analizom 6 zrna magnetita utvrđeno je prisustvo sledećih primesa u ovom mineralu: 3.5-4.6 mas.% Ti, 1.8-2.4 mas.% Al, do 1.4 mas.% Mg, do 0.7 mas.% V, do 1.4 mas.% Mn i do 0.6 mas.% Si. Međutim, posebno su interesantne sporadične pojave finih lamela Ca,Ti-silikata u ovom magnetitu (slika 21 a,b). Prema SEM-EDS analizi sastav ovih lamela odgovara sfenu, ali kako nije uobičajeno da sfen obrazuje izdvajanja u magnetitu, determinaciju i način postanka ove faze treba dodatno potvrditi.



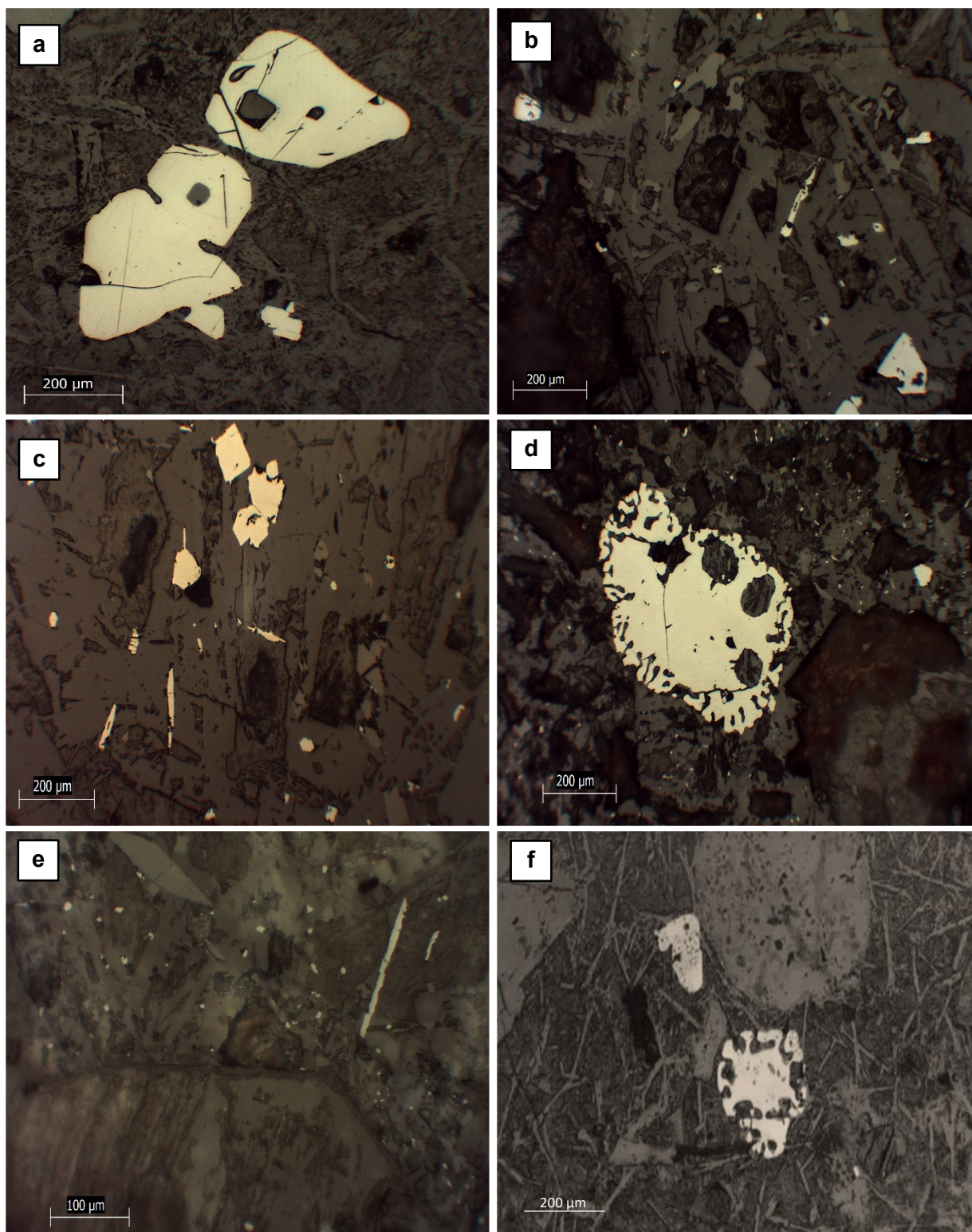
Slika 21. Neuobičajena pojava lamelarnih izdvajanja Ca,Ti-silikata (sfena?) u magnetitu sa lokaliteta Bučje (a, b – BSE slike).

4.1.5. Zrnasti i igličasti magnetit sa područja Zlota

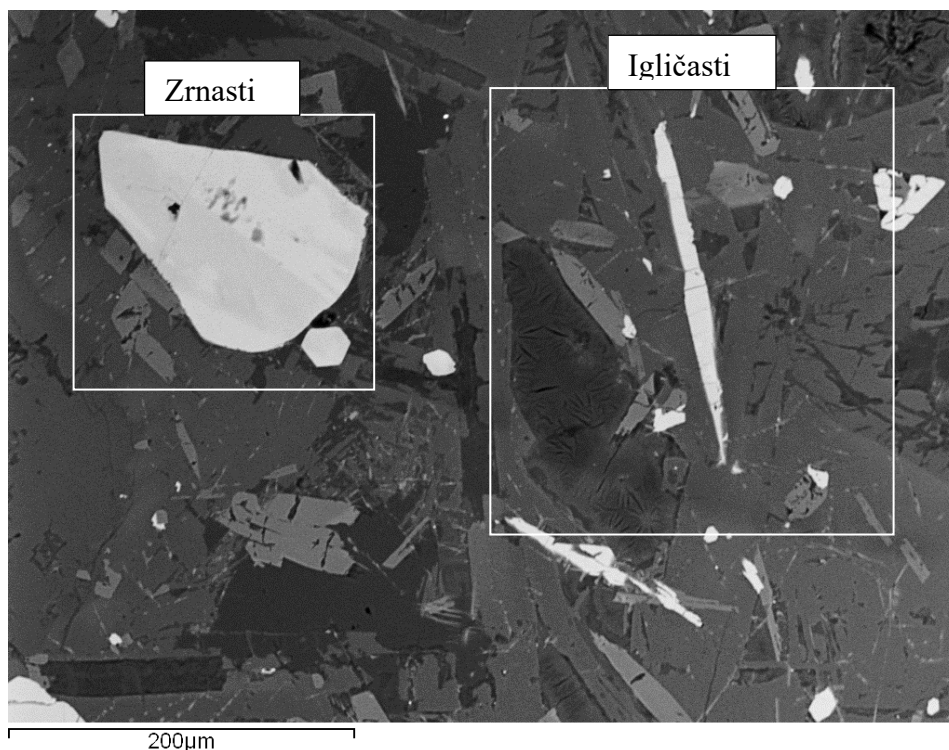
U cilju dobijanja strukturnih i teksturnih podataka pristupilo se analizi uzoraka iz bušotina B2-B4, u kojima je na osnovu ranijih istraživanja utvrđeno prisustvo „igličastog magnetita“.

U ispitivanim uzorcima magnetit se javlja u dve jasno različite forme: 1) u zrnastoj formi (zrnasti magnetit) (slika 22a); i 2) izduženoj, pritkasto-igličastoj formi (igličasti magnetit) (slika 22b,c,e, 23). Posmatrajući zastupljenost ove dve forme u uzorcima stiče se utisak da je zrnasta forma dominantnija u odnosu na izduženu.

Zrnasti magnetit se javlja uglavnom u rasponu veličine zrna od 0.1-0.5 mm, anhedralnog do euhedralnog habitusa, i zapravo predstavlja akcesorni mineral, odnosno fenokristal vulkanske stene. Zrna magnetita su uglavnom dobro polirana, bez pukotina (ili sa malo pukotina), a negde se uočavaju i zaobljene forme zrna sa karakterističnim prorastanjem u obodnim delovima sa mineralima jalovine, nalik na mirmekitsku teksturu (slika 22d,f). Često se konstatuju uklopoci apatita u ovom magnetitu. SEM-EDS analizom 8 zrna magnetita utvrđeno je prisustvo sledećih primesa u ovom mineralu: 2.7-3.5 mas.% Ti, 3-3.6 mas.% Al, 2.6-3.4 mas.% Mg, do 0.3 mas.% V, do 0.5 mas.% Mn, do 0.2 mas.% Si i do 1.3 mas.% Cr. Pojedina zrna ovog minerala pokazuju hemijski zonarnost (slika 23) koja je uzrokovana variranjem sadržaja gore-navedenih primesa i gvožđa.



Slika 22. Pojava zrnastog i igličastog magnetita u vulkanskim stenama (videti tabelu 2) sa područja Zlota (odbijena svetlost, vazduh, //N): **a)** zrnasti magnetit (uzorak Z1b2/01); **b)** zrnasti i igličasti magnetit (Z1b2/05); **c)** zrnasti i igličasti magnetit (Z1b4/07); **d)** zrnasti magnetit sa rubom nalik mirmekitskoj teksturi (Z1b3/07); **e)** pojava nešto krupnijeg igličastog magnetita (Z1b3/07); **f)** pojava igličastih formi minerala jalovine (silikata) u osnovnoj masi stene (Z1b2/03).



Slika 23. Pojava zrnastog i igličastog magnetita u uzorku Zlb4-07 sa područja Zlota (BSE slika).

Igličasti magnetit se javlja manjem broju preparata i uglavnom je uklopljen u osnovnu masu stene, pri čemu su fine igličaste forme dužine uglavnom od 50 μm do 0.3 mm (slika 22c,e, 23). Međutim, osnovna masa stene često sadrži fino-dispergovana veoma fina do izdužena zrna neprovidnog (rudnog) minerala ispod 50 μm , pa sve do nekoliko μm , verovatno i sitnija ispod rezolucije polarizacionog mikroskopa. Najverovatnije je u pitanju takođe igličasti magnetit, ali njegova determinacija ne može biti sasvim pouzdana zbog veoma male veličine zrna. Lokalno su u osnovnoj masi isto tako konstatovane i karakteristične igličaste forme pojedinih minerala jalovine (silikata) (slika 22f). S obzirom na veoma fine dimenzije ovog tipa magnetita, naročito u pogledu debljine igličastih formi, SEM-EDS metodom je analizirano svega 4 krupnija zrna i pritom je utvrđeno prisustvo sledećih primesa u ovom mineralu: 3.2-6 mas.% Ti, 1.2-1.8 mas.% Al, do 2.1 mas.% Mg, do 0.6 mas.% V, do 1.3 mas.% Mn i do 1.3 mas.% Si.

4.2. Sastav i teksture minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema u alterisanim i mineralizovanim andezitima sa pojedinih istražnih područja

4.2.1. Magnetit, hematit i hemoilmenit sa lokaliteta Rudine, područje Nikoličevo

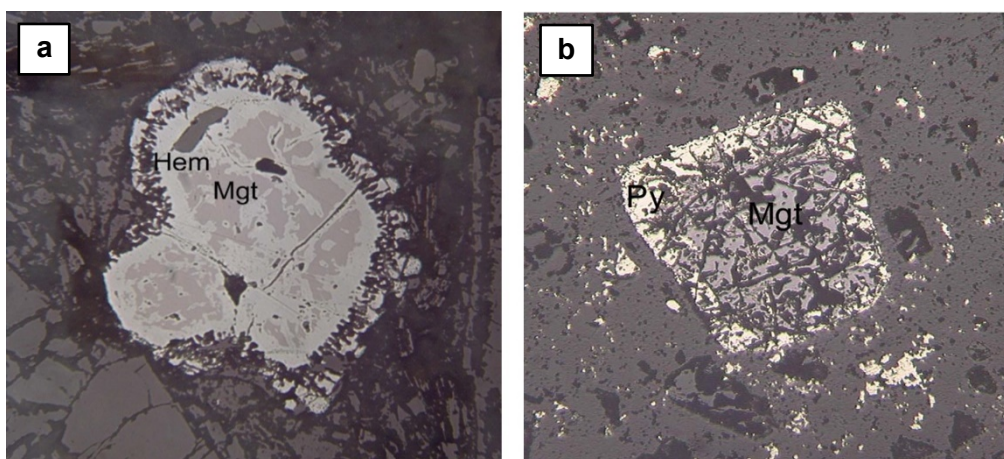
Ispitivani uzorci sa lokaliteta Rudine pokazuju međusobno slične petrografske osobine predstavljene holokristalnom porfirskom teksturom kao i masivnom i blago brečiranom strukturom, što ukazuje na poreklo vezano za tokove lave iz dubljih facija. Većina uzoraka je određena kao hornblenda (\pm biotit) andezit (30/43 uzoraka) ili kao vulkanoklastične stene hornblenda (\pm biotit) andezitskog sastava (11/40 uzoraka), samo dva uzorka (2/40 uzoraka) su dacito-andezitskog sastava. Sve stene su pretrpele slabu do umerenu hidrotermalnu alteraciju tipa argilitizacije i propilitizacije. Većina stena sadrži piritsku impregnaciju kao i slabu halkopiritsku mineralizaciju. Magnetit se javlja kao akcesoran mineral u svim uzorcima, a u pojedinim uzorcima je, zajedno sa magnetitom utvrđeno i prisustvo hemoilmenita.

Magnetit se u većini uzoraka javlja u vidu anhedralnih, često zaobljenih zrna veličine uglavnom od 0.2 do 1 mm. U pojedinim uzorcima ovaj mineral se javlja u svežim zrnima, u nekim je zamenjen hematitom (slika 24a), a u određenim uzorcima magnetit je zamenjen piritom (slika 24b). Magnetit

često blisko asocira ili čak prorasta sa hemoilmenitom, u slučaju kada je i ovaj akcesorni Fe-Ti oksid prisutan u steni (videti dole u nastavku teksta). SEM-EDS analizom desetine zrna magnetita utvrđen je sadržaj titana u rasponu 1.5-3.4 mas.% Ti, dok se Mn, Mg, V i Al primese nalaze u koncentracija uglavnom do 1.5 mas.%. U pojedinim uzorcima u kojima je magnetit u asocijaciji sa hemoilmenitom, zrna magnetita pokazuju karakteristične forme, odnosno deluju prilično alterisana/dezintegrisana (slika 25), a tri analize ovog tipa magnetita prikazane su u tabeli 9.

Hemoilmenit se javlja u 10/43 uzoraka, i to u hornblendu (\pm biotit) andezitima i vulkanoklastitima. U većini uzoraka iste vrste stena prisustvo hemoilmenita izostaje tako da nije moguće povezati prisustvo ovog minerala sa petrografijom matične stene. Takođe se ne uočava neka pravilnost u vertikalnoj distribuciji u uzorcima iz bušotine. U uzorcima iz stena tipa dacito-andezita nije konstatovano prisustvo ovog minerala.

U osam uzoraka, hemoilmenit se javlja u formi anedralnih zrna dimenzija od 0.2 0.4 mm, obično je izdužen, javlja se zajedno sa magnetitom ili individualno (slika 25). Često je ispresecan lamelama rutila (slika 25b,f), a neka zrna su alterisana u leukoksen duž pukotina i po obodu (slika 25e,f). Determinacija lamelnog rutila, odnosno njegovo razlikovanje od polimorfa TiO_2 sastava anatasa, izvršena je mikro-raman spektroskopijom (Luković et al., 2021). Hemijskim ispitivanjem hemoilmenita utvrđena je varijabilnost koncentracije TiO_2 komponente u opsegu od 26.79 mas.% do 33.05 mas.%, dok su koncentracije ostalih primesa (mikroelemenata) Al, V, Mg i Mn relativno uniformne (tabela 8).

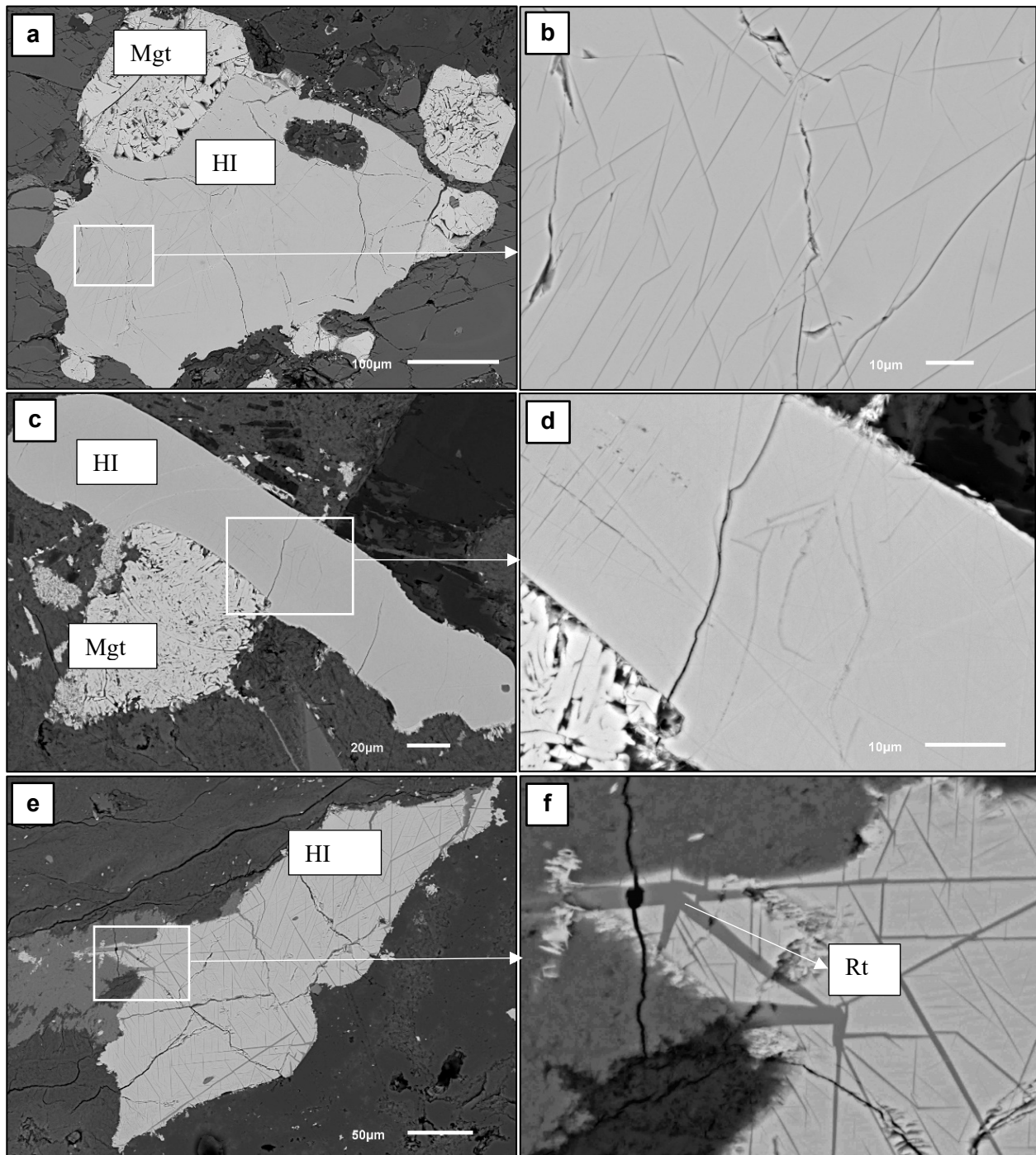


Slika 24. Teksture zamenjivanja magnetita lokaliteta Rudine (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije ~0.8 mm). **a)** Zamenjivanje magnetita (Mgt) hematitom (Hem) (uzorak 1406/195.2); **b)** zamenjivanje magnetita (Mgt) piritom (Py) (1405/132.7).

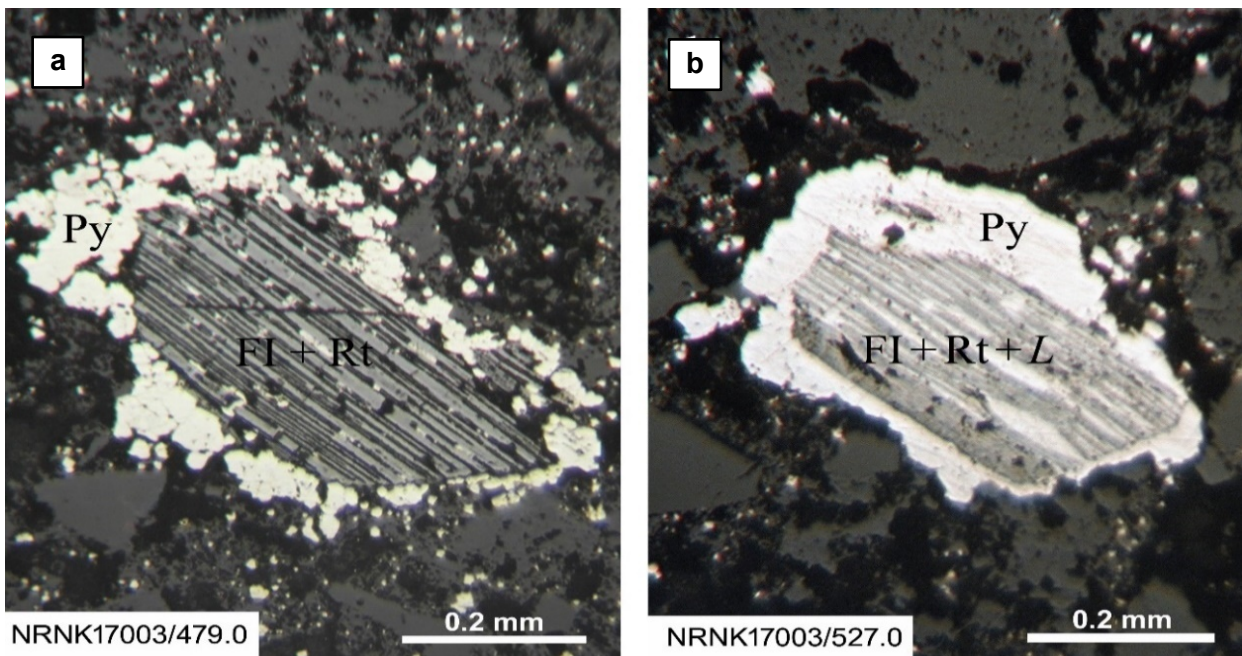
Tabela 8. Rezultati SEM-EDS analiza magnetita (Mgt) i hemoilmenita (HI) sa lokaliteta Rudine (prikazani u mas. % i normalizovani na 100%).

	1406/633.6		1406/147.5		1405/516.3	
	Mgt	FI	Mgt	FI	Mgt	FI
MgO	0.12	1.05	0.09	1.75	0.19	1.15
Al ₂ O ₃	1.81	0.52	2.20	0.48	1.06	0.39
TiO ₂	1.98	26.79	3.90	29.62	3.23	33.05
V ₂ O ₅	0.61	0.51	0.66	0.57	0.81	0.56
MnO	0.90	0.66	1.47	1.37	1.19	0.71
Fe ₂ O ₃	62.42	48.04	58.20	43.35	60.75	36.05
FeO	32.15	22.43	33.42	22.86	32.77	28.09

U dva uzorka intenzivno alterisana i piritom bogata uzorka vulkanoklastičnog hornblenda andezita (bušotina NRNK17003) primećene su nešto drugačije teksturne osobine hemoilmenita. Zapravo, ovde se vidi prelaz između hemoilmenita, lamela rutila i finoznog agregata Ti koji nazivamo leukoksen. Ova alteracija se primećuje duž pravca (0001) primarno obrazovanog hemoilmenita, a treba napomenuti da hemoilmenit kao i njegovi transformacioni produkti često bivaju cementovani ali i zamenjeni piritom u ovim uzorcima (slika 26). Ova transformacija neretko može biti konstatovana u formi relikata u ovom Fe-sulfidu.



Slika 25. BSE slike hemoilmenita (HI) u asocijaciji sa magnetitom (Mgt) sa lokaliteta Rudine (a - uzorak 1406/147.5; c - 1405/516.8; e - 1406/633.6). Na uvećanom detalju (f) jasno se uočava izdvajanje rutilskih (Rt) lamela, dok se ove lamele na dateljima (b) i (d) teže zapažaju.



Slika 26. a,b Alteracija hemoilmenita (tj. ferijskog ilmenita - FI) u rutil (Rt) i „leukoksen“ (*L*) duž pljosni (0001) u intenzivno alterisanom vulkanoklastičnom hornblenda andezitu sa lokaliteta Rudine. Reliktna titanonosna zrna zamenjena su i cementovana piritom u različitom stepenu (a,b – odbijena svetlost, vazduh, //N).

4.2.2. Magnetit i hematit sa lokaliteta Čukaru Peki, područje Brestovac-Metovnica

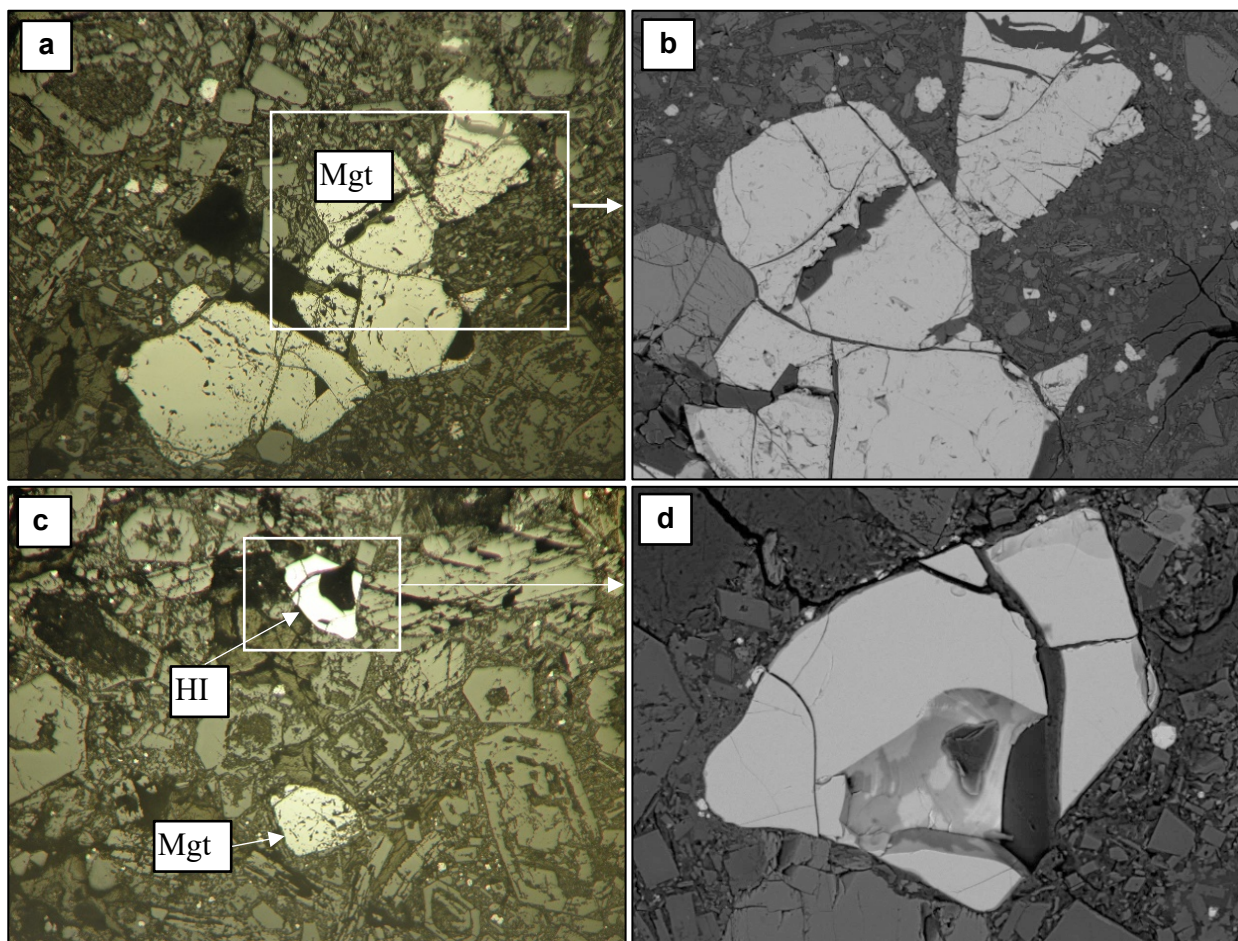
Ispitivani uzorci sa lokaliteta Čukaru Peki generalno su predstavljeni hornblenda (\pm biotit) andezitima i vulkanoklastitima ovih stena i pokazuju međusobno slične petrografske karakteristike. Ove stene su u značajnoj meri mineralizovane i zahvaćene procesima hidrotermalne alteracije. Sulfidna mineralizacija uglavnom je predstavljena porfirskim tipom impregnacionog piritu i sporadično halkopirita, koja u zonama intenzivnijeg deponovanja sulfida pokazuje postepene prelaze prema štokverknio-impregnacionom piritsko-halkopiritskom orudnjenju. Pored dominantnog halkopirita, lokalno se javljaju i bornit i drugi minerali bakra (kovelin, enargit, luzonit, koluzit i dr.), naročito u gornjim delovima ovog lokaliteta u kojima je zapravo obrazovan visoko-sulfidacioni epitermalni tip mineralizacije bakra.

Magnetit se javlja kao akcesoran mineral vulkanskih stena gotovo u svim uzorcima, a u pojedinim uzorcima je zajedno sa magnetitom utvrđeno i prisustvo hemoilmenita. Ova dva minerala su zahvaćena procesima alteracije u različitoj meri, pri čemu se kao produkti transformacije magnetita najčešće obrazuju hematit i pirit, a hemoilmenita, rutil i leukoksen. Međutim, pored magnetita koji se javlja kao fenokristal (akcesoran mineral) vulkanske stene, lokalno se mogu naći i hidrotermalne pojave magnetita i hematita u okviru bornit-halkopirit-magnetit/hematit asocijacije, ili pirit-halkopirit-magnetit/hematit asocijacije. Finozrni rutil se javlja u većini uzoraka hidrotermalno alterisanih stena, a vertikalna promena u njegovom načinu pojavljivanja u bušotini FMTC1210 nije utvrđena. U nastavku teksta biće dat upis pet uzoraka koji su detaljno ispitivani u okviru ovog doktorata (tabela 2).

U uzorku FMTC1210/477 koji predstavlja propilitisani amfibol andezit, utvrđeno je prisustvo akcesornih magnetita i hemoilmenita. Magnetit je anhedralne do subhedralne forme sa veličinom zrna 0.2-1 mm i često zaobljenih ivica (slika 27a,b). Ovaj mineral je relativno ravnomerno raspoređen u uzorku propilitisanog hornblenda andezita. U retkim zrnima se primećuje uklopljen halkopirit. Na nekim zrnima se primećuje tanji alteracioni rub hematita (varij. martit). Hemijskom

analizom određen je sadržaj glavnih oksida i to Fe₂O₃ 56.8 mas.%, FeO 33.2 mas.% i TiO₂ 4.4 mas.%; prisutni mikroelementi sa koncentracijama iznad 0.1 mas.% su Mg, Al, Si, V i Mn, dok su povišene koncentracije elementa u tragovima primećene kod: Ca (do 856 ppm), Cr (53-64 ppm), Co (130-152 ppm), Cu (16-144 ppm), Zn (922-1333 ppm) i Ga (71-91 ppm) (tabela 9).

Hemoilmenit se javlja u nepravilnim, ponekad izduženim (pločastim) zrnima veličine oko 0.5 mm (slika 27c,d) i daleko je manje zastupljen od magnetita. Halkopirit je konstatovan u formi pojedinačnih i zrna uklopljenih u magnetit. Zrna su prilično homogena i sveža, bez poroznosti, alteracija i tekstura izdvajanja. Sadržaj glavnih oksida prikazan je u tabeli 9.



Slika 27. Pojava magnetita (Mgt) i hemoilmenita (HI) u uzorku FMTC1210/477, Čukaru Peki (a,c – odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije ~2 mm; b,d – BSE slike).

Tabela 9. Hemijski sastav magnetita i hemoilmenita iz uzorka FMTC1210/477.0, Čukaru Peki.

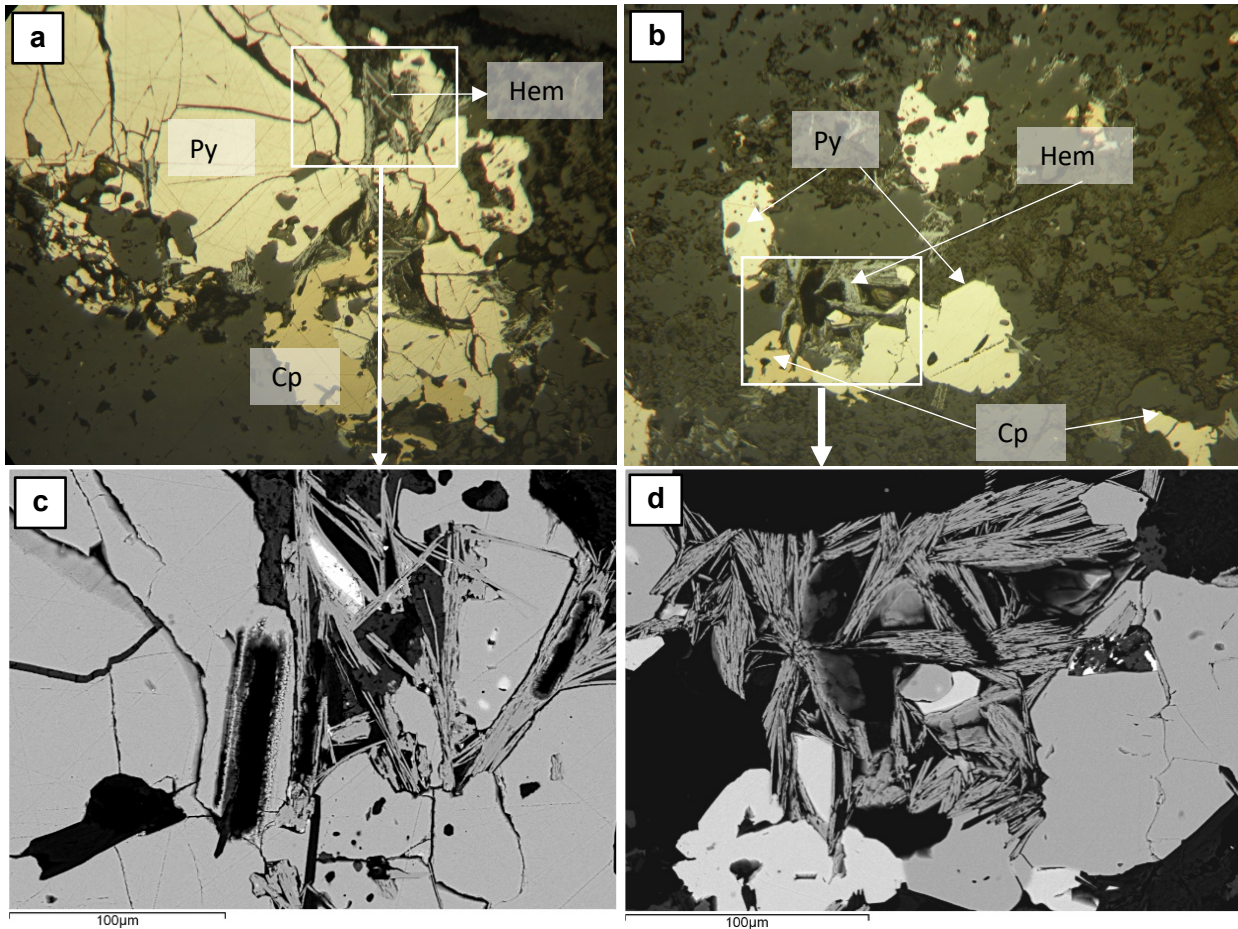
SEM-EDS (mas.%) (prosečni sastav više zrna)										
		Magnetit				Hemoilmenit				
Fe ₂ O ₃		58.6				45.7				
FeO		36.2				24.5				
TiO ₂		4.4				28.9				
LA-ICP-MS (ppm)										
Magnetit										
	1		2		4		6		7	
	obod	jezgo	obod	jezgo	obod	jezgo	obod	jezgo	obod	jezgo

Mg	1389.21	4412.83	1033.41	1889.3	939.61	2784.74	1040.53	991.51	4981.52	7204.5
Al	23289.7	22914.7	23053.7	22531.1	22494.4	23728.4	20636.8	23382.1	22878.3	23138
Si	2382.99	1349.7	4388.35	1975.4	4619.03	2028.42	4553.64	6129.95	1090.69	1247.09
P	45.06	44.2	42.65	34.07	47.72	40.46	43.01	38.14	42.57	42.8
S	174.05	-	-	-	239.1	248.88	-	-	-	-
Ca	134.58	-	435.57	-	382.14	bdl	372.04	856.23	-	-
Sc	10.53	10	13.16	10.51	16.4	12.86	15.93	13.44	10.92	9.56
V	5234.56	6729.02	5119.11	6002.91	4630.34	6229.32	6894.71	4982.79	6295.47	5237.81
Cr	52.72	55.25	55.95	56.67	63.51	58.67	57.62	53.14	57.32	57.37
Mn	17376.6	11960.6	18113.7	16107.7	19040.7	14607.5	18270.7	17665.3	10946.8	8170.51
Co	130.09	142.65	134.58	133.69	137.32	132.76	133.62	131.06	137.23	151.86
Ni	25.64	24.34	25.98	25.41	29.79	25.33	29.15	26.89	24.68	25.3
Cu	58.78	33.74	102.39	51.5	136.33	83.11	144.47	104.07	53.83	16.02
Zn	1216.32	1009.69	1332.97	1001.16	1312.03	1064.12	1231.05	1140.19	977.95	921.69
Ga	82.49	87.44	75.38	86	72.37	79.09	70.52	79.9	88.22	91.34
Ge	3.4	2.69	3.62	2.79	2.63	2.42	2.63	2.96	2.66	3.09
As	0.74	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	1.31	0.54	2.72	0.98	2.54	0.81	2.96	9.94	0.28	0.46
Y	0.4	-	3.54	0.13	1.36	0.09	1.2	0.87	-	-
Zr	8.31	7.5	12.9	7.3	15.81	11.38	17.29	11.98	8.44	6.02
Nb	2.11	1.37	7.24	1.43	6.36	1.65	4.47	3.29	1.38	1.4
Mo	5.38	3.98	6.18	5.48	5.99	4.61	5.27	5.63	3.63	2.8
In	0.13	0.13	0.17	0.12	0.15	0.15	0.19	0.17	0.13	0.13
Sn	2.35	2.22	2.3	2.52	2.98	2.15	3.21	2.53	2.28	2.21
Ba	0.34	0.19	0.87	0.47	0.69	0.27	0.92	14.59	-	0.17
La	0.58	0.24	3.64	0.5	2.33	0.27	2.2	1.06	0.11	0.17
Ce	1.7	0.35	13.99	0.82	7.33	0.39	7.26	3.53	0.14	0.27
Nd	0.51	-	4.92	0.33	2.49	-	2.18	1.28	0.08	-
Sm	-	-	0.82	0.12	0.23	-	0.28	0.22	-	-
Eu	-	-	0.23	-	0.08	-	0.09	-	-	-
Dy	-	-	0.72	0.06	0.26	-	0.25	0.2	-	-
Er	-	-	0.52	-	0.25	-	-	0.19	-	-
Yb	-	-	0.5	-	0.37	0.06	0.34	0.18	-	-
Hf	0.29	0.26	0.32	0.26	0.6	0.3	0.56	0.41	0.25	0.24
Ta	-	0.15	0.22	-	0.21	0.1	0.26	0.11	0.14	0.14
W	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0.64	0.3	0.88	0.31	0.46	0.25	0.62	0.45	-	0.34
Th	0.18	0.03	0.78	0.07	0.94	0.09	0.9	0.5	0	0.05

„-“ nije detektovan

Uzorak FMTC1210/1511.7 je andezit koji je hidrotermalno alterisan naprednom argilitkom alteracijom, a sadrži Cu-Fe mineralizaciju predstavljenu pirit-hematit-halkopirit asocijacijom rudnih/sulfidnih minerala. Hematit je predstavljen karakterističnim listastim agregatima koja u rudnim žilicama i gnezdašcima blisko asocira i prorasta sa piritom i halkopiritom (slika 28). Sadrži od 97.2 do 99.1 mas.% Fe₂O₃ komponente; mikroelementi koje se javljaju u koncentracijama iznad 1000 ppm-a su Al, Si, Ti i sporadično Ca koji najverovatnije potiče od primesa drugih minerala,

dok su stalno povišeni elementi u tragovima (>50 ppm): Mg (55-717 ppm), V (108-875 ppm) i Cu (22-83 ppm) (tabela 10). Pirit se javlja u nepravilnim zrnima veličine oko 1-2 mm i često sadrži fina ovalna zrna piritina i halkopirita. Halkopirit obrazuje nepravilna zrna do 0.2 mm. Javlja se u gore-pomenutim rudnim žilicama, a u manjoj meri obrazuje i fina individualna zrna koja su impregnirana u steni. Od rudnih minerala sporadično je zastupljen još i rutil koji se javlja u finim zrnima do 20 μm veličine, a konstatovano je i prisustvo svega nekoliko finih zrna molibdenita oko 10 μm veličine.



Slika 28. Karakteristične listaste forme hematita (Hem) u asocijaciji sa piritom (Py) i halkopiritom (Cp) u uzorku FMTC1210/1511.7, Čukaru Peki (a,b - odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije ~1 mm; c, d – BSE slike).

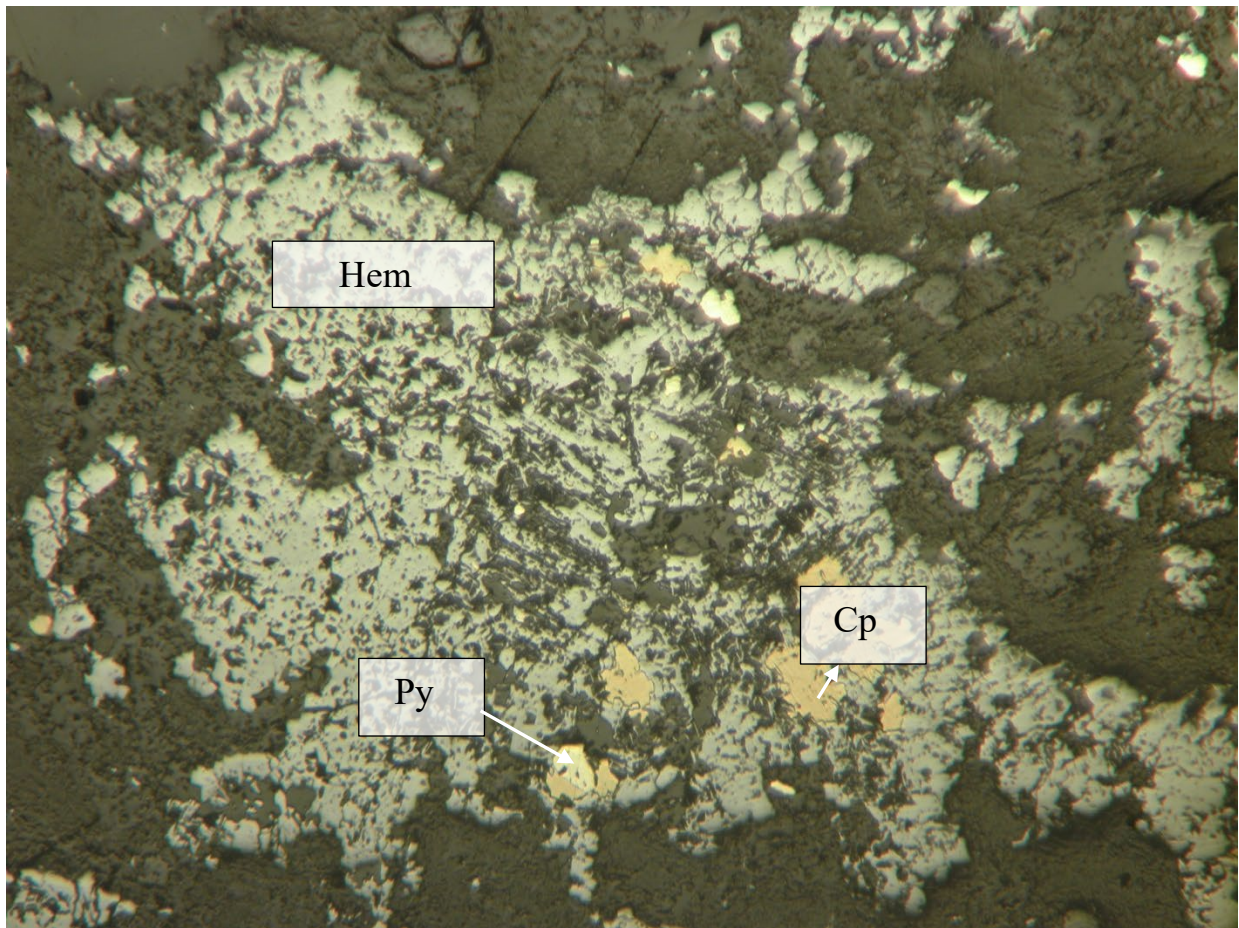
Tabela 10. Rezultati LA-ICP-MS hematita (ppm) iz uzorka FMTC1210/1511.7, Čukaru Peki. Sadržaj Fe_2O_3 je određen SEM-EDS metodom i varira u opsegu 97.2-99.1 mas.%.

Hematit				
	Zrno 1	Zrno 2	Zrno 3	Zrno 4
Mg	55.29	578.10	717.55	71.08
Al	3036.43	2231.78	3922.98	2982.34
Ti	1643.73	1933.23	976.55	1054.67
Si	5926.05	9599.84	8785.05	9717.32
S	-	2733.75	-	-
Ca	10143.55	7789.72	-	-
Sc	98.70	27.28	15.77	9.77

V	875.37	402.22	256.52	108.38
Mn	48.37	29.10	42.78	22.40
Cu	55.59	83.15	33.83	21.89
Ga	10.50	6.51	4.10	2.56
As	14.07	18.08	6.26	3.56
Sr	168.05	1055.91	5.05	4.21
Y	4.64	2.52	6.97	4.94
Zr	8.86	5.00	0.85	0.88
Nb	1.40	0.76	0.76	0.70
Mo	134.09	17.81	3.60	4.82
Sn	97.90	41.45	-	-
Ba	27.55	536.93	5.95	7.35
La	5.14	31.59	3.98	2.63
Ce	10.92	49.53	8.74	6.21
Nd	4.11	21.83	4.25	1.74
Sm	-	4.41	0.88	-
Eu	-	0.81	1.16	0.91
Dy	-	0.79	0.94	2.86
Er	0.37	0.74	0.62	3.41
Yb	-	-	0.86	3.09
Hf	-	0.33	-	-
W	2.03	3.77	1.73	13.85
Pb	7.24	9.81	2.78	5.51
Th	7.03	8.51	3.34	10.85

„-“ nije detektovan

Uzorak FMTC1210/1713.4 je, slično kao i prethodno opisani uzorak, andezit hidrotermalno alterisan naprednom argilitiskom alteracijom, a sadrži slabu Cu-Fe mineralizaciju predstavljenu pirit-hematit-halkopirit asocijacijom rudnih/sulfidnih minerala. Hematit se javlja u nepravilnim zrnima i nepravilnim agregatima koji obrazuju rudne žice u kojima ovaj oksid gvožđa pokazuje intenzivna prorastanja sa mineralima jalovine, a sporadično i halkopiritom (slika 29). Na pojedinim mestima hematit sadrži fina zrna magnetita do 0.1 mm veličine u centralnim delovima agregata. Pirit i halkopirit se javljaju u nepravilnim zrnima veličine do 0.5 mm, pri čemu višestruko zastupljeniji pirit obrazuje impregnaciju u steni, dok se sporadično prisutni halkopirit uglavnom javlja u prethodno pomenutoj asocijaciji sa hematitom. U uzorku je neznatno prisutan i rutil u finim zrnima veličine do 20 μm .



Slika 29. Pojava hematita (Hem) u asocijaciji sa halkopiritom (Cp) i piritom (Py) u uzorku FMTC1210/1713.4, Čukaru Peki (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrografije 2 mm).

Kao glavna Fe–oksidna faza, hematit sadrži od 97.4 do 99.2 mas.% Fe_2O_3 komponente. Značajnije prisutne hemijske primese (mikroelementi) koje se javljaju u koncentracijama iznad 1000 ppm-a su Al, Si i Ti, dok su stalno povišeni elementi u tragovima (>50 ppm): Mg (37-125 ppm), P (48-64 ppm), V (261-366 ppm) (tabela 11). Treba još napomenuti da sadržaji bakra i sumpora znatno variraju u analizama. Kod nekih zrna povišene koncentracije sumpora su pozitivno korelisane sa sadržajem bakra što može ukazati na prisustvo inkluzija halkopirita, s obzirom da je kod ostalih zrna sumpor ispod granica detekcije.

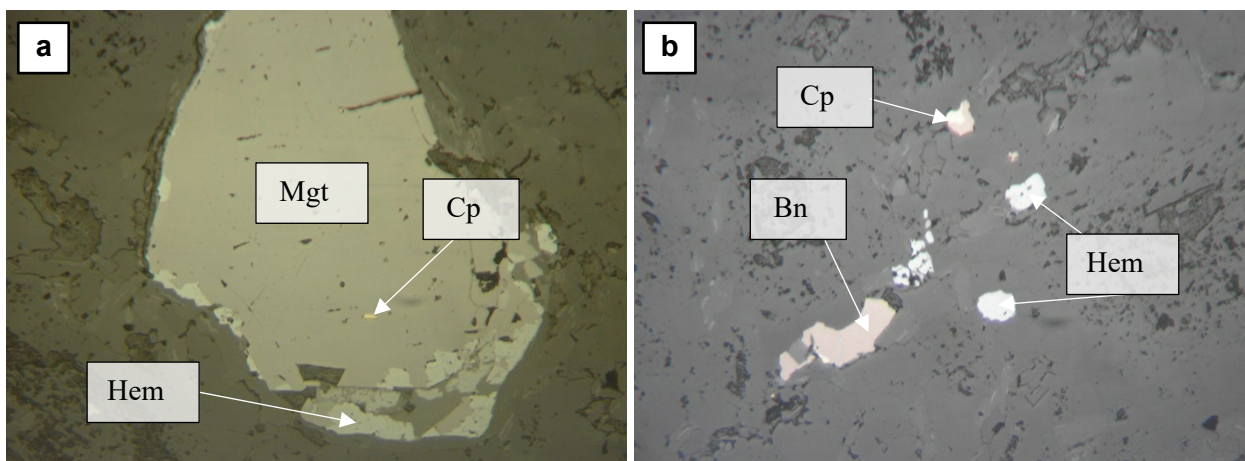
Tabela 11. Rezultati LA-ICP-MS hematita (ppm) iz uzorka FMTC1210/1713.4, Čukaru Peki. Sadržaj Fe_2O_3 je određen SEM-EDS metodom i varira u opsegu 97.4-99.2 mas.%.

	Hematit						
	Zrno 1	Zrno 2	Zrno 3	Zrno 4	Zrno 5	Zrno 6	Zrno 7
Mg	125.28	96.62	53.55	55.06	35.95	37.40	53.29
Al	2732.30	2336.85	3084.41	4162.45	2370.65	2088.38	15175.36
Si	3368.51	2381.52	2290.18	4281.80	2411.59	2048.34	14554.54
P	57.42	64.35	57.65	54.22	54.63	53.67	48.01
Ti	1460.93	1579.08	4972.90	3435.54	1658.18	1614.38	4008.25
S	-	1043.72	-	-	1745.34	1514.92	-
Ca	-	2000.52	-	-	-	-	-

Sc	5.83	6.38	11.98	8.45	4.80	4.58	9.96
V	300.29	294.71	365.56	292.25	286.99	292.93	261.36
Cr	-	-	12.74	14.75	14.48	12.85	19.62
Mn	41.70	11.58	7.65	7.28	10.47	10.77	-
Co	-	-	-	-	1.74	1.81	-
Cu	8.75	1280.56	5.87	-	1975.50	1583.22	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-
Ga	35.59	33.20	27.51	32.16	33.74	33.17	33.91
Ge	-	-	-	-	3.05	3.21	-
As	1.68	3.09	1.46	1.33	1.14	1.22	-
Sr	0.45	21.61	0.39	0.40	0.28	0.29	-
Y	0.37	1.50	0.98	0.65	-	-	0.39
Zr	0.32	0.31	0.90	0.61	0.34	0.28	0.54
Nb	0.10	0.14	0.44	0.23	-	0.09	-
Mo	0.49	0.36	0.49	0.51	0.40	0.40	-
Sn	1.11	1.59	4.60	1.88	0.82	1.06	2.12
Ba	1.70	1.25	1.93	4.44	0.78	0.57	2.91
La	-	0.20	0.07	-	-	-	-
Ce	0.09	0.32	0.12	0.10	0.08	0.07	-
Nd	0.10	0.20	-	0.11	-	-	-
Dy	-	-	0.41	0.24	-	-	0.29
Er	0.20	0.40	0.33	0.18	-	-	-
Yb	0.11	0.42	0.35	0.31	-	-	-
Hf	-	-	0.09	-	-	-	-
Ta	-	-	0.12	-	-	-	-
W	0.96	1.67	7.84	2.83	1.90	1.62	2.05
Pb	-	7.77	2.07	0.49	0.75	1.86	1.29
Th	0.64	0.90	2.43	1.60	1.03	0.94	0.82

„-“ nije detektovan

Uzorak TC170169/1668.87 predstavlja slabo alterisani hornblenda (\pm biotit) andezit porfir koji sadrži impregnacionu Cu-Fe mineralizaciju tipa magnetit/hematit-halkopirit-bornit. Magnetit u ovom uzorku pokazuje anhedralnu do subhedralnu formu sa zrnima veličine do 0.7 mm, delimično zamenjena hematitom po obodu zrna (slika 30a). Bornit i halkopirit su predstavljeni nepravilnim zrnima veličine do 0.3 mm veličine, pri čemu ova dva minerala često međusobno prorastaju (slika 30b).



Slika 30. Asocijacija rudnih minerala u uzorku TC170169/1668.87, Čukaru Peki (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije ~1 mm): **a)** magnetit (Mgt) po obodu transformisan u hematit (Hem), i sadrži veoma fino zrno halkopirita (Cp); **b)** prorastanje bornita (Bn) sa halkopiritom (Cp) i pojava finozrnog hematita (Hem).

Hemijskom analizom magnetita konstatovano je da je sadržaj glavnih oksida Fe_2O_3 66-67 mas.%, FeO oko 31 mas% i TiO_2 u rasponu od 0.19 do 0.27 mas.%, dok mikroelementi i značajnije prisutni elementi u tragovima pokazuju sledeće koncentracije: Al (3579-4794 ppm), Mn (933-3638 ppm), V (oko 6500 ppm), Mg (406-3425 ppm), Si (682-4864 ppm) i Zn (91-120 ppm) i Co (23-59 ppm) (tabela 12). Hematit pokazuje prilično čist hemijski sastav u pogledu glavnih elemenata, sa sadržajem od oko 98 mas.% Fe_2O_3 , dok su značajnije prisutni mikroelementi i elementi u tragovima Mg, Al, Si, Ca, V, Mn i Zn, a njihove koncentracije se mogu videti u tabeli 12.

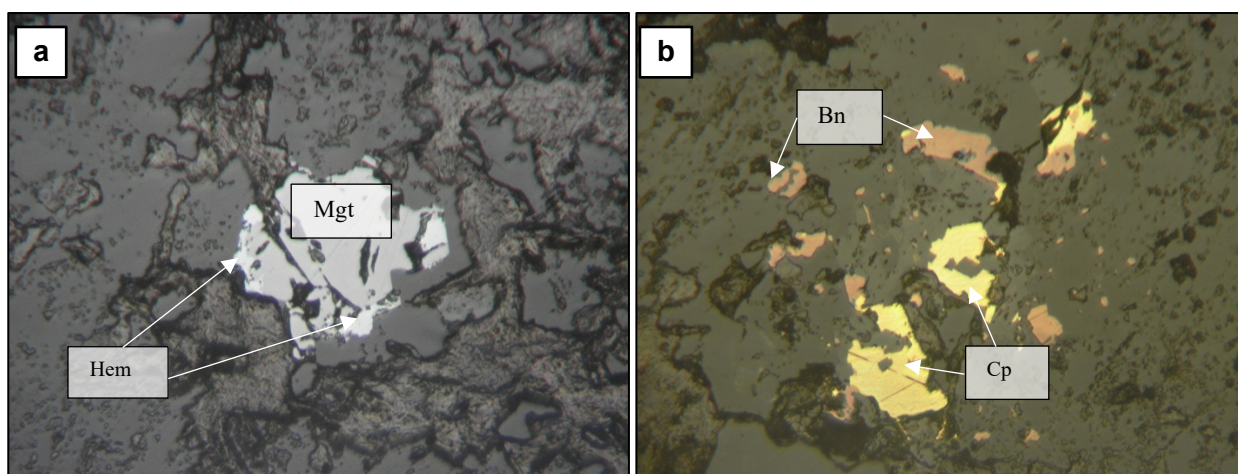
Tabela 12. Hemijski sastav magnetita i hematita iz uzorka TC170169/1668.87, Čukaru Peki.

SEM-EDS (mas.%)								
	Magnetit				Hematit			
	Zrno 1		Zrno 2		Zrno 1	Zrno 2	Zrno 3	
Fe_2O_3	66.73		66.55		98.37	98.38	97.67	
FeO	31.23		31.08					
TiO_2	0.19		0.27				0.42	
LA-ICP-MS (ppm)								
	Magnetit					Hematit		
	Zrno 1		Zrno 2		Zrno 3	Zrno 1	Zrno 2	Zrno 3
	obod	jezgro	obod	jezgro				
Mg	416.72	651.06	810.04	406.10	3424.86	2404.84	1184.79	385.71
Al	4464.92	4793.62	3681.90	4029.41	3578.70	3011.59	2664.50	1006.69
Si	794.67	1893.98	1553.29	682.42	4864.34	3405.31	2504.37	897.74
P	-	-	-	19.49	-	-	-	1009.02
Ca	-	797.89	-	-	-	-	1365.73	2558.10
Sc	17.08	13.99	7.21	9.40	2.54	4.44	10.70	2.92
V	6723.43	6311.05	6002.76	6869.12	6409.22	7612.04	76345.12	6054.66
Mn	3638.32	2485.11	1818.14	2236.44	932.63	682.07	778.93	798.67
Co	57.77	59.44	43.37	57.21	23.29	18.77	18.76	32.39
Ni	19.38	20.05	20.75	18.63	19.00	bdl	16.72	bdl
Zn	111.28	120.07	90.78	96.83	98.50	101.52	94.49	bdl

Ga	49.41	44.16	37.85	39.46	21.23	23.16	32.28	17.41
As	-	3.40	-	1.59	-	-	-	3.68
Sr	-	1.22	0.64	0.64	2.04	2.35	2.35	10.00
Y	-	0.88	0.31	-	1.19	0.65	0.84	12.69
Zr	-	-	0.12	-	-	0.22	-	-
Nb	-	-	-	-	-	-	1.47	-
Mo	2.56	2.25	1.54	2.03	-	-	-	-
Sn	2.37	2.73	-	1.87	-	-	-	-
Ba	-	0.49	-	-	-	-	-	0.74
La	-	1.03	0.41	0.40	1.62	1.31	1.58	5.90
Ce	0.17	1.39	0.51	0.30	1.84	1.21	1.23	11.99
Nd	-	1.05	-	-	0.75	0.85	1.08	7.30
Sm	-	0.38	-	-	-	-	0.66	1.22
Dy	-	-	-	-	-	-	0.72	2.18
Er	-	-	0.11	-	-	-	0.61	1.32
Yb	-	0.15	-	-	-	-	-	1.21
W	-	-	0.11	-	-	-	-	0.57
Pb	0.56	2.64	-	1.05	1.31	2.67	2.48	1.33
Th	-	-	-	-	-	-	-	0.49

„-“ nije detektovan

Uzorak TC170166B/2139.1 je brečizirani i alterisani biotit-hornblenda andezit koji sadrži impregnacionu Cu-Fe mineralizaciju predstavljenu magnetit-halkopirit-bornit asocijacijom rudnih minerala. Magnetit se javlja u impregnacionim anhedralnim do suphedralnim zrnima veličine do 0.7 mm i po obodu zrna je delimično transformisan u hematit (slika 31a). Halkopirit i bornit srastaju obrazujući bakronosna zrna veličine do 0.3 mm (slika 31b), a ređe se javljaju u individualnim zrnima. Pirit se javlja retko i obrazuje zrna veličine oko 50 μm .



Slika 31. Asocijacija rudnih minerala u uzorku TC170166B/2139.1, Čukaru Peki (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije ~ 1 mm): **a)** magnetit (Mgt) po obodu delimično transformisan u hematit (Hem); **b)** zajedničko pojavljivanje, odnosno srastanje bornita (Bn) i halkopirita (Cp).

Hemijski sastav magnetita pokazuje dominantno prisustvo glavnih Fe - oksida i to u sadržaju 66.67-67.80 mas.% Fe_2O_3 i 31.10-31.44 mas.% FeO. Od mikroelemenata sa koncentracijama preko 0.1

mas.% prisutni su Al, Ti i V, dok su elementi u tragovima povišenih sadržaja Mg (149-576 ppm), Si (395-698 ppm), Mn (454-964 ppm), Co (29-64 ppm), Zn (69-136 ppm) i Ga (34-58 ppm) (tabela 13).

Hematit sadrži oko 98.7 mas.% Fe₂O₃, dok su prisutni mikroelementi (sa koncentracijama preko 0.1 mas.%) Al, Si, V i Ti. Elementi u tragovima sa povišenog sadržaja su: Mg (168-609 ppm), Mn (301-482 ppm) i Zn (65-104 ppm) (tabela 13).

Tabela 13. Hemijski sastav magnetita i hematita iz uzorka TC170166B/2139.1, Čukaru Peki.

SEM-EDS (mas.%)						
	Magnetit				Hematit	
	Zrno 1	Zrno 2	Zrno 3	Zrno 4	Zrno 1	Zrno 2
Fe ₂ O ₃	66.67	67.00	67.80	67.37	98.78	98.66
FeO	31.46	31.37	31.10	31.44	-	-
LA-ICP-MS (ppm)						
	Magnetit					
	zrno 1		zrno 2		zrno 3	zrno 4
	obod	jezgro	obod	jezgro		
Mg	270.03	576.24	277.51	458.36	271.64	148.92
Al	1933.52	4461.83	1803.54	3219.62	1434.66	1135.17
Si	416.26	496.55	571.14	395.01	565.33	697.66
P	23.78	-	-	-	-	-
Sc	12.70	19.24	10.84	16.14	5.44	6.97
V	4273.44	4579.86	4788.12	4853.15	4905.23	4544.09
Ti	5881.05	3635.78	695.61	852.91	3157.86	603.50
Mn	616.08	963.78	509.19	793.05	908.71	453.62
Co	35.88	49.91	29.09	44.20	63.69	32.07
Ni	13.03	11.74	9.46	10.66	-	9.32
Cu	3.80	-	-	-	15.27	4.14
Zn	69.22	136.31	69.20	88.46	84.55	74.75
Ga	44.90	58.19	46.19	53.35	38.31	34.39
Sr	-	-	-	-	-	1.19
Zr	-	-	-	-	0.44	-
Mo	1.68	1.77	1.22	-	-	-
Ba	-	-	-	-	1.17	-
La	-	-	-	-	0.19	-
Ce	-	0.12	0.08	0.04	0.19	0.11
Nd	-	0.21	0.11	-	-	-
Pb	-	-	-	-	0.90	0.51
Th	0.05	-	0.18	-	0.07	0.04
Hematit						
	Zrno 1		Zrno 2			
Mg	167.60		608.51			
Al	1228.07		1538.59			
Si	1844.90		1069.08			
Sc	3.13		8.82			

V	4723.06	4346.75
Ti	3443.82	678.81
Mn	300.93	482.26
Co	24.14	26.14
Zn	65.14	103.53
Ga	13.64	40.42
Sr	4.19	-
Y	0.35	-
Zr	0.55	-
Nb	4.58	-
Cd	0.49	-
Ba	1.12	1.83
La	3.12	1.93
Ce	2.09	2.51
Nd	0.68	0.72
Dy	0.26	-
Th	0.20	2.89

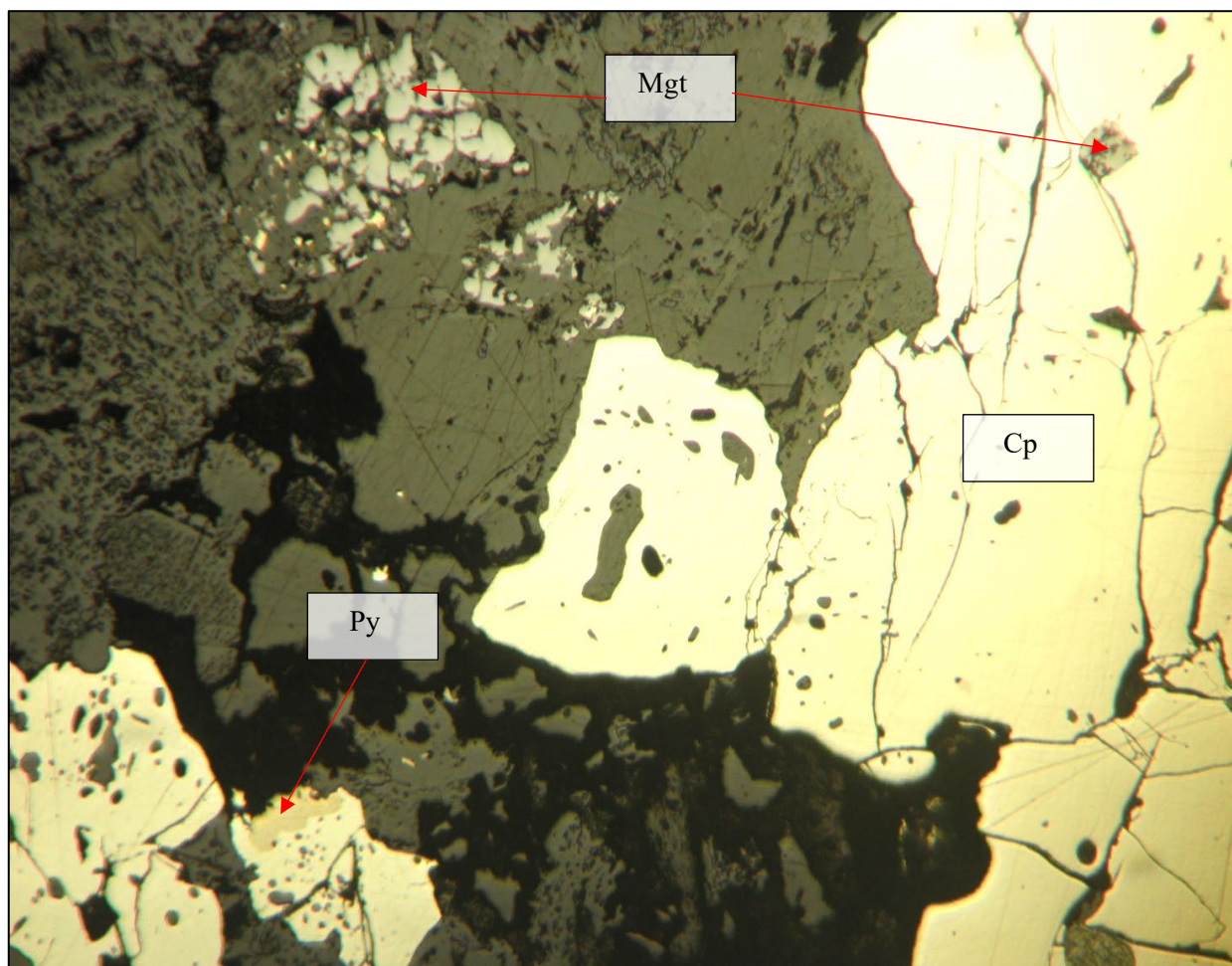
„-“ nije detektovan

4.2.3. Magnetit i hematit sa lokaliteta Leskovo, područje Leskovo-Jasikovo

Ispitivani uzorci sa ovog lokaliteta predstavljeni su, slično kao i sa prethodnih lokaliteta, hidrotermalno alterisanim i često mineralizovanim andezitima, vulkanoklastitima i andezit porfirima, pri čemu su na ovom terenu prisutni i piroksen (\pm amfibol) andeziti II vulkanske faze (tabela 5). Pored mineralizacije bakra generalno predstavljene halkopiritom, lokalno se javljaju i Pb, Zn, a značajnije i Mo mineralizacije čiji su nosioci galenit, sfalerit i molibdenit. Međutim, značajna za temu ovog doktorata je Cu-Fe mineralizacija u okviru koje se javljaju magnetit i hematit hidrotermalnog načina postanka. U nastavku teksta će biti prikazan opis dva uzorka koji su najreprezentativniji predstavnici ovog poslednjeg tipa mineralizacije.

Uzorak TCLC1609_10 je hidrotermalno alterisana (propilitizacija, K-alteracija) vulkanska/vulkanoklastična stena sa Fe-(Cu) mineralizacijom gde su pirit, magnetit i halkopirit značajnije zastupljeni i obrazovani u jednom stadijumu orudnjenja. Ostali rudni/neprovidni minerali su sporadično do ređe prisutni u uzorku. Magnetit se javlja u fino-zrnim agregatima u vidu prorastanja sa mineralima jalovine (slika 32), ali i u formi subhedralnih do euhedralnih zrna dimenzija do 0.2 mm. Rutil je fino dispergovan po površini uzorka, nepravilne je forme i dimenzija oko 50 μ m. Hematit je prisutan samo lokalno i to u formi finih pločastih zrna i agregata do 0.1 mm veličine koji su po obodu zamenjeni magnetitom. Pirit je prisutan u vidu masivnih agregata koji sadrže fina ovalna zrna piritina dimenzija ispod 50 μ m. Halkopirit se javlja u nepravilnim zrnima, dostiže dimenzije od oko 0.5 mm kada je udružen sa piritom i magnetitom.

Sastav magnetita iz ovog uzorka prikazan je u tabeli 14. Ovaj mineral sadrži u proseku 32.8 mas.% FeO i 65.2 mas.% Fe₂O₃ kao glavne okside, dok je sadržaj pojedinih mikroelemenata osetno povišen: Mg (do 0.15 mas.%), Al (do 0.59 mas.%), Si (do 1.14 mas.%) i Ca (do 2.5 mas.%). Visoka S koncentracija u samo jednoj analizi (dok u ostale dve S izostaje) najverovatnije potiče od inkluzija sulfida. Elementi u tragovima povišenih koncentracija su Ti (213-619 ppm), V (262-774 ppm), Mn (195-855 ppm), a Cu (450 ppm) i Zn (371 ppm) su prisutni samo u jednoj istoj analizi, u kojoj se inače javlja i visoki sadržaj sumpora i ovi metali najverovatnije potiču od inkluzija sulfida.



Slika 32. Pojava pirita (Py), magnetita (Mgt) i halkopirita (Cp) u uzorku TCLC1609_10, Leskovo (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije 2 mm).

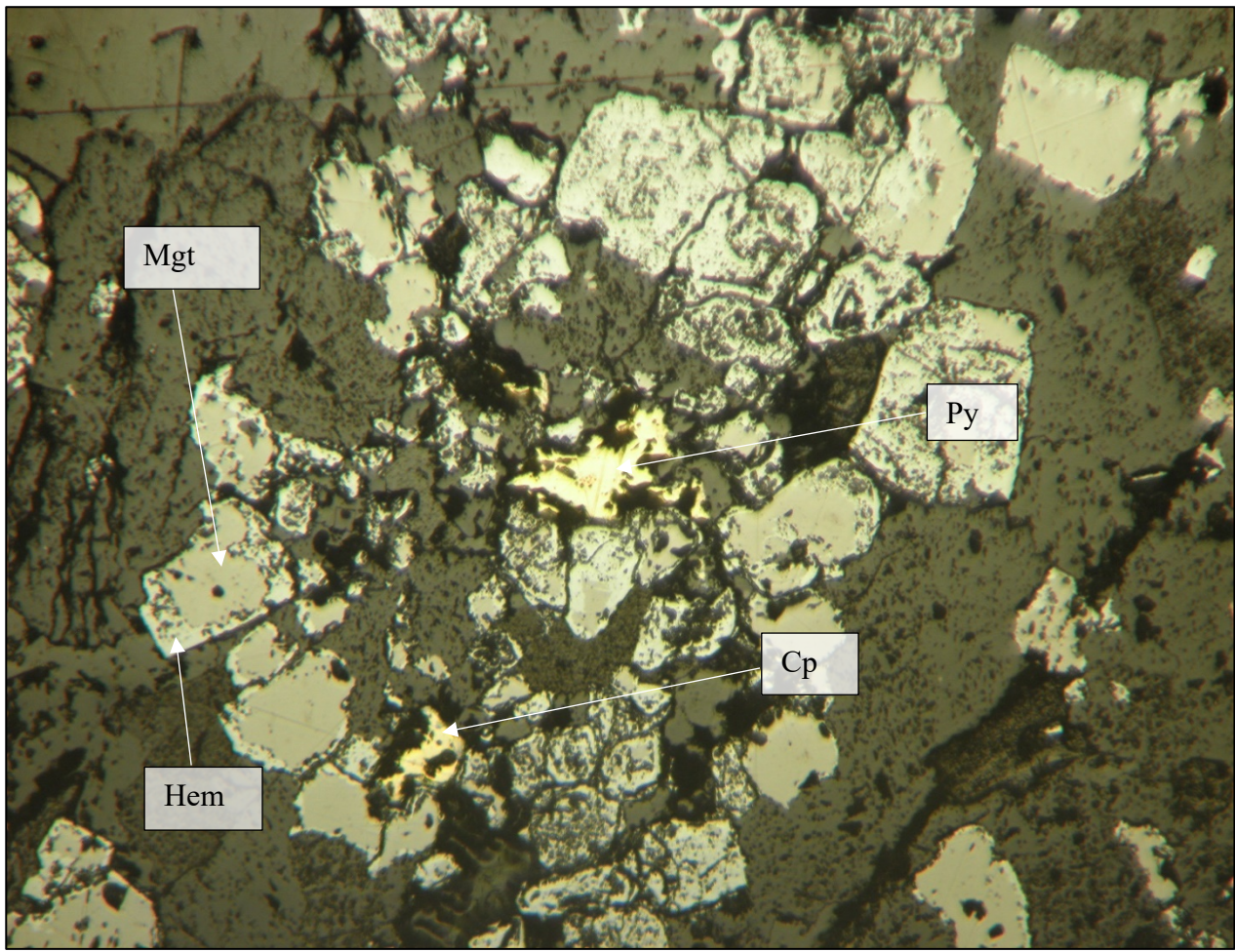
Tabela 14. Rezultati LA-ICP-MS magnetita (ppm) iz uzorka TCLC1609_10, Leskovo. Prosečni sadržaj od 32.8 mas.% FeO i 65.2 mas.% Fe₂O₃ je određen na osnovu sedam SEM-EDS analiza ovog minerala.

	Magnetit		
	Zrno 1	Zrno 2	Zrno 3
Mg	1153.32	1551.39	580.53
Al	3381.73	5886.98	2641.38
Si	7631.31	11433.92	5012.31
S	33996.10	-	-
Ca	6299.08	24971.03	-
Sc	8.38	6.05	4.81
Ti	317.55	618.65	213.31
V	537.27	774.24	262.12
Mn	855.38	273.28	195.56
Co	43.72	-	-
Ni	43.55	-	17.28
Cu	449.54	-	-
Zn	371.23	-	-

Ga	11.48	11.52	8.26
As	33.33	-	-
Sr	8.10	45.87	1.32
Y	1.31	2.33	-
Zr	-	0.24	-
Cd	6.17	-	0.99
Sb	4.49	-	-
Ba	4.68	6.68	2.61
La	0.41	0.61	-
Ce	0.90	1.02	-
Nd	0.53	1.04	-
Sm	0.30	-	-
Dy	0.35	0.73	-
Er	-	0.68	-
Yb	-	0.93	-
Pb	14.01	-	1.07
Bi	1.10	-	-

„-“ nije detektovan

Uzorak TCLC1610_01 je andezit porfir koji je ispresecan orudnjenim kvarcnim žicama sa magnetit-hematit-halkopirit asocijacijom rudnih minerala. Magnetit se javlja u anhedralnim do suphedralnim zrnima veličine do 0.3 mm i po obodu je zamenjen hematitom (slika 33). Ova zrna Fe-oksida obrazuju impregnaciju u steni, a zajedno sa halkopiritom takođe u kvarcnim žicama obrazuju žilice i gnezdašca Cu-Fe mineralizacije veličine do 5 mm. Halkopirit se javlja u nepravilnim zrnima i agregatima veličine do 4 mm koji lokalno sadrže retka zrna sfalerita veličine do 0.1 mm, a po obodu je retko zamenjen veoma tankim rubom halkozina. Pirit je sporadično prisutan u uzorku i obrazuje suphedralna zrna veličine do 0.1 mm i često je udružen sa halkopiritom. Hemijski sastav Fe-oksida magnetita i hematita dat je u tabeli 15.



Slika 33. Asocijacija rudnih/sulfidnih minerala, magnetita (Mgt) koji je po obodu zamenjen hematitom (Hem), halkopirita (Cp) i pirita (Py), u uzorku TCLC1610_01, Leskovo (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije 2 mm).

Tabela 15. Rezultati LA-ICP-MS magnetita i hematita (ppm) iz uzorka TCLC1610_01, Leskovo. Prosečni sadržaji glavnih oksida određen je na osnovu SEM-EDS analiza ovih minerala i iznosi: magnetit – 31.5 mas.% FeO i 66.3 mas.% Fe₂O₃; hematit – 98.6 mas.% Fe₂O₃.

	Magnetit							
	Zrno 1		Zrno 2	Zrno 3	Zrno 4	Zrno 5		
	obod	jezgro				obod	jezgro	
Mg	171.33	406.39	195.56	489.06	772.64	396.49	670.29	
Al	2482.75	3512.48	2904.68	3795.56	4126.55	3467.77	3771.97	
Si	447.36	1205.46	485.53	2445.10	3246.09	1754.98	1600.79	
P	-	-	20.09	36.94	39.69	29.40	28.48	
Sc	15.20	24.31	16.15	27.58	29.63	22.59	23.00	
Ti	3804.42	4120.08	3749.23	3895.67	4013.63	3988.70	3908.89	
V	3206.90	2638.73	3188.41	2879.32	2545.43	3121.28	2895.88	
Mn	1231.66	1712.88	1342.25	1681.28	2034.18	1475.00	1564.61	
Co	18.00	12.43	14.69	13.59	10.00	12.81	11.76	
Ni	-	-	-	-	7.76	-	-	
Zn	346.74	263.98	332.89	326.53	270.64	355.51	254.11	
Ga	37.61	54.53	42.68	53.42	54.35	48.59	50.86	

Ge	-	-	-	-	4.13	-	-
As	-	-	-	1.95	1.35	1.43	1.36
Y	-	-	-	0.21	0.27	0.27	0.25
Nb	-	-	-	0.14	0.29	-	-
Mo	-	-	-	1.26	1.48	-	1.34
Cd	-	0.44	-	-	-	-	-
Sn	2.22	2.98	2.42	3.38	3.37	2.89	2.71
La	-	-	0.02	0.19	-	-	-
Ce	-	-	-	0.20	-	0.07	-
W	-	-	-	0.48	0.28	0.33	0.37
Pb	1.96	1.48	1.62	1.79	1.77	1.94	2.11
Th	-	-	0.09	-	-	0.06	-

Hematit						
	Zrno 1	Zrno 2	Zrno 3	Zrno 4	Zrno 5	
Mg	98.22	207.22	68.55	68.41	209.32	
Al	1799.17	1845.58	1446.75	1440.73	2599.95	
Si	392.48	914.79	592.03	591.72	2248.14	
P	-	-	-	-	30.38	
Ca	-	-	-	-	330.89	
Sc	14.75	11.83	8.20	8.15	11.64	
Ti	2497.52	2774.22	1844.32	1838.49	1408.84	
V	3269.60	3414.34	2923.10	2911.75	3438.60	
Mn	866.72	781.06	890.23	890.02	916.08	
Co	21.15	29.13	18.22	17.91	31.09	
Ni	11.88	-	16.42	16.66	-	
Cu	7.90	20.81	-	-	124.00	
Zn	261.30	380.46	190.00	190.29	568.02	
Ga	30.91	29.56	28.05	28.05	33.99	
As	5.48	7.21	4.27	5.12	4.15	
Sr	2.40	2.81	3.03	2.94	2.38	
Y	-	0.49	-	-	0.26	
Zr	0.27	0.46	-	-	-	
Sn	1.80	-	-	1.37	1.30	
Ba	1.48	2.39	1.01	1.46	2.04	
La	2.04	4.73	-	-	0.82	
Ce	1.50	3.58	0.21	0.21	0.73	
Nd	-	0.85	-	-	-	
W1	0.56	0.70	0.34	0.57	0.28	
Pb	2.95	3.94	3.07	3.12	7.12	
Th	0.14	0.52	0.07	0.07	0.31	

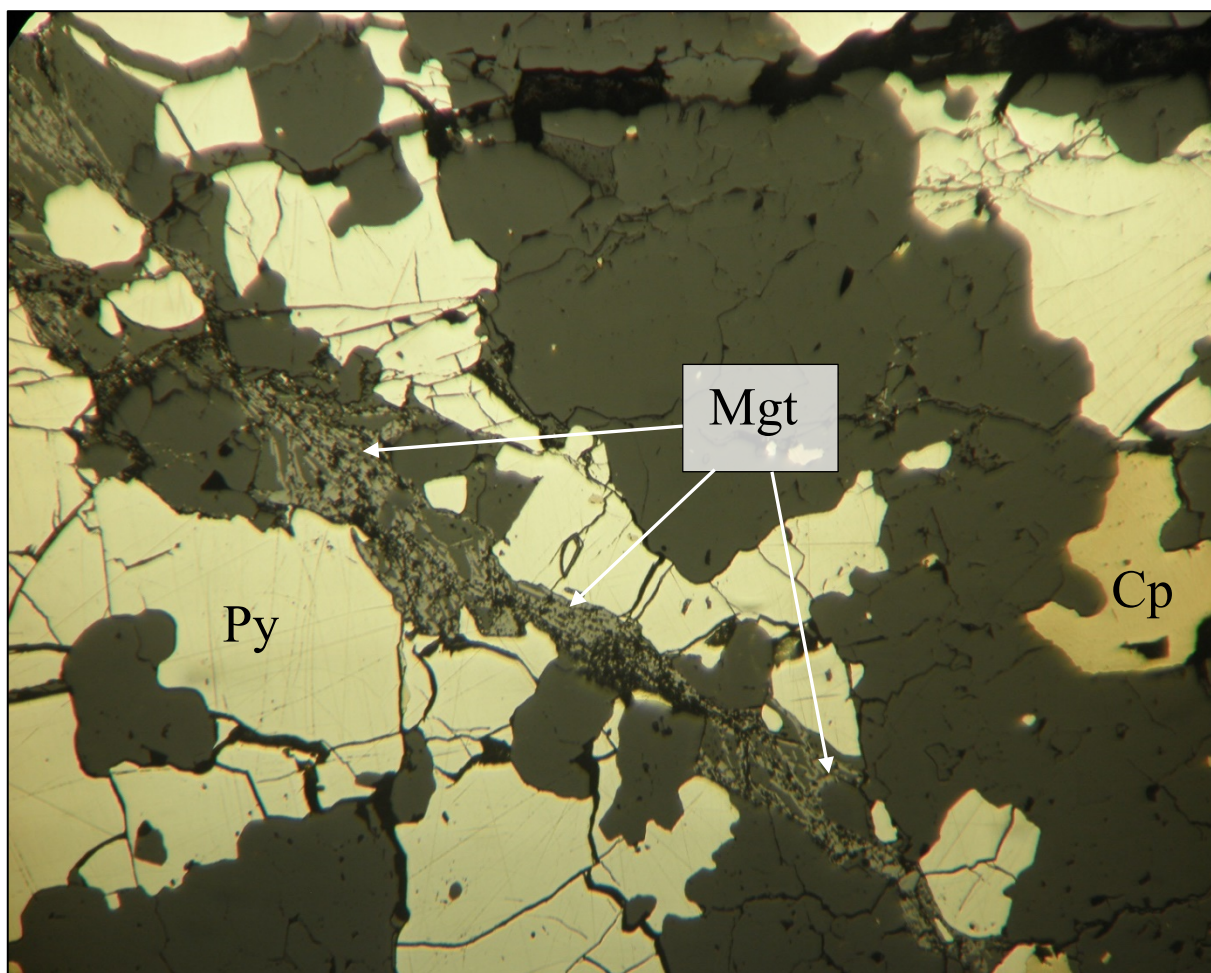
„-“ nije detektovan

4.3. Sastav i parageneza magnetita i hematita u porfirskim ležištima bakra

4.3.1. Magnetit i hematit u ležištu Veliki Krivelj

Ispitivani uzorci iz ležišta Veliki Krivelj su međusobno u velikoj meri slični i uglavnom predstavljaju hidrotermalno alterisane andezite do andezit porfirima koji sadrže relativno prostu pirit-halkopirit mineralizaciju. Ova mineralizacija se javlja u vidu impregnacije i žične mineralizacije, pri čemu kvarcno-sulfidne žice presecaju alterisane i impregnisane stene čineći, na mestima intenzivnijeg orudnjenja, štokverkni do štokverkno-impregnacioni tip rude. Međutim, sporadično se u ovoj mineralizaciji zajedno sa prethodno pomenutim sulfidima javlja i magnetit, a ređe i hematit, čineći karakterističnu pirit-halkopirit-magnetit(\pm hematit) mineralizaciju. Magnetit je prisutan kako u impregnacionom tipu tako i u žičnoj mineralizaciji, a neretko se u žičnom tipu mineralizacije javlja varijetet magnetita mušketovit, nastao zamenjivanjem listastog hematita. Pomenute rudonosne kvarcne žice često sadrže i kalcit, gips i anhidrit, a ovi prateći minerali jalovine često i samostalno obrazuju tanje žice i žilice koje prožimaju stenu. Od ostalih sulfidnih, odnosno rudnih minerala, u uzorcima je često prisutan pirotin, ali uvek u manjim količinama. Ovaj sulfid gvožđa se zapravo javlja na specifičan način u piritu, u vidu finih ovalnih zrna uglavnom do 50 μ m, ređe do 0.1 mm veličine, a koja su često udružena na istim takvim zrnima halkopirita. Mada, za razliku od pirotina, halkopirit obrazuje i veća nepravilna zrna i agregate, baš kao i pirit. Od ostalih rudnih minerala, lokalno se u manjim, često i beznačajnim količinama, javljaju molibdenit, galenit, sfalerit, dok minerali bakra tenantit, bornit i halkozin, zajedno sa halkopiritom, u jednom uzorku sa horizonta 260 m obrazuju bogatije Cu orudnjenje. Na kraju, treba napomenuti da se fino-zrni rutil često javlja u alterisanim delovima stena. U nastavku teksta će biti prikazan opis dva uzorka koji su najreprezentativniji predstavnici pirit-halkopirit-magnetit(\pm hematit) mineralizacije.

Uzorak VK255-01 predstavlja hidrotermalno alterisani andezit do andezit porfir ispresecan žilicama gipsa sa pirit-halkopirit-magnetit tipom mineralizacije. Pirit i halkopirit obrazuju nepravilna zrna i agregate, često zaobljenih ivica, dok se magnetit koji blisko asocira sa njima, javlja u karakterističnoj formi mušketovita. Pritom, zamenjivanje hematita magnetitom je potpuno i nije utvrđeno prisustvo relikata hematita u mušketovitu. Hemijski sastav magnetita iz ovog uzorka (tabela 16) pokazuje povišene sadržaje sledećih mikroelemenata - Al, Si, Mg i Ca, koji se javljaju u sadržajima uglavnom iznad 0.1 mas.%, dok su elementi u tragovima prisutni u značajnijoj meri Ti, V, Mn, a donekle i Cu i Ga.



Slika 34. Pojava magnetita (Mgt) karakteristične forme (varij. mušketovit) u asocijaciji sa piritom (Py) i halkopiritom (Cp) u uzorku VK255-01, ležište Veliki Krivelj (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije ~2 mm).

Tabela 16. Rezultati LA-ICP-MS magnetita (ppm) iz uzorka VK255/01, Veliki Krivelj. Prosečni sadržaji glavnih oksida određen je na osnovu SEM-EDS analiza ovog minerala i iznosi 31.6 mas.% FeO i 66.7 mas.% Fe₂O₃.

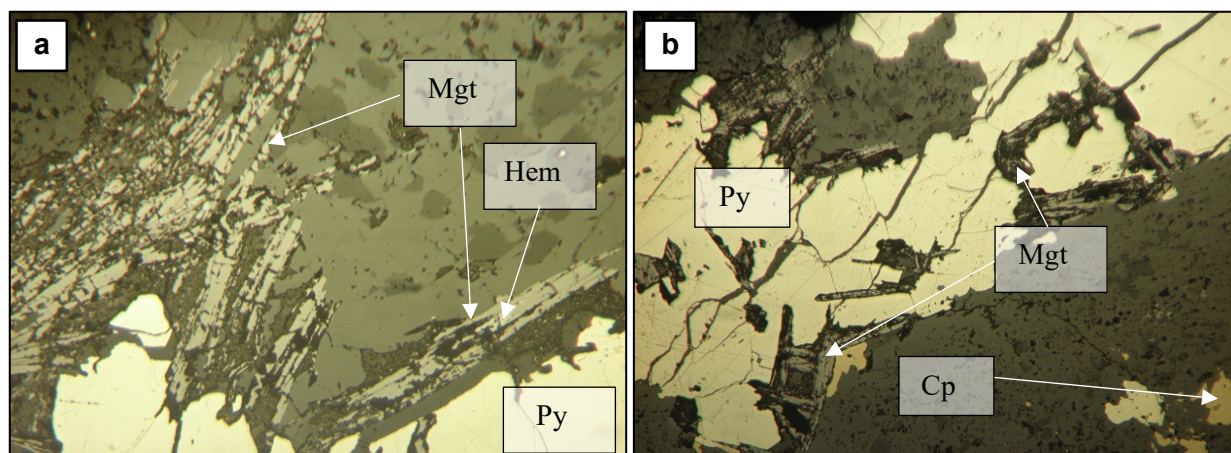
	Magnetit					
	Zrno 1	Zrno 2	Zrno 3	Zrno 4	Zrno 5	Zrno 6
Mg	422.20	2069.98	3242.98	2551.88	1162.37	441.04
Al	11175.70	10828.63	10105.76	7559.15	11335.90	8481.78
Si	13644.15	15121.99	15436.56	8439.08	18088.03	16014.05
S	-	-	3804.11	1008.28	1226.93	-
Ca	5563.36	10256.44	29264.66	-	3569.35	21201.47
Sc	1.98	-	-	-	-	-
Ti	234.09	261.00	-	168.21	251.58	252.59
V	1701.64	391.23	377.92	290.14	361.31	372.58
Mn	459.54	402.62	712.55	385.69	448.67	486.76
Ni	8.70	-	-	-	-	-
Cu	36.00	40.11	62.33	44.50	16.96	-
Ga	44.75	34.85	33.58	35.26	40.04	33.67

As	-	-	-	8.43	-	-
Sr	8.31	10.87	90.51	4.28	6.86	28.07
Y	1.23	5.56	9.82	6.16	2.09	1.87
Zr	-	7.51	-	4.95	-	-
Nb	0.52	-	0.29	0.31	-	-
Mo	-	12.67	-	4.75	2.86	-
Ba	15.33	14.09	8.54	3.02	10.40	8.79
La	0.65	3.04	15.10	2.36	0.90	4.07
Ce	0.86	4.40	22.29	3.45	1.42	6.34
Nd	0.50	2.63	8.05	2.22	0.97	3.16
Sm	0.15	-	1.96	-	-	-
Eu	-	0.36	1.88	0.32	-	-
Dy	-	1.54	2.53	-	0.47	-
Er	-	-	-	0.99	-	-
Yb	0.25	1.06	1.33	1.13	-	-
Pb	2.16	4.60	11.01	6.05	2.25	-
Th	0.10	0.17	0.22	0.12	-	-

„-“ nije detektovan

Uzorak VK2016/275C predstavlja hidrotermalno alterisanu vulkansku stenu koja sadrži žiličasto-impregnacionu pirit-halkopirit-magnetit mineralizaciju (slika 35). Ova mineralizacija se sasvim slična prethodnoj po načinu pojavljivanja rudnih, odnosno sulfidnih minerala, pri čemu se za razliku od prethodnog uzorka, u magnetitu javljaju reliktna zrna hematita (slika 35a).

Hemijski sastav magnetita iz ovog uzorka (tabela 17) pokazuje povišene sadržaje sledećih mikroelemenata - Al, Si i Mg, koji se javljaju u sadržajima uglavnom iznad 0.1 mas.%, dok su elementi u tragovima prisutni u značajnijoj meri Ti, V, Mn i Zn, a interesantne su i povišene Cu i Mo koncentracije u ovom mineralu. Hemijski sastav hematita (tabela 17) u pogledu primesa je prilično sličan sastavu magnetita. U ovom oksidu gvožđa se kao mikroelementi izdvajaju Al i Si, a od elemenata u tragovima povišeni su sadržaji Mg, Ti, V, Mn, a slično kao u magnetitu, značajnije su Cu i Mo koncentracije. S druge strane, cink u potpunosti odsustvuje u analizi hematita.



Slika 35. a, b) Pojava magnetita (Mgt) karakteristične forme (varij. mušketovit) u asocijaciji sa piritom (Py) i halkopiritom (Cp) u uzorku VK2016/275C, ležište Veliki Krivelj (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije ~1 mm). Na slici (a) se vide fina reliktna zrna hematita (Hem) u magnetitu.

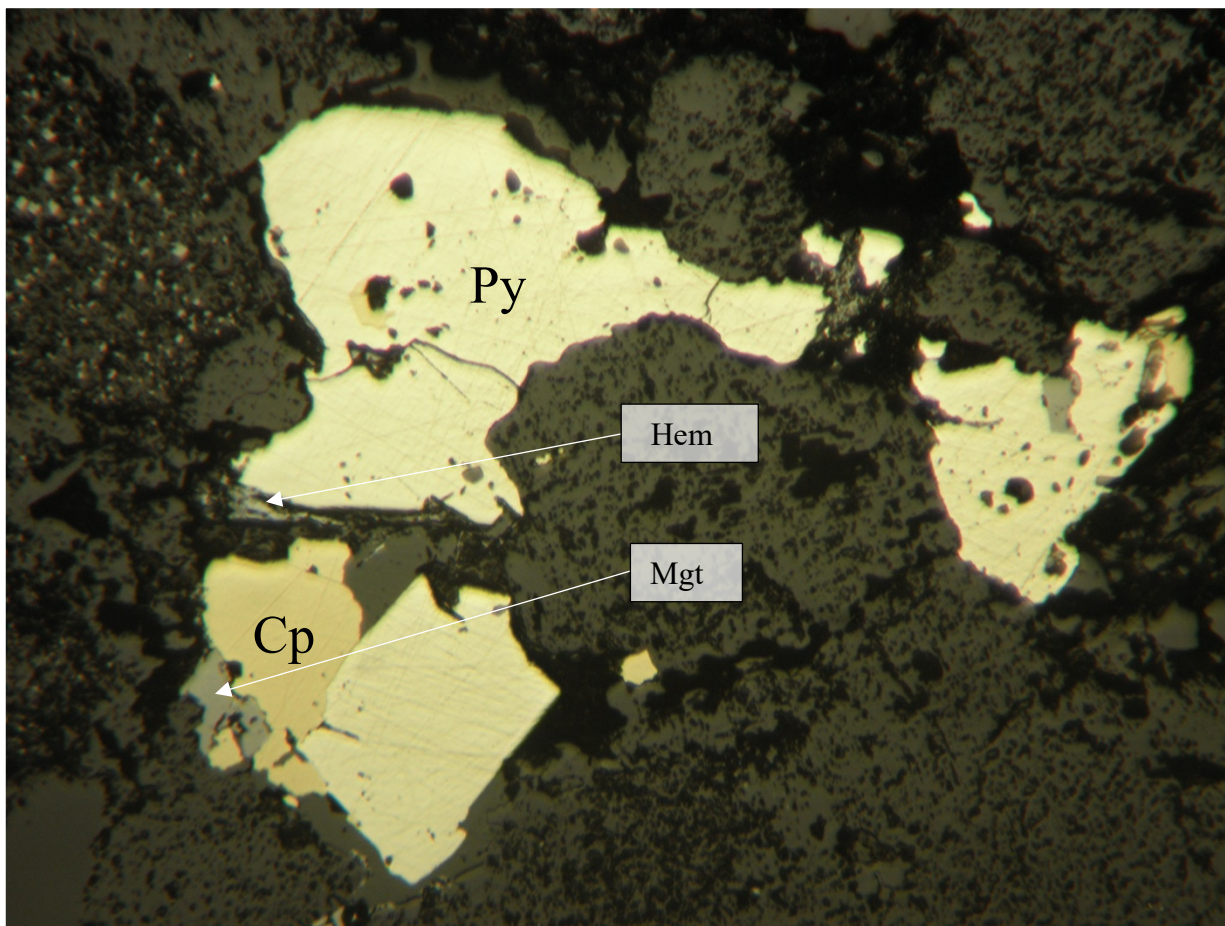
Tabela 17. Rezultati LA-ICP-MS magnetita i hematita (ppm) iz uzorka VK2016/275c, Veliki Krivelj. Prosečni sadržaji glavnih oksida određen je na osnovu SEM-EDS analiza ovih minerala i iznosi: magnetit – 31.1 mas.% FeO i 68.2 mas.% Fe₂O₃; hematit – 99.2 mas.% Fe₂O₃.

	Magnetit				Hematit
	Zrno 1	Zrno 2	Zrno 3	Zrno 4	Zrno 1
Mg	766.35	1588.93	807.63	1903.95	487.66
Al	2261.30	2995.68	2467.36	2938.86	2085.04
Si	2637.15	3333.07	2832.90	4123.77	2465.71
Ca	588.53	-	-	-	-
Ti	251.60	248.40	257.97	451.35	484.84
V	137.73	165.70	114.82	83.34	224.73
Mn	467.58	373.79	447.87	404.64	299.97
Cu	7.66	773.04	-	72.16	61.99
Zn	90.11	147.41	184.56	92.68	-
Ga	11.38	10.76	10.62	13.09	7.45
Sr	33.46	4.88	11.96	0.74	5.95
Y	0.42	0.52	-	1.17	-
Zr	0.70	-	-	0.95	-
Nb	0.27	0.33	-	0.49	-
Mo	29.13	31.12	28.53	10.10	33.42
Ba	5.51	2.65	3.07	2.08	5.01
La	0.06	0.18	-	0.26	2.07
Ce	0.12	0.17	-	0.48	1.56
Nd	-	-	-	0.39	-
Sm	-	-	-	0.15	-
Yb	-	-	-	0.22	-
W	3.01	3.64	2.62	3.68	3.52
Pb	2.69	2.58	2.59	2.43	6.40
Th	0.21	0.17	-	0.25	3.53

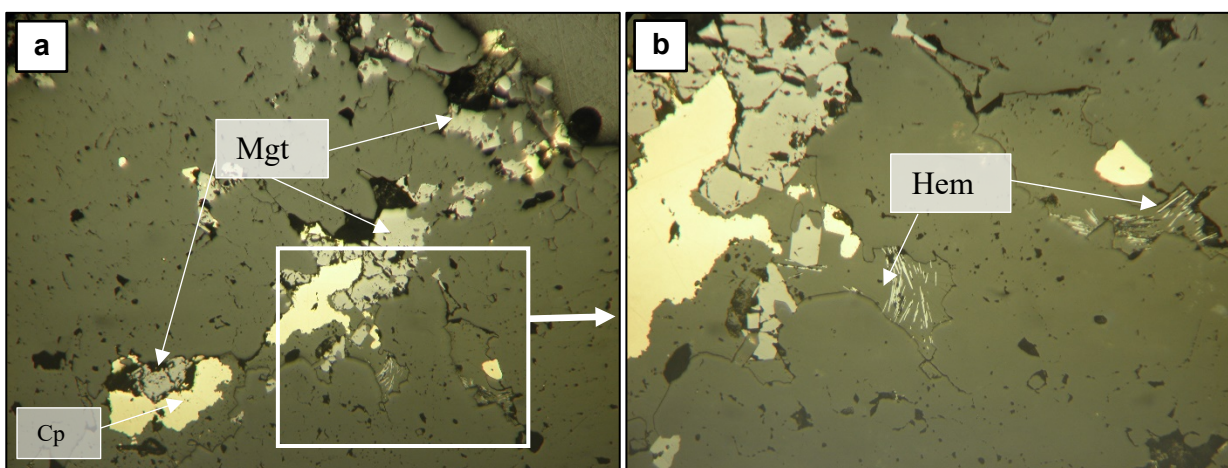
„-“ nije detektovan

4.3.2. Magnetit i hematit u rudnom telu Dolovi 1, ležišta Majdanpek

Uzorci iz rudnog tela Dolovi 1 predstavljaju tipičnu štokverkno-impregnacionu rudu bakra obrazovanu u hidrotermalno alterisanim andezitima i stenama gnajsnog kompleksa. Ovu rudu čine impregnaciona pirit-halkopirit±magnetit/hematit mineralizacija i kvarcne žice sa istom asocijacijom rudnih/sulfidnih minerala. Pirit i halkopirit generalno obrazuju nepravilna zrna i agregate koji često blisko asociiraju i međusobno prorastaju. Magnetit se javlja kako u nepravilnim izometričnim zrnima kada je primarno obrazovan, tako i zamenjivanjem hematita nasleđujući njegovu pločasto-listastu formu (varij. mušketovit). U pojedinim uzorcima ova transformacija hematita u magnetit nije potpuna, usled čega je utvrđeno i prisustvo hematita u rudi. Sve ove karakteristike asocijacije rudnih minerala mogu se videti na slikama 36 i 37 koje reprezentuju dva tipična uzorka iz ovog rudnog tela, D1-7 i D1-12, a hemijske analize magnetita iz ova dva uzorka i hematita iz uzorka prikazana su u tabelama 18 i 19. Oba minerala pokazuju povišene sadržaje uobičajenih primesa u ovim oksidima gvožđa: Mg, Al, Si, Mn, Ti i V. Međutim, treba obratiti pažnju na povišene, ali promenljive sadržaje Ca, Ni, Co, Cu, Zn i Ga u ovim mineralima.



Slika 36. Pojava magnetita (Mgt) i hematita (Hem) u asocijaciji sa piritom (Py) i halkopiritom (Cp) u uzorku D1-7, Majdanpek (Dolovi 1) (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije ~1 mm).



Slika 37. a, b) Asocijacija rudnih minerala magnetita (Mgt), halkopirita (Cp), hematita (Hem) u uzorku D1-12, Majdanpek (Dolovi 1) (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrofotografije ~1 mm).

Tabela 18. Rezultati LA-ICP-MS magnetita i hematita (ppm) iz uzorka D1-7, Majdanpek (Dolovi 1). Prosečni sadržaji glavnih oksida određen je na osnovu SEM-EDS analiza ovih minerala i iznosi: magnetit – 31.9 mas.% FeO i 67.8 mas.% Fe₂O₃; hematit – 98.9 mas.% Fe₂O₃.

	Magnetit	Hematit	
	Zrno 1	Zrno 1	Zrno 2
Mg	578.09	50.43	38.73
Al	5004.22	856.39	1168.48
Si	849.45	389.12	464.31
Ca	-	1032.39	-
Sc	12.15	6.89	-
Ti	376.91	452.98	-
V	539.72	150.72	7.58
Mn	781.30	475.78	31.59
Co	40.11	53.02	-
Ni	24.83	199.65	-
Cu	248.46	55.65	-
Ga	16.52	10.19	3.77
As	-	19.16	-
Sr	-	15.99	-
Y	-	5.62	-
Zr	-	6.21	1.71
Nb	-	1.39	-
Mo	-	31.84	-
Sn	-	3.29	-
Sb	-	6.87	-
Ba	-	12.93	-
La	-	7.71	0.51
Ce	-	13.63	0.52
Nd	-	4.77	0.24
Sm	-	1.53	-
Eu	-	0.39	-
Dy	-	1.20	-
Er	-	1.06	-
Yb	-	0.81	-
W	-	1.67	-
Pb	1.80	17.13	4.06
Th	-	22.69	1.33

„-“ nije detektovan

Tabela 19. Rezultati LA-ICP-MS magnetita (ppm) iz uzorka D1-12, Majdanpek (Dolovi 1). Prosečni sadržaji glavnih oksida određen je na osnovu SEM-EDS analiza ovog minerala i iznosi 32.3 mas.% FeO i 67.2 mas.% Fe₂O₃.

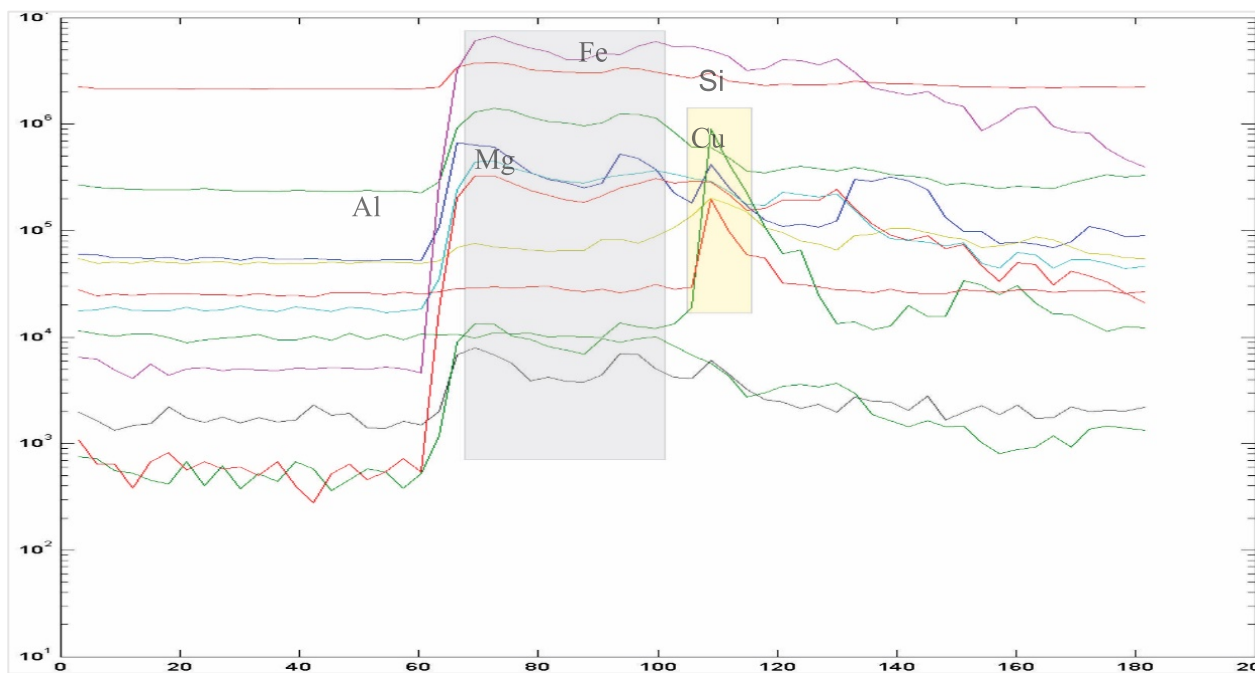
	Magnetit				
	Zrno 1		Zrno 2	Zrno 3	Zrno 4
	obod	jezgro			
Mg	947.08	1262.06	2201.87	1162.43	1062.12
Al	3715.66	6550.19	4736.24	3977.75	6027.70
Si	6208.74	5535.29	7340.45	4950.10	6097.97
P	-	-	-	25.02	23.05
S	-	-	735.24	285.92	289.87
Ca	828.56	391.12	1098.22	386.04	474.33
Sc	14.74	19.61	9.88	10.59	16.03
Ti	575.19	2230.10	558.56	1169.14	1824.18
V	390.36	2248.04	587.45	2243.23	2585.76
Mn	1081.17	1346.42	785.96	896.29	1272.15
Co	1.90	7.58	3.32	5.40	7.81
Ni	5.97	5.90	-	-	-
Cu	-	2.01	554.50	228.69	71.28
Zn	68.35	83.72	57.44	59.63	71.12
Ga	60.54	80.78	51.07	47.14	72.60
Ge	7.73	4.17	-	3.76	4.91
As	1.36	3.92	2.26	3.74	4.90
Sr	1.03	1.36	0.82	1.00	1.94
Y	3.04	1.12	2.15	0.86	0.60
Zr	-	0.66	-	0.28	0.49
Nb	0.13	0.34	-	0.13	0.23
Ag	-	0.44	0.48	0.50	0.41
Sn	0.85	1.39	1.50	0.91	1.21
Ba	9.27	5.41	7.26	4.19	7.25
La	-	0.39	0.39	0.46	0.63
Ce	0.38	0.94	0.73	0.87	1.73
Nd	0.58	0.59	0.76	0.83	0.80
Sm	0.17	0.22	0.24	-	0.34
Dy	0.55	-	0.75	-	0.15
Er	0.47	0.20	0.50	-	-
Ta	-	0.08	-	-	-
W	0.14	-	-	0.26	0.15
Pb	4.70	3.47	4.86	4.20	1.70
Bi	-	-	0.47	0.12	0.12
Th	0.09	0.16	0.04	0.24	0.38

„-“ nije detektovan

5. DISKUSIJA

Struktura ovog poglavlja prati tok istraživanja u ovom doktoratu, odnosno procese obrazovanja minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema u vulkanskih stenama i mineralizacijama (praćene hidrotermalnim alteracijama) koje se u njima obrazovane. Polazeći od početka kristalizacije magme – magmatskog stadijuma, preko hidrotermalnih alteracija, dolazimo do zone obrazovanja porfirskih ležišta kao posebnog slučaja dejstva hidrotermalnih fluida u postmagmatskom ciklusu. Jasno je da se svaki od pomenutih stadijuma može dalje sekvencirati na potstadijume što je takođe jedan od zadataka postavljenog u okviru ovog poglavlja. Zapravo, fokus interpretacije dobijenih rezultata jeste na teksturno-hemijskoj korelaciji, gde prateći promene određenih teksturnih sklopova kao i sadržaja mikro elemenata i elemenata u tragovima možemo donositi određene zaključke o položaju uzorkovanog materijala u sklopu magmatsko-hidrotermalnog (porfirskog) sistema.

S obzirom da su teksturne i genetske interpretacije obrazovanja ispitivanih mineralnih asocijacija u velikoj meri bazirane na hemijskim analizama, u cilju razjašnjenja mogućih nedoumica u vezi sa prisutnim primesama u mineralu na slici 38 dat je primer našeg pristupa analizi podataka dobijenih LA-ICP-MS metodom (kao glavnog izvora analitičkih podataka pored SEM-EDS metode). Zona označena sivom bojom predstavlja detektovane koncentracije elemenata prepoznatih kao karakteristične za magnetitsku strukturu. Svi označeni elementi pokazuju sličan oblik signala u odnosu na intenzitet i vreme ablacije, gde se pored već poznatih literaturnih podataka o hemizmu mikro- i elemenata u tragovima, može i eksperimentalno pretpostaviti da se radi o jednoj fazi. Zona označena žutom sadrži nekoliko pikova nekarakterističnih za već utvrđeni oblik dijagrama magnetita što ukazuje na verovatno postojanje mikroinkluzija koje u našem slučaju često bivaju predstavljene sulfidnim (halkopirit i/ili pirit) ili silikatnim sastavom. Neretko se dešava da ovi intenziteti signala budu preklapljeni što značajno otežava interpretaciju (Nadoll, 2011).



Slika 38. Grafik toka ablacije magnetita (primer: uzorak TCLC1609_10) i detekcija izotopskog sadržaja elemenata tokom LA-ICP-MS analize. Sivom bojom je osenčena zona magnetitske faze, dok je žutom bojom označena moguća inkluzija.

5.1. Postanak minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema u vulkanskim stenama

Magnetit i ilmenit, odnosno minerali teseralne magnetit-ulvospinel i romboedarske hematit-ilmenit serije, tipični su akcesorni minerali mnogih magmatskih i vulkanskih stena, a sastav ovih kogenetskih Fe-Ti oksida pokazuje zavisnost od uslova obrazovanja, temperature i fukaciteta kiseonika (npr. Buddington & Lindsley, 1964), zbog čega se ovi minerali koriste i kao geotermobarometri. Pored ove zavisnosti, pomenuti autori su utvrdili i zavisnost Ti sadržaja u magnetitu sa sastavom magme. Tako, magnetiti bazičnih stena pokazuju najviše sadržaje titana, uglavnom u rasponu 20-25 mas.% TiO₂ (varij. titanomagnetiti), dok idući prema kiselim stenama sadržaj ove primese u magnetitu opada do <5 mas.% TiO₂ u granitima i granitskim pegmatitima (Buddington & Lindsley, 1964). U ispitivanim vulkanskim stenama jedino je magnetit redovno prisutni akcesorni mineral, dok se hemoilmenit samo sporadično javlja u nekim vulkanitima.

5.1.1. Razlika u sastavu magnetita I, II vulkanske faze i andezita Zlota

Kao što je prethodno istaknuto, u zavisnosti od toga kojoj magmatskoj fazi pripada, magnetit pokazuje različite hemijsko-teksturane karakteristike koje nam mogu dati dragocene informacije o sastavu rastopa i uslovima kristalizacije (p, T, f_{O_2} , i dr.). Na primer, kao značajna teksturna osobina magnetita u ovom stadijumu jeste tekstura zamenjivanja tj. proces martitizacije, tokom koga dolazi do oksidacije magnetita i formiranja hematita uglavnom po obodu zrna, pravcu cepljivosti ili po specifičnim kristalografskim pravcima. Intenzitet alteracija može ukazati na stepen promene f_{O_2} , ali i temperature. S druge strane, hemijski sastav magnetita i prisustvo primesa u ovom mineralu može da nam posluži kao kriterijum za izdvajanje različitih faza i potfaza vulkanizma, što je naročito bitno za definisanje magmatko-hidrotermalnih sistema u kojima su obrazovana rudna ležišta.

Magnetiti I i II vulkanske faze sadrže generalno iste hemijske primese odnosno mikroelemente koji se mogu detektovati SEM-EDS metodom (iznad 0.1 mas.%), a to su - Ti, Mn, Mg, Al i V. Koncentracije ovih elemenata variraju u opsegu 0.3-3 mas.% kako u magnetitu I tako i u okviru magnetita II vulkanske faze. Na osnovu ovog istraživanja nije moguće utvrditi fine razlike u hemizmu magnetita iz ove dve faze, jer je za eventualno nalaženje takve generalne pravilnosti potrebno analizirati daleko veći broj uzoraka i lokaliteta. S druge strane, ovo ispitivanje relativno malog broja uzoraka za ovako rasprostranjen vulkanske formacije imalo je za cilj da utvrdi postojanje samo očiglednih razlika u hemizmu magnetita, odnosno u prisustvu mikroelemenata, kao što je to utvrđeno na primeru Zlota, o čemu će biti reči u nastavku teksta.

Zrnasti magnetit koji predstavlja fenokristal u vulkanskim stenama Zlota pored uobičajenih Ti, Mn, Mg, Al i V primesa sa sadržajima sličnim kao u prethodno-pomenutim magnetitima, redovno sadrži i hrom kao primesu u proseku od ~1 mas.% Cr. Ovaj metal, iako kompatibilan element magnetitskoj strukturi, u potpunosti izostaje u SEM-EDS analizama magnetita sa lokaliteta I i II vulkanske faze, izuzev u jednoj analizi magnetita iz Bučja koju treba naknadno proveriti. Kao dva moguća procesa u kojima dolazi do koncentrisanja Cr komponente jeste postojanje samo piroksena koji je u sebe uključio Cr tokom kristalizacije (pretpostavlja se viši stepen diferencijacije) ili postojanje samo spinelske faze i formiranja Cr siromašnog titanomagnetita (visoki parcijalni pritisci O₂) (Hill & Roeder, 1974).

Prisustvo hroma u magnetitu iz Zlota je u saglasnosti sa rezultatima istraživanja koje iznosi Milovanović et al. (2005). Ovaj autor ustvari opisuje pojave magnetita u stenama Zlota i definiše ih kao alkalne bazalte sa malim sadržajem Co, Cr, Ti komponenti što govori u prilog ekstenzivnoj diferencijaciji. Za razliku od zrnastog magnetita, igličasti magnetit Zlota ne sadrži primese hroma, što dodatno potvrđuje dva, ne samo teksturno već i genetski različita tipa magnetita u ovim stenama. Na kraju, na osnovu očigledne razlike u hemizmu zrnastog magnetita Zlota u odnosu na isti fenokristal vulkanskih stena I i II faze, treba uzeti u razmatranje izdvajanje vulkanita Zlota kao zasebnu vulkansku fazu, nešto drugačijeg sastava matične magme.

5.1.2. Rasprostranjenje i teksturna svojstva hemoilmenita

Timočki magmatski kompleks je na osnovu ranijih istraživanja jasno podeljen na dve glavne vulkanske faze, što je opisano u potpoglavlju 2.2.2. Kao što smo videli istočna zona je zona u kojoj su konstatovani andeziti I vulkanske faze i u kojoj su uglavnom obrazovana rudna tela Borske metalogenetske zone. Ispitivanjem uzoraka svežih i alterisanih andezita sa pet lokaliteta (Majdanpek, Čoka Marin, Krivelj, Rudine i Čukaru Peki) duž ove zone primećene su određene specifičnosti vezane za pojavu Fe-Ti minerala iz ovih lokaliteta. Jedno od glavnih obeležja ovih vulkanita jeste sporadična pojava hemoilmenita, minerala iz serije čvrstih rastvora ilmenit-hematit.

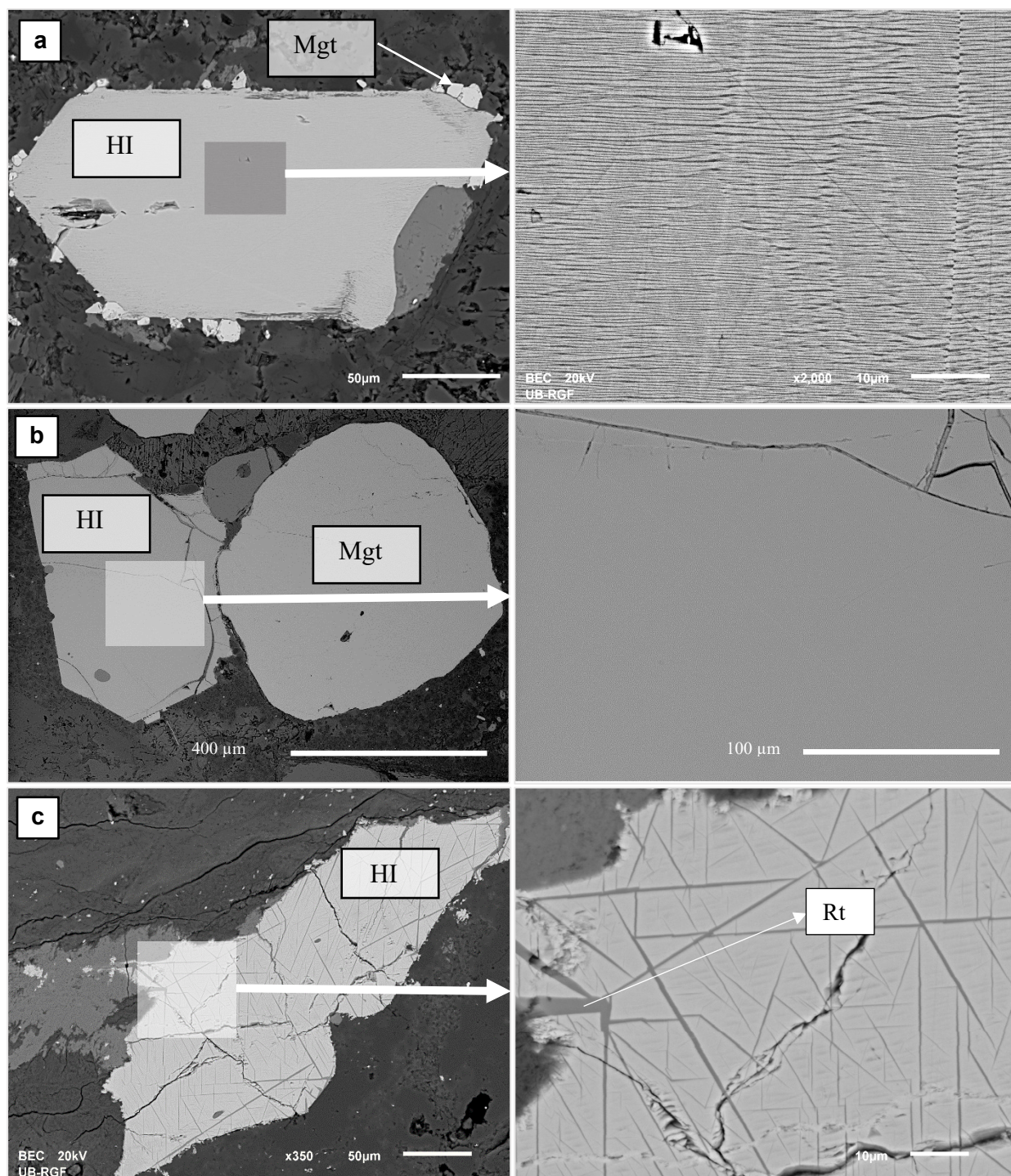
Zapravo je ovaj mineral tipomorfan za I vulkansku fazu (hornblenda (\pm biotit) andeziti – *timacit*) i može da posluži kao još jedano obeležje vulkanita ove faze u odnosu na stene II vulkanske faze (piroksenski andeziti) smeštene u zapadnom delu TMK. Pored mogućnosti razlikovanja različitih magmatskih etapa, upotrebom pomenutog minerala, moguće je izvršiti podelu I vulkanske faze na potfaze vulkanskih procesa. Napomenuto je već a se hemoilmenit samo sporadično javlja u ovim andezitima i tako, na primeru lokaliteta Rudine koji je obuhvaćen ispitivanjem većeg broja uzoraka, utvrđeno je da se hemoilmenit javlja u 10/43 uzorka. Iz tog razloga, predlaže se da prisustvo/odsustvo ovog akcesornog minerala može da posluži kao kriterijum za detaljniju podelu andezita unutar I faze. Međutim, treba imati u vidu da bi varijabilnost u pojavi hemoilmenita u jednom vulkanskom kompleksu mogla biti uzrokovana i lokalnim varijacijama u hemizmu i/ili uslovima kristalizacije jedne te iste magme.

Pored moguće značaja prisustva/odsustva hemoilmenita za petrogenetska tumačenja, teksturne karakteristike ovog minerala isto tako mogu biti veoma bitne za interpretaciju vulkanskih procesa. Tako, jasno se vidi da teksturne karakteristike ovog minerala sa navedenih lokaliteta daju donekle različite informacije u smislu genetskih uslova obrazovanja. Krećući se sa severa, uzorci sa lokaliteta iz okoline Majdanpeka pokazuju jasne teksture izdvajanja (slika 39a), gde primećujemo formiranje lamela hemoilmenitskog kao i ilmenohematitskog sastava, kao posledica raspadanja inicijalnog čvrstog rastvora intermedijarnog člana hematit-ilmenit serije. Takođe po obodu zrna može se primetiti i leukoksen kao alteracioni produkt ilmenitske komponente. Za razliku od ovog uzorka, hemoilmenit okoline Krivelja, inače istog prosečnog sastava, pokazuje homogenu strukturu zrna bez prisutnih izdvajanja (slika 39b), što je potvrđeno i na nanometarskom nivou (Luković et al., 2021).

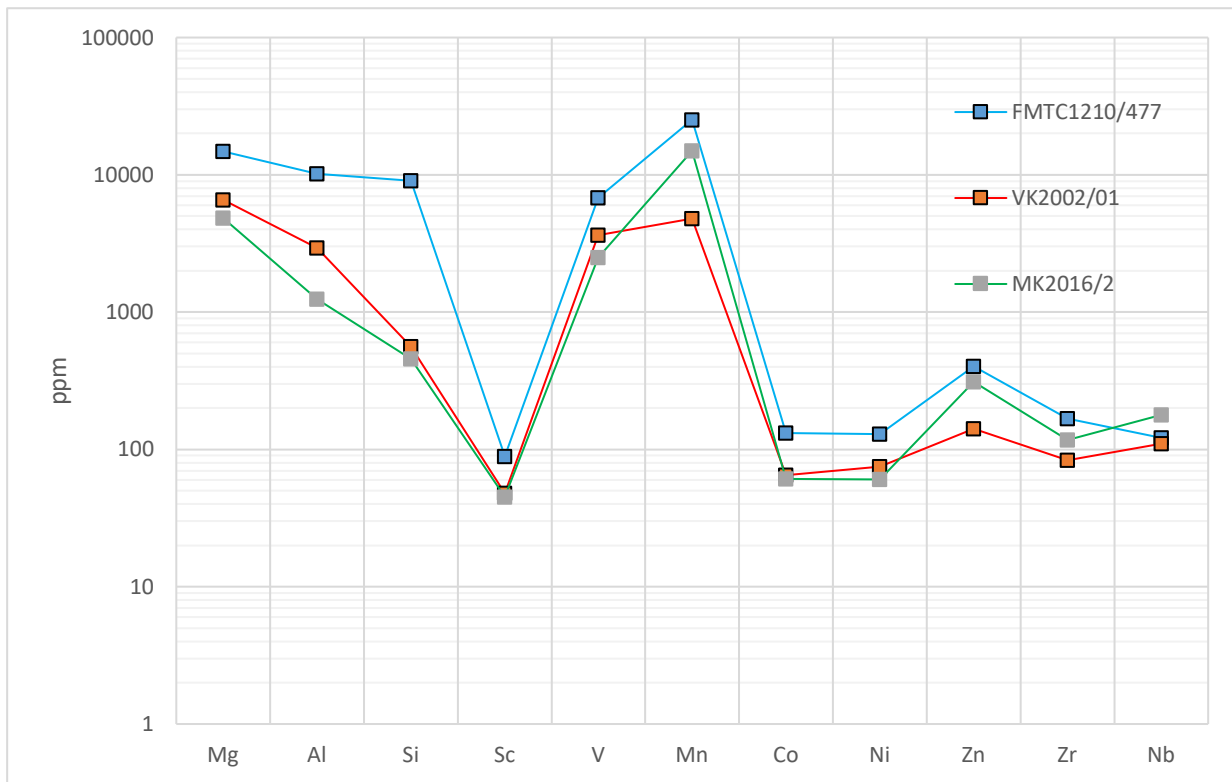
U slučaju Rudina informacije dobijene na osnovu tekstura ukazuju na početak hidrotermalnih alteracija s obzirom da primećujemo prelaz u formiranju hemoilmenita i Ti-minerala (rutila) karakterističnog za niže temperature koje mogu ukazati na početak dejstva hidrotermalnih rastvora (slika 39c). Tekstura hemoilmenita sa lokaliteta Čukaru Peki pokazuje slične teksturne karakteristike kao i sa lokaliteta Krivelj, tj. javlja se u svežim homogenim zrnima. Usporedna hemijska analiza hemoilmenita iz ovih uzoraka prikazuje relativno ujednačen hemijski sastav. Koncentracije Mg, Al i Si su slične za uzorke iz Majdanpeka i Krivelja i nalaze se u opsegu od 900–10000 ppm, dok kod lokaliteta Čukaru Peki koncentracije ovih elemenata su ~10000 ppm. Sadržaji mangana su nešto viši u ovom mineralu (2000-20000 ppm) i pritom značajnije variraju čak i unutar jednog zrna. U gotovo svim uzorcima konstatuju se povišene koncentracije elemenata u tragovima Sc (45-89 ppm), Co (61-132 ppm), Ni (60-130 ppm), Zn (141-404 ppm), Zr (83-168 ppm) i Nb (110-179 ppm), a njihovi prosečni sadržaji prikazani su na slici 40. Navedeni elementi su inače, karakteristične primese za ilmenit (Stimac, 1994). Takođe je od značaja naglasiti i slične koncentracije mikroelemenata i elemenata u tragovima u uzorcima kod kojih su primećene teksture izdvajanja i kod kojih su zrna homogena. Ovi podaci nam ukazuju da naknadni proces izdvajanja (raspada čvrstog rastvora) ne utiče na mobilnost ovih elemenata, već da prisutni mikroelementi i elementi u tragovima reprezentuju prvobitno obrazovanom hemoilmenitsku fazu.

Naročito treba istaći činjenicu da hemoilmenit duž celog sever-jug pružanja I vulkanske faze pokazuje gotovo isti hemijski sastav kako u pogledu glavnih elemenata (intermedijarni član hematit-

ilmenit serije sa odnosu krajnjih članova ~1:1) tako i u pogledu hemijskih primesa (slika 40). Ovo zapažanje dodatno potvrđuje istovetnost magmatskog procesa kojim su obrazovani andeziti I faze duž cele TMK.



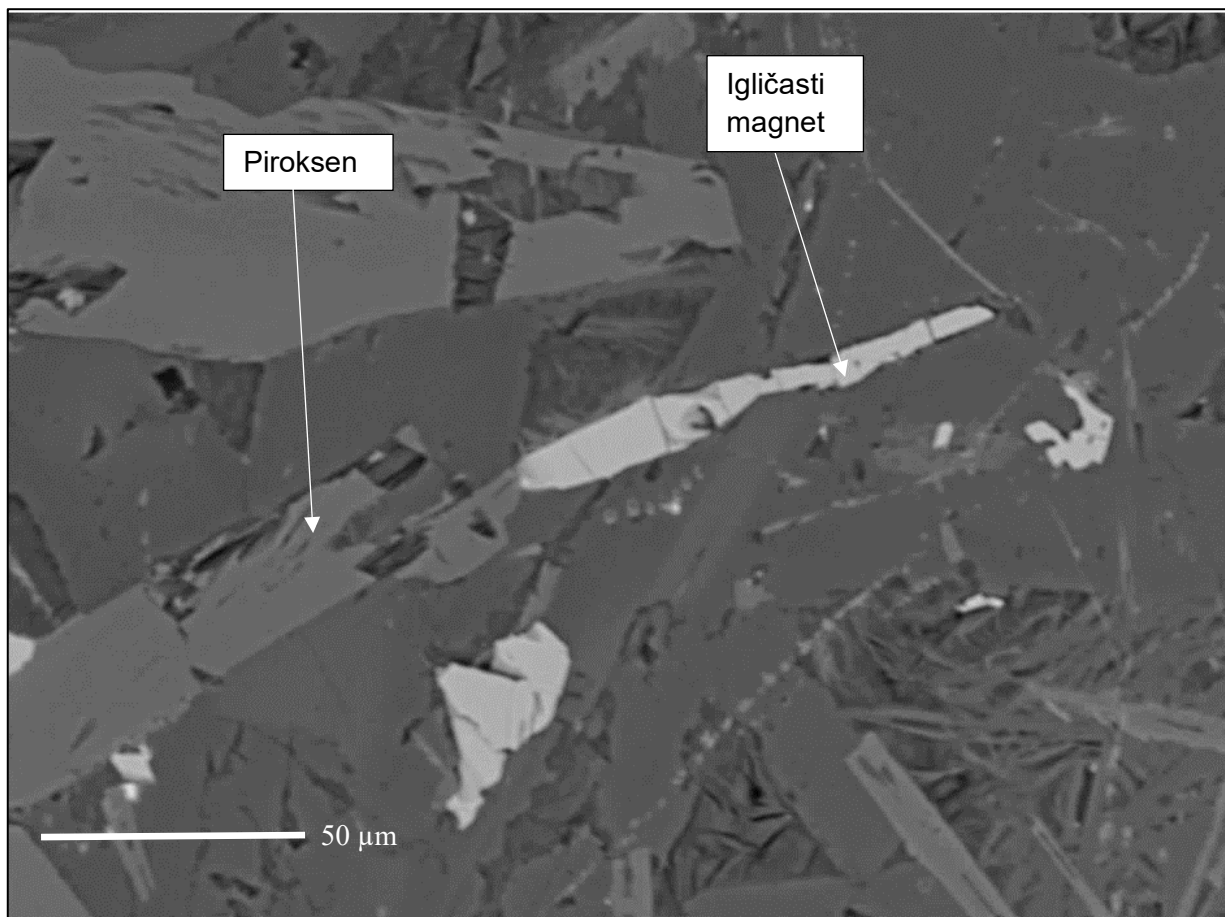
Slika 39. Tri teksturna tipa hemoilmenita (HI) u andezitima I vulkanske faze (BSE slike): a) tekstura izdvajanja hematit-ilmenitskih faza, Majdanpek (uzorak MK2016/2), (b) homogeni hemoilmenit, Krivelj (VK2002/01), (c) tekstura izdvajanja rutilskih (Rt) lamela, Rudine (1406/633.6). Magnetit je označen sa Mgt.



Slika 40. Prosečni sadržaji mikroelemenata i elemenata u tragovima u hemoilmenitu sa lokaliteta Majdanpek (uzorak MK2016/2), Krivelj (VK2002/01) i Čukaru Peki (FMTC1210/477) u okviru andezita I vulkanske faze.

5.1.3. „Igličasti magnetit“ Zlotske magnetne anomalije

Formiranje magnetne anomalije je u direktnoj vezi sa prisustvom magnetičnih Fe-Ti oksida u steni (prvenstveno magnetita) gde pored njihove koncentracije na jačinu polja značajan uticaj imaju veličina i oblik zrna, stepen kristaliniteta kao i teksturne karakteristike (Clark, 1997). Ranija ispitivanja uzoraka sa lokaliteta Zlot primećuju pojavu dve teksturne forme zrnastu i igličastu. Prva je uobičajena i često se javlja dok druga, igličasta predstavlja ne tako čest oblik pojavljivanja magnetita, inače tesaalnog (izometričnog) minerala. Detaljnom analizom uzoraka iz bušotinae B4 koja sadrži obe forme magnetita, tj. najbolje razvijeni igličasti magnetit, konstatovana su neka od bitnih teksturno-hemijskih karakteristika. Prvo, primećeno je prisustvo Cr u magnetitu što ga značajno razlikuje od drugih magnetita TMK zone, a što je već diskutovano u potpoglavlju 5.1.1. Zatim, uočene su sličnosti između igličastih formi magnetita i igličasto-pritkastih struktura osnovne mase, pa samim tim ove sličnosti mogu ukazati na genetski model obrazovanja igličastih formi magnetita. Kao jedan od mogućih modela formiranja ovog tipa magnetita jeste izdvajanje lamela sekundarnog piroksena u primarno stvorenom piroksenu (Robinson, 1971), gde se tokom kristalizacije klinopiroksena odvija proces lamelarnog izdvajanja pižonita u augitu. Imajući u vidu ovaj proces, Fleet (1980) tumači pojavu kopljastih zrna magnetita u piroksenu bazičnih stena, gde nakon formiranja primarnog piroksena dolazi do procesa pomenutog izdvajanja zajedno sa precipitacijom magnetita na temperaturi od oko 600°C. Analizom osnovne mase stene utvrdili smo prisustvo piroksena koji prati pravac izduženja magnetita (slika 41), što primećenu igličastu formu magnetita jasno dovodi u vezu sa pomenutom genetskom interpretacijom.



Slika 41. Asocijacija pritkasto-igličastih formi piroksena i igličastog magnetita u vulkanitima sa lokaliteta Zlot ukazuje na genetsku povezanost procesa obrazovanja ovih minerala (videti tekst) (BSE slika).

Očigledno je da u okviru mineralne asocijacije vulkanskih stena sa područja Zlota koje se odlikuje izrazitom magnetnom anomalijom postoje dve generacije magnetita; jedna nastala na višim temperaturama i zapravo predstavlja fenokristal vulkanske stene – zrnasti magnetit (teksturno sličan ostalim magnetitima u vulkanskim stenama TMK), i generacija igličastog magnetita nastalog na nižim temperaturama, a u vezi sa teksturama izdvajanja u piroksenu.

Sa stanovišta proučavanja geomagnetizma igličasti magnetit ima veoma značajnu ulogu. Iako ne pripada grupi SD (*single domain*) magnetita koja pokazuje stabilan remanentni magnetizam, gotovo nezavisan od funkcije vremena, zbog karakterističnog odnosa duže i kraće ose ova forma ima slične osobine kao i SD magnetiti (Clark, 1997; Frandsen, 2004).

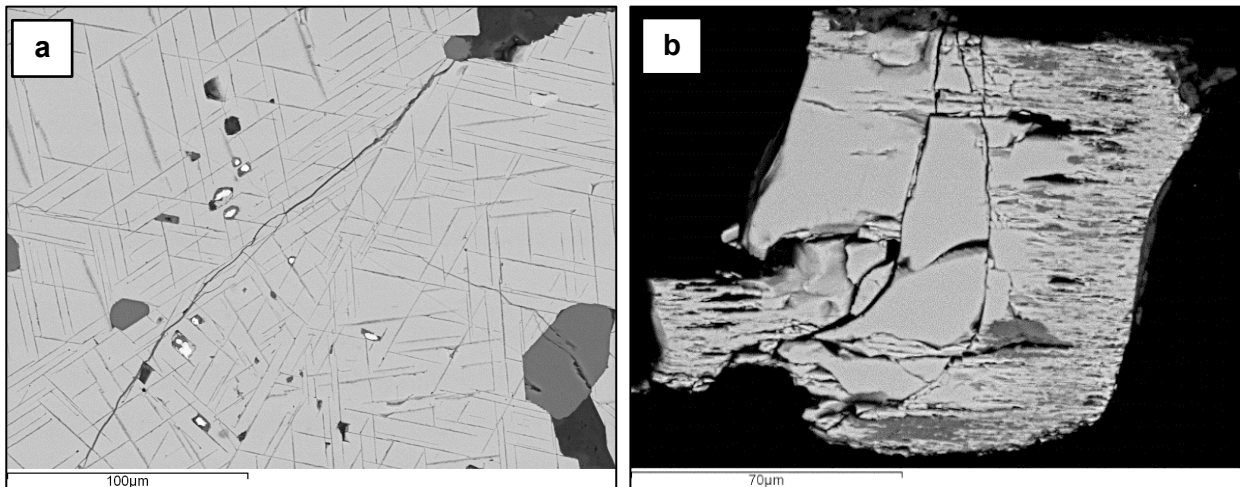
5.2. Hidrotermalne alteracije magnetita i hemoilmenita

5.2.1. Produkti alteracije i obrazovanje hidrotermalnog rutila

Kao što smo videli, diskutujući rezultate magnetita i hemolmenita nastalih u magmatskom stadijumu, povišeni Ti sadržaji u andezitima u najvećoj meri su sadržani u ilmenitskoj fazi kao glavnog nosioca Ti, ali takođe i u magnetitu koji sadrži do nekoliko procenata ovog metala. Opadanje temperature omogućava formiranje minerala titana, na prvom mestu rutila, čije je postojanje u velikom broju uzoraka potvrđeno mikroskopskim ispitivanjem. Ipak pojava rutila varira u odnosu na ispitivane lokalitete. Dok u slučaju svežih andezita okoline Krivelja rutil nije

primećen, u magnetitima Majdanpeka vide se jasne, orijentisane lamele duž određenih kristalografskih pravaca u magnetitu (slika 42a). S obzirom da se lamele rutila javljaju u tri pravca koja se seku pod istim uglom, može se pretpostaviti da se proces izdvajanja i obrazovanja ovih lamela odigrao po pravcu oktaedra (111) koji je inače generalno naglašen u magnetitu. Pored ovakvog načina obrazovanja rutila teksturom sekundarne transformacije magnetita, ovaj mineral je zastupljen i u okviru fino-zrnog titanonosnog agregata leukoksena koji predstavlja produkt oksidacije hemoilmenita po obodu i pravcima cepljivosti/izdvajanja, odnosno pravcu baze (0001) (slika 42b).

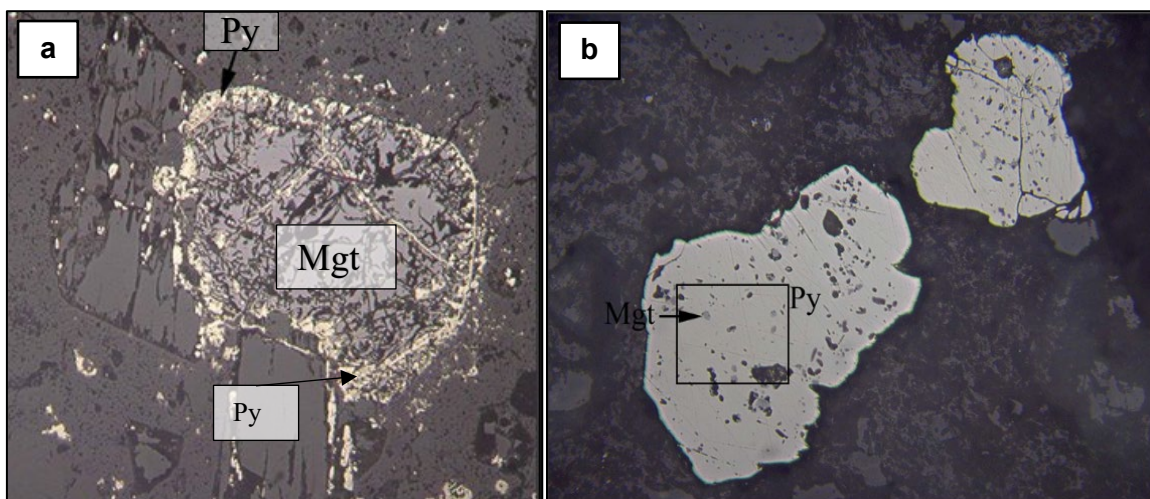
U uzorcima iz bušotina lokaliteta Rudine lamele rutila se javljaju ne samo u magnetitu, već i u hemoilmenitu (slika 39c). S obzirom da su ispitivani uzorci sa ovog lokaliteta u velikoj meri alterisani i mineralizovani, ova tekstura izdvajanja rutila u hemoilmenitu najverovatnije je obrazovana naknadnim termalnim i hemijskim dejstvom hidrotermalnim rastvora na prvoobrazovani hemoilmenit vulkanske stene. U intenzivno alterisanim vulkanskim stenama ovog lokaliteta takođe su, slično kao na lokalitetu Majdanpek, uočeni produkti alteracije hemoilmenita, fino-zrni agregat leukoksen. Međutim, za razliku od pojave sa lokaliteta Majdanpek, ovde se leukoksen javlja samo po obodu zrna, jer nije prethodno obrazovana tekstura izdvajanja po (0001) koja bi obrazovala predisponirani pravac alteracije, kao u slučaju Majdanpek.



Slika 42. a) Pojava rutilskih lamela u magnetitu i **b)** Produkti alteracije (tamnosiva) hemoilmenita po obodu i pravcima cepljivosti/izdvajanja (a, b - BSE slike; uzorak MK2016/2, Majdanpek).

5.2.2. Piritizacija magnetita

Stabilnost magnetita je usko vezana za fluktuacije parcijalnih pritisaka O_2 , a u slučaju hidrotermalnih alteracija (kao na primeru porfirskih sistema), i parcijalnih pritisaka S. Promena koncentracija ovih elemenata u sistemu je usko uslovljena promenama temperature. Da bi došlo do obrazovanja sulfidnih minerala, u sumporom zasićenom rastopu, potrebno je da dođe do redukcije SO_4^{6-} komponente u S^{2-} . Opadanjem temperature dolazi do intenziviranja ovog procesa i formiranja hidrotermalnih rastvora bogatih sulfidnim komponentama. Ove komponente, pod povoljnim uslovima fO_2 i fS , dalje dolaze u kontakt sa primarno stvorenim magnetitom i dovode do alteracije ovog oksida gvožđa u pirit što je evidentno kroz karakteristike teksture zamenjivanja (slika 43a). Ovaj proces zamenjivanja objašnjava učestalo prisustvo finih zrna magnetita u piritu (slika 43b) koja, sada znamo, zapravo predstavljaju inkluzije reliktnih zrna alterisanog magnetita. Na taj način, prisustvo inkluzija magnetita u piritu, inače najrasprostranjenijem sulfidu u porfirskim sistemima, ukazuje na prvobitno prisustvo magnetita u vidu fenokristala vulkanske stene, a zatim i gore-opisani proces njegove alteracije.



Slika 43. Alteracija magnetita (Mgt) u pirit (Py) (odbijena svetlost, vazduh, //N, širina mikrografija ~1 mm): **a)** delimično zamenjivanje magnetita piritom, po obodu zrna i pukotinama; **b)** skoro potpuno zamenjivanje gde se magnetit javlja samo u vidu finih reliktnih inkluzija u piritu.

5.3. Postanak magnetita i hematita i njihova zamenjivanja u porfirskim Cu ležištima

5.3.1. Genetski aspekti transformacija magnetit-hematit

Analizom tekstura minerala FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sistema iz uzoraka zona hidrotermalnih alteracija i porfirskih ležišta bakra, izdvojeno je prisustvo nekoliko genetskih tipova magnetita (tabela 20). Kao prvi tip (tip I) izdvažen je magnetit sa lokaliteta Čukaru Peki koji se javlja u paragenetskom odnosu sa bornitom (Bn) i halkopiritom (Cp). Drugi tip (tip II) je značajno rasprostranjeniji i on je zastupljen na lokalitetima Čukaru Peki i Leskovo, kao i u porfirskim ležištima Veliki Krivelj i Majdanpek. Ovaj tip magnetita obrazovan je u paragenezi sa piritom (Py) i halkopiritom (Cp), pri čemu se mogu izdvojiti dva pod tipa: (tip IIa) – primarno deponovani i, (tip IIb) – varij. mušketovit, nastao zamenjivanjem hematita.

Hematit takođe pokazuje više genetskih tipova (tabela 20). Prvi generacija (tip I) hematita vezana je za alteraciju tip I magnetita u okviru Bn-Cp-Mgt/Hem parageneze. Drugi tip (tip II) je konstatovan u okviru Py-Cp-Mgt/Hem parageneze i javlja se u dva pod tipa (tip IIa) primarno deponovani i (tip IIb) produkt alteracije magnetita. Na slici 44 prikazan je idealizovani model porfirskog sistema u kome su prikazane zone mineralizacije u kojima je konstatovano prisustvo više tipova magnetita/hematita.

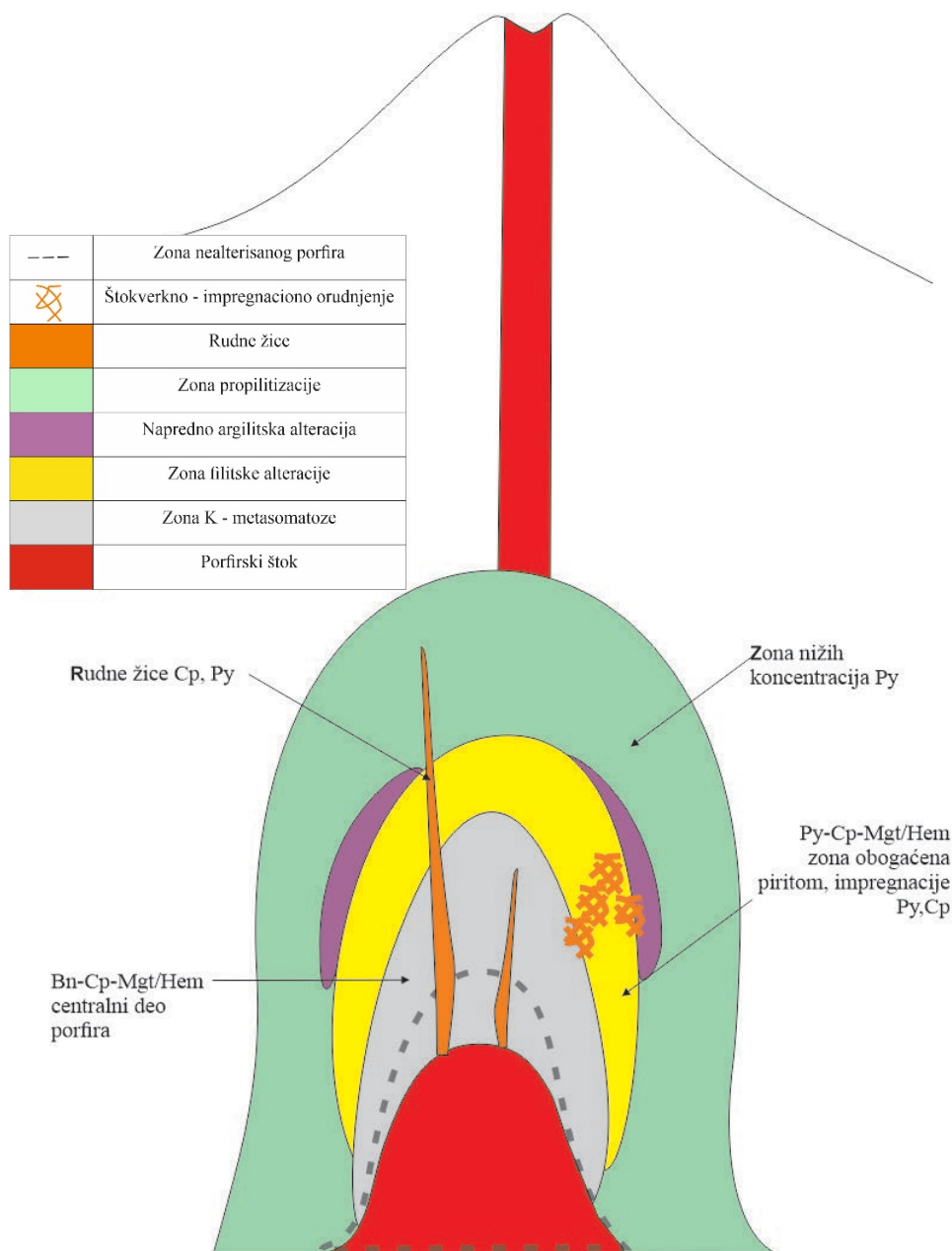
Tabela. 20. Različite generacije (tipovi) magnetita (Mgt) i hematita (Hem) u porfirskim sistemima ispitivanih lokaliteta i ležišta Borske metalogenetske zone.

<i>Tip</i>	<i>Parageneza</i>
MAGNETIT	
I	Bn-Cp-Mgt
IIa - primarni	Py-Cp-Mtg
IIb - mušketovit	Py-Cp-Hem/Mgt
HEMATIT	
I	Bn-Cp-Mgt/Hem
IIa - primarni	Py-Cp-Hem
IIb – alteracija Mgt	Py-Cp-Mgt/Hem

Skraćenice: Bn – bornit, Cp – halkopirit, Hem – hematit, Mgt – magnetit, Py – pirit.

Proces obrazovanja magnetita i hematita u okviru hidrotermalnih sistema je sličan njihovom obrazovanju tokom kristalizacije magmatskog rastopa. Precipitacijom hidrotermalnih fluida obogaćenih mineralnim komponentama dolazi, pod povoljnim uslovima (fO_2 , fS , temperature), do formiranja magnetitske faze. Za razliku od magmatske faze, sastav hidrotermalnog fluida direktno je kontrolisan prethodno formiranim mineralima (u magmatskom stadijumu) kao i mobilnošću određenih komponenti (npr. Ti i Al su slabo rastvorni u fluidima, i zajedno su pozitivno korelisani, tako da je njihova koncentracija manja u hidrotermalnom nego u magmatskom stadijumu). Ova činjenica uveliko utiče na sastav mikro elemenata u novonastalim mineralima koja nam pruža mogućnost za detaljnije raščlanjivanje ovog sistema. Takođe treba napomenuti da su frekventna prorastanja magnetit-hematit direktna posledica promena koje nastaju na granici HM bafera (ravnotežna linija iznad koje egzistira samo hematitska faza bez prisustva fero gvožđa) što se oslikava kroz karakteristične teksture.

S obzirom da je ova preliminarna tipizacija Fe-oksida izvršena na osnovu karakterističnih parageneza, u cilju razlikovanja magnetita/hematita iz različitih zona obavljena je detaljna hemijska analiza.



Slika 44. Idealizovan model porfirskog ležišta bakra (prema: Craig & Vaughan, 1994; Sillitoe, 2010, modifikovano) bakra sa zonama alteracije i sadržajem dominantnih rudnih parageneza po zonama (Bn – bornit, Cp – halkopirit, Hem – hematit, Mgt – magnetit, Py – pirit).

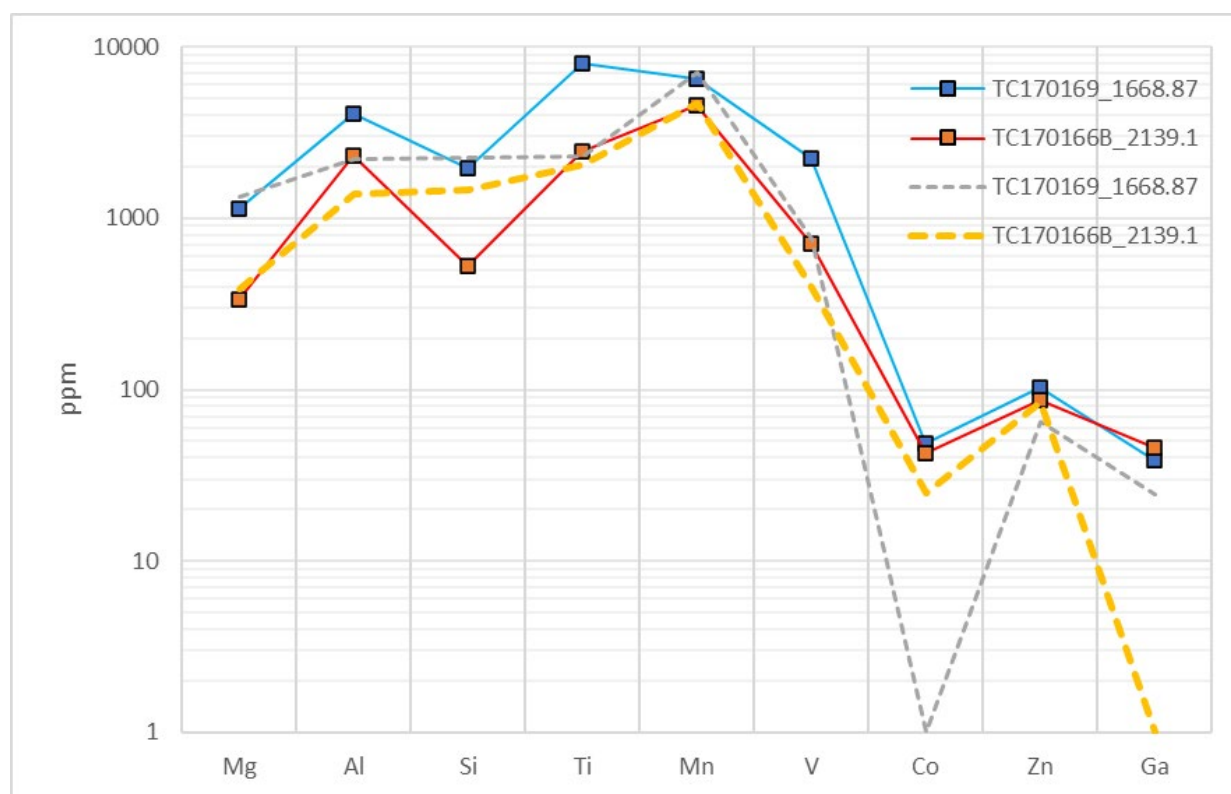
5.3.2. Parageneza halkopirit-bornit-magnetit/hematit u zoni K-metasomatoze

Pojava magnetita/hematita u paragenezi sa halkopiritom i bornitom može ukazati na položaj unutar porfirskog sistema. Uzimajući u obzir razne modele ovog tipa ležišta (npr. Sillitoe, 2010) ovaj mineralni sklop bi odgovarao centralnom delu porfira (zona K - metasomatoze). Koristeći hemijske analize uzoraka iz dve bušotine sa lokaliteta Čukaru Peki (TC170169_1668.87 i TC170166B_2139.1) u kojima je utvrđeno prisustvo ove parageneze, konstruisan je dijagram koji prati prosečne sadržaje hemijskih primesa u magnetitu i hematitu iz ovih uzoraka (slika 45).

Sadržaj Mg (340-1140 ppm), Al (2330-4100 ppm) je u opsegu očekivanih koncentracija ovih elemenata. Elementi kompatibilni strukturi magnetita pokazuje sledeće koncentracije: Ti (2470-8000 ppm), V (4560-6520 ppm), Mn (700-2200 ppm), Co (~50 ppm), Zn (87-103 ppm), i Ga (~45 ppm), kao i Si (520-1958 ppm) koji, iako inkompatibilan element, može u nekim slučajevima

pokazati povišene koncentracije u magnetitu hidrotermalnog stadijuma (Dare, 2014). Za razliku od magmatskog stadijuma, magnetiti postmagnatskog ciklusa očigledno pokazuju niže vrednosti ovih elemenata (kompatibilnih elemenata), što je najverovatnije posledica njihove niske koncentracije u hidrotermalnim rastvorima i/ili slabe mobilnosti. S obzirom da u ovim hemijskim analizama izostaje Cr (tačnije, ispod je granice detekcije), onemogućeno je konstruisanje Ti vs. Ni/Cr diskriminacionog dijagrama koji se pokazao kao prilično pozdan u odredbi uslova postanka magnetita (slaba rastvorljivost Cr u fluidima omogućava separaciju magmatskog i hidrotermalnog magnetita).

Hematiti iz ovih uzoraka pokazuju slične karakteristike hemizma kao i magnetit. Koncentracije Mg, Al i Si su u opsegu od 300-1100 ppm, Ti ~2500 ppm, V ~4500 ppm, Mn ~400 ppm, Co je niži nego kod magnetita ~25 ppm dok su sadržaji Zn (~84 ppm) i Ga (~27 ppm) jako slični magnetitu.



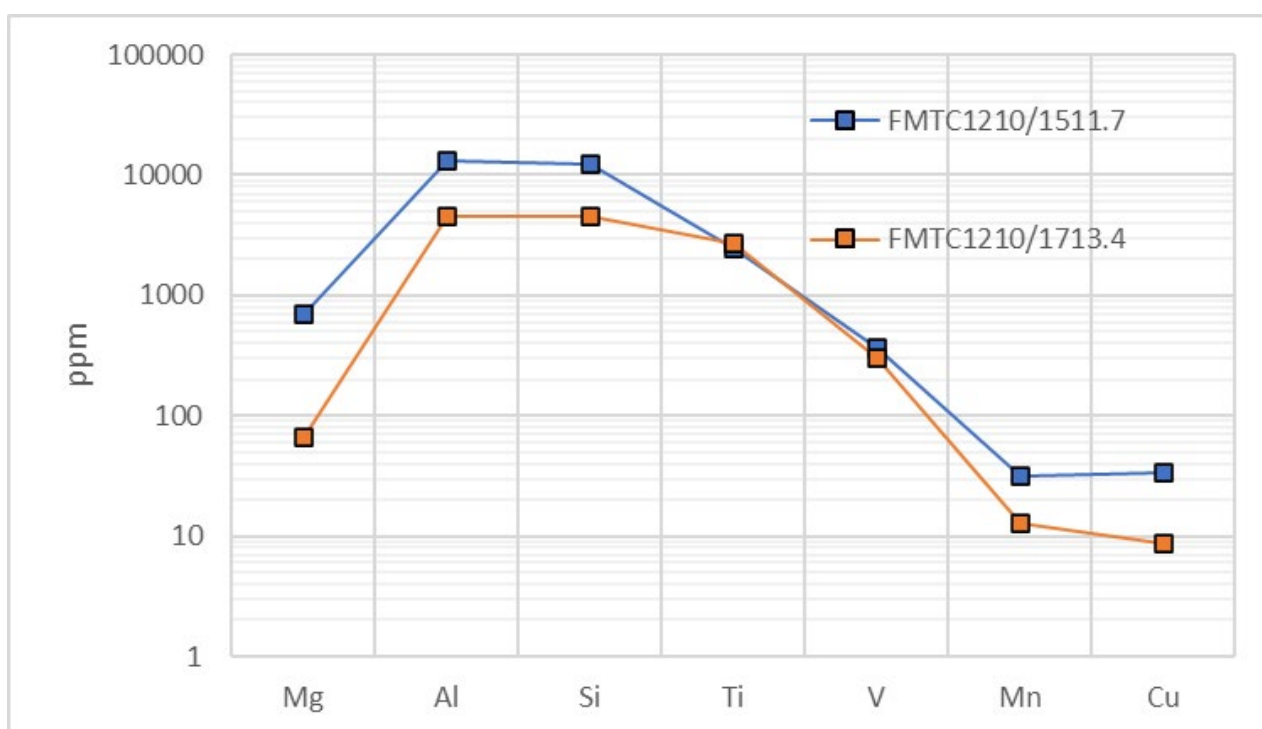
Slika 45. Prosečni sadržaj mikroelemenata i pojedinih elemenata u tragovima u magnetitu (puna linija) i hematitu (isprekidana linija) iz uzoraka TC170169_1668.87 i TC170166B_2139.1 sa lokaliteta Čukaru Peki.

Oba uzroka pokazuju jako sličan hemizam i s obzirom na prethodno definisane različite genetske tipove magnetita/hematita ovako dobijeni grafički model vezujemo za magnetit tip I i hematit tip I kao alteracioni produk ovog magnetita (videti tabelu 20).

5.3.3. Parageneza halkopirit-pirit-magnetit/hematit u tipičnoj porfirskoj rudi

Ova rudna parageneza se javlja kako na ispitivanim lokalitetima alterisnih i mineralizovanih andezita (Čukaru Peki, Leskovo), tako i u okviru ispitivanih porfirskih ležišta (Veliki Krivelj i Majdanpek) u kojima je zastupljena u značajnoj meri. S obzirom na navedenu rasprostranjenost i učestalost, ova tipična parageneza obrađena je na većem broju uzoraka.

Hemijski sastav hematita iz dve bušotine sa lokaliteta Čukaru Peki (slika 46) pokazuje prilično ujednačene i povišene sadržaje pojedinih elemenata, Al (4500-13000 ppm) i Si ~4500-12500 ppm), pri čemu povišene koncentracije silicijuma najverovatnije potiču od prisustva silikatnih inkluzija u analiziranom materijalu. Zatim, sadržaji magnezijuma u opsegu 65-700 ppm su nešto niži u poređenju sa hematitom (tip I) iz centralnog dela porfira sa istog lokaliteta. Zatim, Ti i V su u koncentracijama ispod 10000 ppm što je karakteristično za hidrotermalni stadijum, dok su sadržaji Mn (~12-31 ppm) i Cu (~8-34 ppm) prilično niski. Niske koncentracije mangana u ovom tipu hematita (tip IIa) pokazuju značajnu razliku u poređenju sa hematitom (tip I) iz uzoraka centralnog dela porfira koji sadrži ~400 ppm Mn. Kao što smo već videli pojava hematita u ovim uzorcima je vezana za pločastu do listastu formu pojavljivanja, što na sitnijim zrnima donekle otežava hemijsku (LA-ICP-MS) analizu imajući u vidu ovu preferentnu orijentaciju kristala. Međutim, ova karakteristična forma hematita upućuje na primarne uslove obrazovanja ovog minerala, tj. na direktnu precipitaciju hematita iz hidrotermalnog rastvora. Prema ranije uspostavljenoj podeli ovaj hematit pripada grupi IIa (tabela 20).

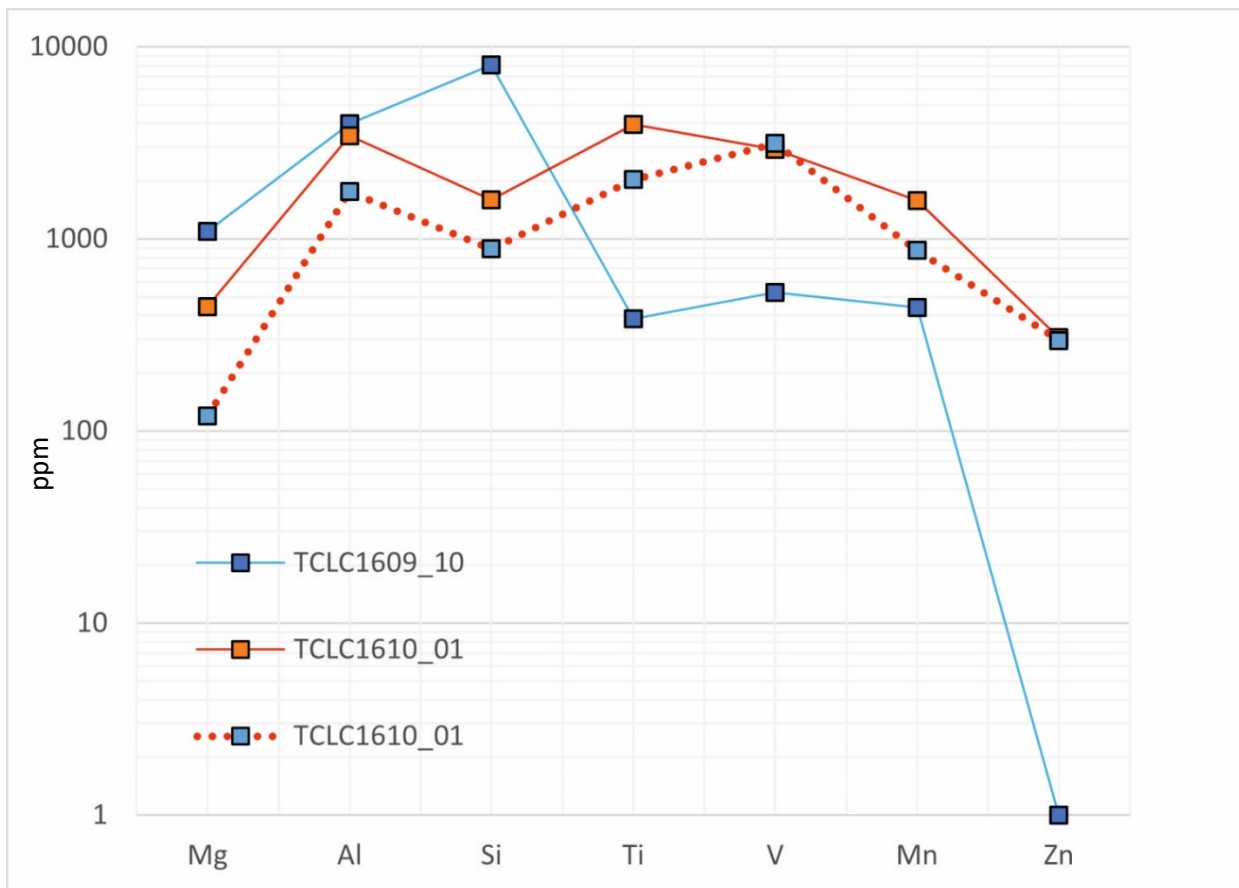


Slika 46. Prosečni sadržaji mikroelemenata i pojedinih elemenata u tragovima u hematitu iz uzoraka FMTC 1210/1511.7 i FMTC 1210/1713.4 sa lokaliteta Čukaru Peki.

Za razliku od prethodnih uzoraka, na uzorcima lokaliteta Leskovo (TCLC1609_10 i TCLC1610_01) magnetit i hematit se javljaju zajedno. Prosečni sadržaji hemijskih primesa u ovim mineralima prikazani su na slici 47, a analizom dobijenih podataka primećuju se razlike u koncentraciji pojedinih hemijskih primesa u ova dva minerala. U uzorcima magnetita zapažaju se oscilacije u sadržajima pojedinih elemenata, Mg (440-1100 ppm), Si (1600-8000 ppm), Ti (383-3900 ppm) i V (520-3140 ppm), dok je Al sadržaj relativno ujednačen (~3440 ppm). Titan i vanadijum, tipični mikroelementi u magnetitu, pokazuju koncentracije očekivane za porfirski tip magnetita (ispod 10000 ppm).

Nastanak hematita u slučaju uzorka TCLC 1610_01 je vezan za proces martitizacije pa je stoga očekivano da i hemizam bude donekle sličan sa hemizmom magnetitom. Iako se gotovo svi elementi pojavljuju u nižim koncentracijama nego u magnetitu, V pokazuje gotovo identične rezultate. Ovaj element pokazuje snažnu zavisnost od promene fO_2 (Nadoll, 2014), ali imajući u vidu njegovu

konstantnost u obe faze, proces martitizacije treba posmatrati u pravcu promene temperaturnih uslova više nego u pravcu oksidacije. Koncentracija Ti i V u hematitu iz ovih uzoraka je manja nego u prethodnom sistemu, dok je prisustvo Mn nešto veće. Prisustvo cinka može biti značajno za ove procese obrazovanja mineralizacije, ali njegovo varijabilno ponašanje bi moralo biti detaljnije ispitano.

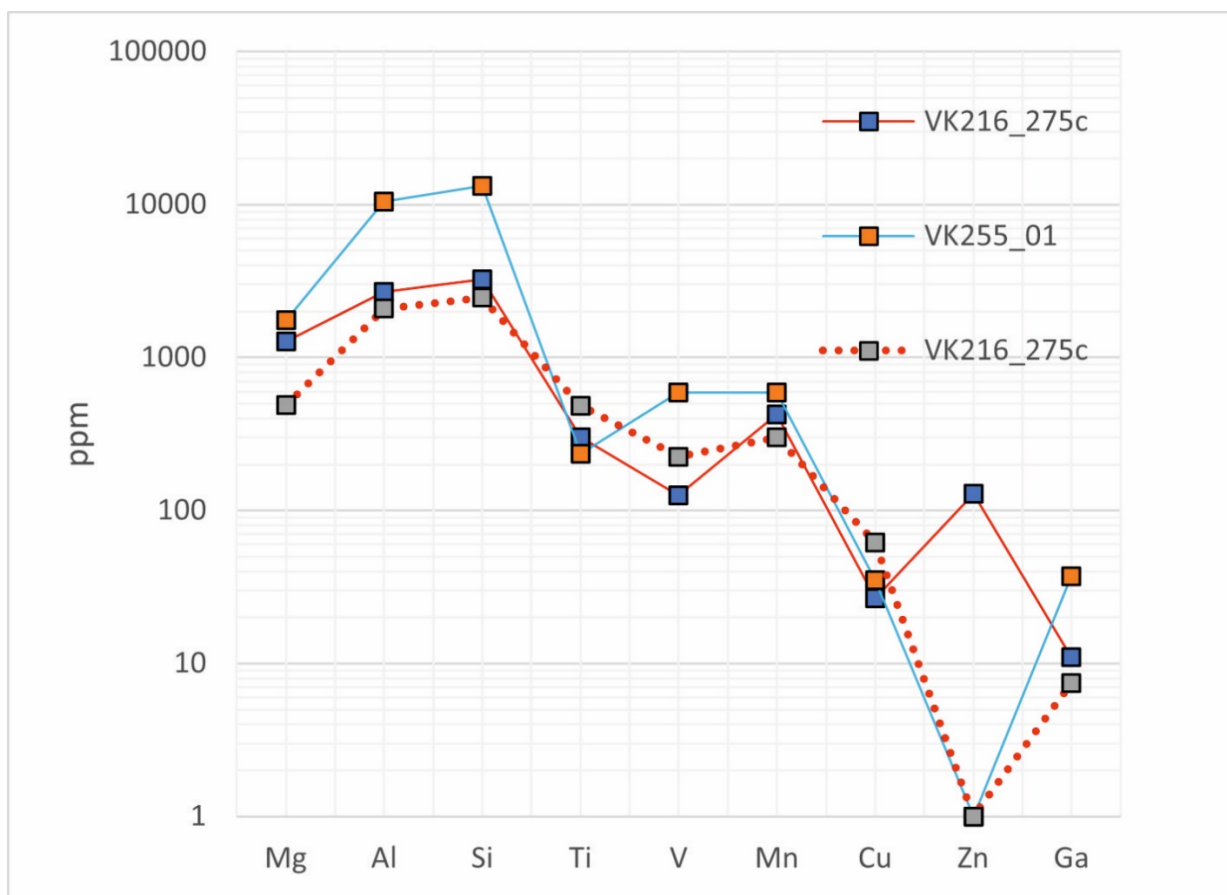


Slika 47. Prosečni sadržaji mikroelemenata i pojedinih elemenata u tragovima u magnetitu (puna linija) i hematitu (tačkasta linija) iz uzoraka TCLC1609_10 i TCLC1610_01 sa lokaliteta Leskovo.

Upoređujući podatke dobijene hemijskom analizom magnetita i hematita iz porfirskih ležišta bakra Veliki Krivelj i Majdanpek – rudno telo Dolovi 1, primećujemo razlike u koncentracijama kako između ležišta tako i u uzorcima iz samog ležišta. Prosečni sadržaji hemijskih primesa u ova dva minerala data su na slici 48 za Veliki Krivelj i na slici 49 za Majdanpek (Dolovi 1). Magnetit iz ležišta Veliki Krivelj sadrži sledeće primese: Mg (1300-1700 ppm), Al (2700-10000 ppm), Si (3200-13000 ppm), Ti (~230 ppm), V (125-590 ppm), Cu (~35 ppm), Zn (0-129 ppm) i Ga (10-39 ppm). Razlike u koncentracijama Al i Si su moguće i usled prisustva mikroinkluzija, dok su razlike u Mg i V sadržajima su najverovatnije uzrokovane samim sastavom magnetita. Treba napomenuti da cink ponovo pokazuje znatnu varijabilnost, odnosno u magnetitu iz uzorka VK255_01 Zn potpuno izostaje.

Imajući u vidu genetski model obrazovanja magnetita u ovim uzorcima koji je vezan za redukcionu sredinu u kojoj primarni hematit biva zamenjen magnetitom, jasno je da će hematit imati jako sličan hemijski sastav kao i rezultujući magnetit. Zapravo, pošto smo u prethodnim uzorcima imali priliku da vidimo da proces martitizacije proizvodi osiromašenje mikroelementima, sada imamo priliku da vidimo kako obrnuti proces (obrazovanje mušketovita) daje isti rezultat. Ipak primećujemo oscilacije, pogotovo u slučaju Zn gde je razlika prilično evidentna pošto ova komponenta potpuno izostaje.

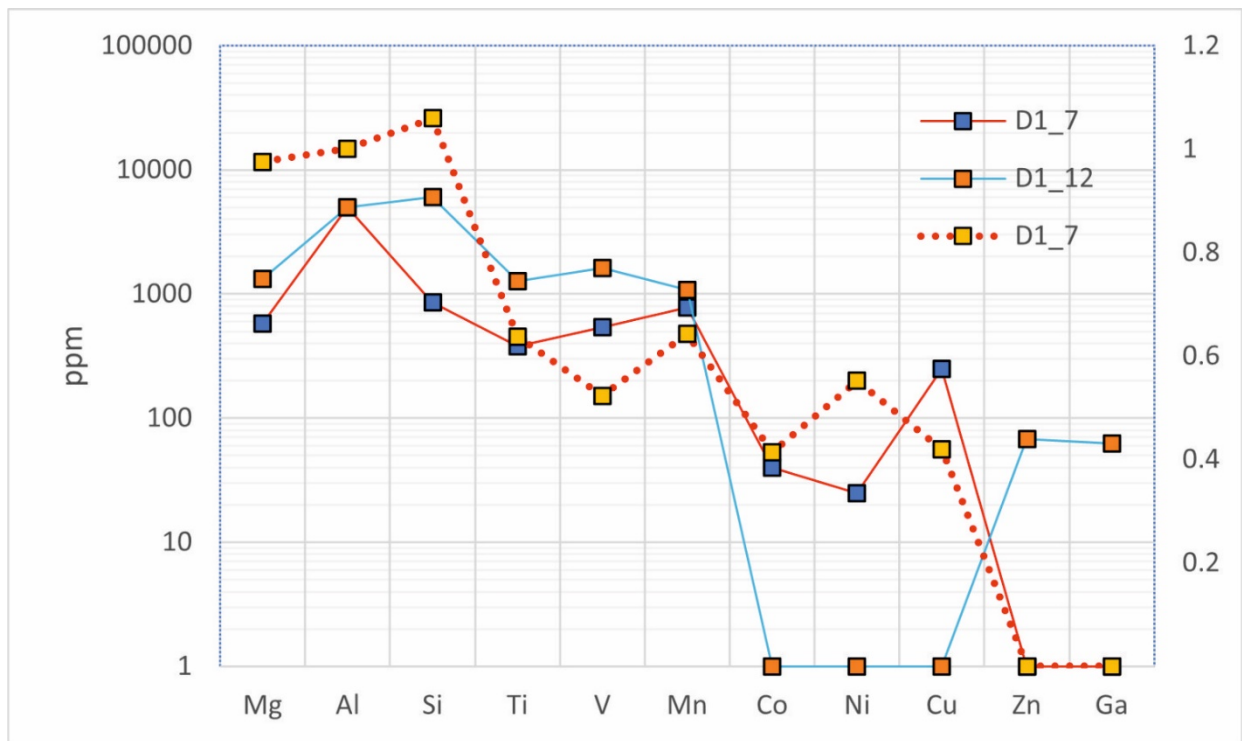
izostaje u sastavu hematita. Opisani hemijski sastav zajedno sa teksturnim karakteristikama možemo okarakterisati kao genetski tip magnetit IIb/hematit IIa (slika 48).



Slika 48. Prosečni sadržaji mikroelemenata i elemenata u tragovima u magnetitu (puna linija) i hematitu (tačkasta linija) iz uzoraka VK216_275c i VK255_01 ležišta Veliki Krivelj.

Analizom uzoraka iz Majdanpeka primećujemo sličan hemizam Mg, Al i Si komponenti magnetita kao i u prethodnom uzorku. Ti, V i Mn su u opsegu od 100–1100 ppm, dok se veće razlike vide u sadržaju Co (0-40 ppm), Ni (0-24 ppm) i Cu (0-248 ppm). Takođe, primećuje se povišena koncentracija Zn (~68 ppm) i Ga (~62 ppm) u uzorku D1_12.

Oba uzorka sadrže hematit, ali je prikazan samo hematit iz uzorka D1_7 pošto hematit iz uzorka D1_12 ne sadrži primetnu koncentraciju mikroelemenata. Za razliku od uzorka iz ležišta Veliki Krivelj, hematit iz ovih uzoraka formiran je primarno hidrotermalno što se vidi kroz hemizam koji je nezavistan od magnetita. Hemijska analiza ovog hematita pokazuje sadržaje Mg (~11600 ppm), Al (~15000 ppm), Si (~26000 ppm), Ti (~453 ppm), V (~150 ppm), Mn (~475 ppm), Co (~53 ppm), Ni (~200 ppm) i Cu (~56 ppm) (slika 49). Sadržaji Mg, Al, Si i Ni su znatno viši u odnosu na koncentracije ovih elemenata u magnetitu; V pokazuje nižu koncentraciju, a Ti, Mn, Co i Cu slične vrednosti sa magnetitskim. S obzirom da u obe faze obrazovane primarno u hidrotermalnom stadijumu možemo ih klasifikovati kao tip IIa magnetit i tip IIa hematit.



Slika 49. Prosečni sadržaji mikroelemenata i elemenata u tragovima u magnetitu (puna linija) i hematitu (tačkasta linija) iz uzoraka D1-7 i D1-12 ležišta Majdanpek (Dolovi 1).

Posmatrajući uopšteno sve analizirane uzorke iz porfirskih sistema uočava se značajno veća koncentracija Ti, V i Mn u uzorcima za koje pretpostavljamo da su iz stena lociranog u centralnom delu porfira (tip magnetita I, tip I hematita) što je i logično imajući u vidu blizinu nealterisanog ili samo slabo alterisanog andezit porfira čiji magnetit pokazuje vrednosti ovih komponenti bliskim vrednostima iz magmatskih stena. Za očekivati je da intenziviranje hidrotermalnih procesa dovodi do osiromašenja ovih komponenti tako da magnetiti/hematiti stvoreni u ovim procesima pokazuju manji sadržaj ovih elemenata. Interesantne su varijacije Zn koji u gotovo svim uzorcima iz klasičnog porfirskog/venskog orudnjenja pokazuje u uzorcima sa istog lokaliteta varijabilan opseg koncentracija od 0-100 ppm.

6. ZAKLJUČAK

Interpretacijom rezultata dobijenih ispitivanjem uzoraka kako svežih, tako i alterisanih i mineralizovanih vulkanskih stena, kao i samih porfirskih ležišta bakra Borske metalogenetske zone, proizašli su brojni zaključci koje je moguće grupisati u sledeće celine:

- Magnetit je prisutan u vidu akcesornog minerala u svim vulkanskim stenama TMK. Uobičajene primese u ovim magnetitima, koje se javljaju uglavnom u koncentracijama 0.3-3 mas.% su Ti, Mn, Mg, Al i V. Često je po obodu zamenjen hematitom, a pojedine specifične teksturne osobine magnetita se razlikuju u zavisnosti od lokaliteta; npr. samo u slučaju Majdanpeka i Nikoličeva magnetit sadrži lamelarna izdvajanja rutila. Apatit se gotovo uvek javlja u bliskoj asocijaciji sa magnetitom.
- Specifičan slučaj pojave magnetita u okviru TMK predstavljaju magnetiti Zlotske magnetne anomalije u čijim stenama je utvrđeno prisustvo dve generacije ovog minerala: zrnasti i igličasti magnetit. Zrnasta forma sadrži oko 1 mas.% Cr, što je svojstveno samo za magnetit sa ovog lokaliteta, imajući u vidu da ovaj metal odsustvuje u prethodno opisanom hemizmu magnetita iz stena kako I tako i II vulkanske faze TMK. Ovaj specifičan sastav magnetita može da ukazuje na nešto drugačije poreklo magme u slučaju vulkanskih stena Zlota. Što se tiče igličastog magnetita, u njemu Cr primese izostaju, a na osnovu teksturnih karakteristika i literaturnih podataka može se zaključiti da je poreklo igličaste forme vezano za procese izdvajanja u piroksena na nižim temperaturama.
- Ovim istraživanjem je po prvi put utvrđeno i opisano prisustvo hemoilmenita (intermedijarni član hematit-ilmenit serije) u hornblenda (\pm biotit) andezitima I vulkanske faze Timočkog magmatskog kompleksa. Ovaj mineral pokazuje sličan hemijski sastav na svim ispitivanim lokalitetima, a njegovom detaljnom EMPA i rendgenskom analizom sa lokaliteta Krivelj, koji je inače tipski lokalitet ovih andezita, određen je kao član izomorfne serije $X_{ilm} = 0.53$ (tj. sadrži 53% ilmenitske i 47% hematitske komponente). Rezultati TEM analize hemoilmenita sa lokaliteta Krivelj pokazali su da je on homogen čak i na nanometarskom nivou, dok na drugim lokalitetima sadrži teksture mikro- do nanometarskih izdvajanja, što je detaljnije opisano u radu Luković et al. (2021). Ove teksture izdvajanja ukazuju na različite uslove obrazovanja. Tako na primer, teksturno poređenje hemoilmenita sa lokaliteta Krivelj i Majdanpek svedoči o razlici u režimu hlađenja magme. U slučaju kriveljskog andezita, hlađenje magme se odvijalo prilično brzo (naglo uzdizanje) što je odgovaralo formiranju homogenih zrna hemoilmenita, dok je u slučaju Majdanpeka ovaj proces išao sporije pa je moglo doći do dekompozicije inicijalnog hemoilmenita i obrazovanja tekstura izdvajanja hematit-ilmenitskih faza. Ova dekompozicija je uticala i na promenu magnetnih svojstava hemoilmenita, inače bitnog minerala za paleomagnetska istraživanja, što je takođe opisano u prethodno pomenutoj publikaciji.
- Magnetit i hematit se u porfirskim sistemima Borske zone javljaju u više tipova, tj. generacija. Tako, I tip magnetita (Mgt) nastao je u centralnom delu porfira u asocijaciji sa bornitom (Bn) i halkopiritom (Cp), dok tip I hematita (Hem) nastaje oksidacijom tip I magnetita (asocijacija: Bn-Cp-Mgt/Hem, obrazovana u zoni K-metasomatoze). Tip II magnetita se javlja u zoni tipične porfirske rude u paragenezi sa piritom (Py) i halkopiritom (asocijacija: Py-Cp-Mgt/Hem) i delimo ga na dva pod tipa, IIa primarno (hidrotermalno) obrazovani magnetit i tip IIb produkt zamenjivanja (redukcije) hematita – varij. mušketovit. Tip II hematita prati pojave magnetita u asocijaciji Py-Cp-Mgt/Hem, pa je tako tip IIa hematita primarno obrazovan u hidrotermalnom stadijumu, dok je tip IIb nastao zamenjivanjem (oksidacijom) magnetita. Sve ove promene su teksturno evidentne, a magnetit-hematit transformacije (teksture zamenjivanja) koje su se

odigravale u oba pravca mogu pružiti uvid u promene fizičko-hemijskih uslova obrazovanja rudnih parageneza.

- Magnetiti i hematiti različitog načina postanka pokazuju izvesne razlike u hemijskom sastavu i sadržaju određenih primesa. Kao značajnu razliku treba navesti evidentno veće koncentracije Ti, V i Mn u magnetitima magmatskog načina postanka u odnosu na isti mineral iz zone porfirskih Cu ležišta. Međutim, primetna je i razlika u koncentraciji ovih elemenata u magnetitu iz samih porfirskih sistema. Tako, magnetit iz zone jezgra porfira pokazuje nešto veće sadržaje Ti, V i Mn u odnosu na magnetit iz ostalih alteracionih zona.

- - - - -

Identifikacija hemoilmenita kao tipomorfnog minerala I vulkanske faze, sa svim njegovim teksturnim svojstvima, kao i tipizacija magnetita/hematita kroz hemijsko-teksturne karakteristike iz različitih stadijuma razvića porfirskog sistema Borske zone, predstavljaju najbitniji doprinos ove doktorske disertacije.

LITERATURA

Albrecht, M., Derrey, I. T., Horn, I., Schuth, S., & Weyer, S., (2014): Quantification of trace element contents in frozen fluid inclusions by UV-fs-LA-ICP-MS analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29(6), 1034–1041.

Andersen, D.J., Lindsley, D.H., (1979): The olivine-ilmenite thermometer. *Proc 10th Lunar Planet Sci. Conf.*, 493-507.

Andersen, D.J., Lindsley, D.H., (1981): A valid Margules formulation for an asymmetric ternary solution: revision of the olivine ilmenite thermometer, with applications. *Gcochim. Cosmochim. Acta.*, 45, 847-853.

Andersen, D.J., Lindsley, D.H., (1988): Internally consistent solution models for Fe-Mg-Mn-Ti oxides: Fe-Ti oxides. *American Mineralogist*, Volume 73, 714-726.

Antonijević, I., (1957): Timočki eruptivni masiv (prikaz geološke karte). *Zapisi SGD za 1957. god.*, Beograd, 111-120.

Antonijević, I. i grupa autora, (1963): Tumač za list Žagubica, OGK SFRJ 1:100000 Savezni geol. zavod, Beograd, st. 72.

Antula, D., (1905): O bakarnim rudištima u atarima opštine borske I kriveljske. *Rudarski glasnik*, II, Beograd, 97-109.

Banerjee, S.K., (1991): Oxide Minerals: Petrologic and magnetic significance. *Rev. Mineral.* 25, 107–128.

Banješević, M., (2006): Gornjokredni magmatizam Timočkog magmatskog kompleksa. *Doktorska disertacija*, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, 184 pp.

Banješević, M., (2010): Upper Cretaceous magmatic suites of the Timok Magmatic Complex. *Annales Geologiques de la Peninsule Bankanique*, 71, 13-22.

Banješević, M., Cvetković, V. von Quadt, A., Ljubović-Obradović, D., Vasić, N., Pačevski, A., & Peytcheva, I., (2019): New constraints on the main mineralization event inferred from the latest discoveries in the Bor Metallogenetic Zone (BMZ, East Serbia). *Minerals*, 9, 672.

Basta, E. Z., (1959): Some mineralogical relationships in the system Fe_2O_3 - Fe_3O_4 and the composition of titanomaghemite. *Economic Geology*, 54, 698-719.

Baumann, D., Leeder, O., (1991): *Einführung in Die Auflichtmikroskopie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (408pp).

Berza T., Constantinescu E., Serban-Nicolae V., (1998): Upper Cretaceous Magmatic Series and Associated Mineralisation in the Carpathian-Balkan Orogen. *Resource Geology*, 48, 4, 291-306.

Bilibajkić, D., Veljović, D., Antonijević, I., Đorđević, M., (1984): Zlotska geomagnetna anomalija – Izveštaj o izvršenim ispitivanjima u 1983/84 god., RO Geofizički institut, Institut za istraživanje mineralnih sirovina, Geomagnetni institut, Beograd.

Bilibajkić, P., Bilibajkić, D., Veljović, D., (1985): Zlotska geomagnetna anomalija. *Nafta-gas-Geofizički institut, Vesnik, Knjiga XXVI/XXVII, ser.C: 13-30.*

Bojar, A. V., Neubauer, F., Fritz, H., (1998): Cretaceous to Cenozoic thermal evolution of the southwestern South Carpathians: evidence from fission-track thermochronology. *Tectonophysics*, 297, 229-249.

- Bosi, F., Halenius, U., & Skogby, H., (2009): Crystal chemistry of the magnetite-ulvospinel series. *American Mineralogist*, 94(1), 181–189.
- Boutroy, E., Dare, S.A.S., Beaudoin, G., Barnes, S.J., Lightfoot, P.C., (2014): Magnetite composition in Ni-Cu-PGE deposits worldwide and its application to mineral exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 145, 64-81.
- Bragg, W. H., (1915): XXX. The structure of the spinel group of crystals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 30(176), 305–315.
- Breithaupt, A., (1860): *Über die geognostische Beschaffenheit dasostlichen Serbiens*. *Berg und Huttenman. Zeit* 1860, 12.
- Breithaupt, A., (1861): Timazit, eine neue Gesteisart und Gamzigradit, ein neuer Amphibol. *Berg und Huttenmannische Zeitung*, 20, 51–54.
- Brown, M. C., Oliver, N. H., & Dickens, G. R., (2004): Veins and hydrothermal fluid flow in the Mt. Whaleback Iron Ore District, eastern Hamersley Province, Western Australia. *Precambrian Research*, 128(3-4), 441–474.
- Brown, N. E., Navrotsky, A., Nord, G. L. Jr., & Banerjee, S. K., (1993): Hematite-ilmenite (Fe₂O₃-FeTiO₃) solid solutions: Determinations of Fe-Ti order from magnetic properties, *American Mineralogist*, 78, 941 – 951.
- Buddington, A. F., Fahey, J. J., & Vlisidis, A. C., (1955): Thermometric and petrogenetic significance of titaniferous magnetite. *American Journal of Science*, 253(9), 497–532.
- Buddington, A.F., (1956): Thermometric and petrogenetic significance of titaniferous magnetite - Reply. *American Journal of Science*, 254, 511-515.
- Buddington, A.F., Lindsley, D.H., (1964): Iron-titanium oxide minerals and syntehtic equivalents. *Journal of Petrology*, 5, 310-357.
- Canfield, D.E., Berner, R.A., (1987): Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments. *Geochim.Cosmochim. Acta* 51, 645–659.
- Carmichael, I.S.E., (1967): The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 14, 36-64.
- Ciobanu, C., Cook, N., Stein, H., (2002): Regional setting and geochronology of the Late Cretaceous Banatitic Magmatic and Metallogenic Belt. *Miner. Deposita*, 37 (6-7), 541-567.
- Cioflica, G., Jude, R., Lupulescu, M., Udrescu, C., (1991): The banatitic magmatites of the Lilioci-Liubcova area (Banat). *Rev.Roum. Geol.*, 35, 3-22.
- Claasen, A. A., (1926): The scattering power of oxygen and iron for X-rays, *Proc. Phys. Soc. London* 38, 482-487.
- Clark, D. A., (1997): Magnetic petrophysics and magnetic petrology; aids to geological interpretation of magnetic surveys: *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics*, 17, 83–103.
- Craig, J. R., & Vaughan, D. J., (1994): *Ore Microscopy and Ore Petrography*. John Wiley & Sons (2nd ed.), 434 str.
- Cvetkov, V., (2021): *Paleomagnetizam*. Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 291 str.

- Cvetković, V., Šarić, K., & Pačevski, A., (2012): Petrographic, ore microscopic and SEM-EDS studies of the samples from the drill-hole FMTC1210. Report to the BEM doo Company, 59 str.
- Cvetković, V., Šarić, K., & Pačevski, A., (2013): Petrographic, ore microscopic and SEM-EDS studies of 10 samples from drill-holes FMTC 1327, 1328, 1332. Report to the Rakita Exploration doo Bor Company, 39 str.
- Cvetković, V., Šarić, K., & Pačevski, A., (2015): Petrological, ore microscopy and SEM-EDS studies of the samples from Nikoličevo. Report to the Tilva doo Company, 102 str.
- Cvetković, V., Šarić, K., & Pačevski, A., (2017a): Petrological, ore microscopy and SEM-EDS studies of the samples from the locality Čukaru Peki. Report to the Rakita Exploration doo Bor Company, 58 str.
- Cvetković, V., Šarić, K., & Pačevski, A., (2017b): Petrological, ore microscopic and SEM-EDS studies of the samples from Jasikovo-Durlan potok (TCJC1607) and Leskovo-Jasikovo (TCLC1609 and TCLC1610). Report to the Rakita Exploration doo Bor Company, 58 str.
- Cvetković, V., Šarić, K., & Pačevski, A., (2018): Petrological, ore microscopy and SEM-EDS studies of the samples from the project of Nikoličevo: drill hole NRNK17003. Report to the Tilva doo Company, 60 str.
- Czamanske, G. K., Ishihara, S., & Atkin, S. A., (1981): Chemistry of rock-forming minerals of the Cretaceous-Paleocene batholith in southwestern Japan and implications for magma genesis. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 86(B11), 10431–10469.
- Dare, S. A. S., Barnes, S.-J., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E., & Potvin-Doucet, C., (2012): Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineralium Deposita*, 49(7), 785–796.
- Deer, W.A, Howie, R.A., Zussman, J., (1992): *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, 2nd edn. Longman, Harlow, Wiley, New York.
- Drovenik, M., (1962): Ležište Bor. Vodič za ekskurziju kroz istočnu Srbiju, V savetovanje geologa FNRJ, Beograd, 110-112.
- Drovenik, M., Antonijević, I., & Mičić, I., (1962). New views on magmatism and geological setting of Timok eruptive area. *Zavod za geološka i geofizička istraživanja*, 67-91, (in Serbian, Summary in German).
- Dupont, A., Vander, A.J., Pin, C., Marincea, S., Berza, T., (2002): Trace element and isotope (Sr, Nd) geochemistry of porphyry and skarn mineralizing Late Cretaceous intrusion from Banat, western South Carpathians. *Miner. Deposita*, 37, 568-586.
- Dupuis, C., & Beaudoin, G., (2011): Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Mineralium Deposita*, 46(4), 319–335.
- Fleet, M. E., Bilcox, G. A., & Barnett, R. L., (1980): Oriented magnetite inclusions in pyroxenes from the Grenville Province, *Can. Mineral.*, 18, 89 – 99.
- Force, E. R., (1980): The Provenance of Rutile. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, Vol. 50, 485-488.
- Frandsen, C., Stipp, S. L. S., McEnroe, S. A., Madsen, M. B., & Knudsen, J. M., (2004): Magnetic domain structures and stray fields of individual elongated magnetite grains revealed by magnetic force microscopy (MFM), *Phys. Earth Planet. Inter.*, 141.
- Friák, M., Schindlmayr, A., & Scheffler, M., (2007): Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *New Journal of Physics*, 9(1), 5–5.

Frost, B.R., (1991): Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*, ed. D.H. Lindsley, *Rev. Mineral.*, 25, 1–9. Washington, DC, Mineral. Soc. Am., 508 pp.

Frost, B.R., Lindsley, D.H., & Andersen, D.J., (1988): Fe-Ti oxide-silicate equilibria: assemblages with fayalitic olivine. *American Mineralogist*, 73, 727–740.

Fujino, K., (1974): Cation distribution and local variation of site symmetry in solid solution series, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$. *Mineralogical Journal*, 7, 472–488.

Ghiorso, M. S., & Evans, B. W., (2008): Thermodynamics of Rhombohedral Oxide Solid Solutions and a Revision of the Fe-Ti Two-Oxide Geothermometer and Oxygen-Barometer. *American Journal of Science*, 308(9), 957–1039.

Ghiorso, M. S., & Sack, O., (1991): Fe-Ti oxide geothermometry: thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108(4), 485–510.

Goodenough, J. B., (1967): Narrow-band electrons in transition-metal oxides. *Czechoslovak Journal of Physics*, 17(4), 304–336.

Guillong, M., Meier, D.K., Allan, M.M., Heinrich, C.A., Yardley, B.W.D., (2008): SILLS: A Matlab-Based Program for the Reduction of Laser Ablation ICP–MS Data of Homogeneous Materials and Inclusions. *Mineralogical Association of Canada Short Course 40*, Vancouver, B.C, pp. 328–333.

Haggerty, S. E., (1976): Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks, in: *Oxide Minerals-Short Course Notes*, Vol. 3, D. Rumble, III, ed., pp. 101–301, Mineral Society of America, Washington, D.C., 1976.

Haggerty, S. E., (1991): Oxide textures—a mini-atlas. In: D.H. Lindsley (Ed.), *Oxide minerals: petrologic and magnetic significance*. *Rev. Mineral.*, v.25, Mineral. Soc. Amer., Washington, pp.129–137.

Hammond, N. Q., & Moore, J. M., (2006): Archaean lode gold mineralisation in banded iron formation at the Kalahari Goldridge deposit, Kraaipan Greenstone Belt, South Africa. *Mineralium Deposita*, 41(5), 483–503.

Handler R., Neubauer F., Velichkova S. H., Ivanov Z., (2003): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age constrains on the timing of the formation of Cu-Au deposits in the Panagyurishte region, Bulgaria. In: Neubauer F., Hadler R., (eds). *Geodynamics and Ore Deposit Evolution of the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride Province*. Final GEODE-ABCD Workshop, Abstract, Seggauberg, 28.

Harrison, R. J., Redfern, S. A. T., (2001): Short- and long-range ordering in the ilmenite-hematite solid solution, *Phys. Chem. Miner.*, 28, 399 – 412.

Harrison, R. J., Stone, H. J., Redfern, S. A. T., (2006): Pressure dependence of Fe-Ti order in the ilmenite-hematite solid solution: implications for the origin of lower crustal magnetization, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 154, 266 – 275.

Hill, R., & Roeder, P., (1974): The Crystallization of Spinel from Basaltic Liquid as a Function of Oxygen Fugacity. *The Journal of Geology*, 82(6), 709–729.

Horn, I., (2008): Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues, ed. P.Sylvester, Mineralogical Association Canada, Vancouver, 2008, pp.53–65.

Hutton, C., (1950): Studies of heavy detrital minerals. *Geological Society of America Bulletin*, 61(7), 635.

- Janković S., (1990): Rudna ležišta Srbije: regionalni metalogenetski položaj, sredine stvaranja I tipovi ležišta. Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 760 str.
- Janković, S., (1977): Major alpine ore deposits and metallogenic units in the northeastern Mediterranean and concepts of plate tectonics. In: *Metallogeny and Plate Tectonics in the Northeastern Mediterranean* (ed. Janković, S.), IGCP-UNESCO Correlation Project No. 3. Faculty of Mining Geology, Belgrade, Yugoslavia, 105-171.
- Janković, S., (1997): The Carpatho-Balkanides and adjacent area: a sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. *Min. Deposita*, 32, 426-433.
- Janković, S., Jelenković, R., Koželj, D., (2002): Borsko ležište bakra i zlata – The Bor Copper and Gold Deposit. Special issue – On the occasion of 100 years since discovery Bor ore deposit, Bor Lake, p.298.
- Janković, S., Jovanović, M., Karamata, S., Lovrić, A., (1981): The isotopic age of some rocks from the Timok eruptive area. *Glas SANU CCCXXIX, Odelj. Prir. Mat. Nauka*, 48, 87-94.
- Jelenković, R., Milovanović, D. J., Koželj, D., & Banješević, M., (2016). The mineral resources of the Bor Metallogenic Zone: A review. *Geologia Croatica*, 69, 143-155.
- Kalenić, M., Đorđević, M., Krstić, B., Bogdanović, P., Milošaković, R., Divljan, M., Čičulić, M., Džodžo, R., Rudolf, Lj., Jovanović, Lj., (1976): Tumač za list Bor L 34-141. Osnovna geološka karta 1:100 000, Zavod za geološka i geofizička istraživanja, Beograd.
- Kalenić, M., Hadži-Vuković, M., Dolić, D., Lončarević, Č., Rakić, M., (1973): Tumač za list Kučevo L 34-128. Osnovna geološka karta 1:100 000. Zavod za geološka i geofizička istraživanja. Beograd.
- Kamenov, B.K., Moritz, R., Nedialkov, R., Peytcheva, I., Von Quadt, A., Stoykov, S., Yanev, Y., Zartova, A., (2003): Petrology of the Late Cretaceous ore-magmatic centers from the Central Srednogorie, Bulgaria: Magma evolution and sources. In: Neubauer F., Hadler R., (eds). *Geodynamics and Ore Deposit Evolution of the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride Province. Final GEODE-ABCD Workshop, Abstract, Seggauberg*, 30.
- Karamata, S., Đorđević, P., (1980): Origin of the Upper Cretaceous and Tertiary magmas in the eastern parts of Yugoslavia. *Bull. Acad. Serba sci. arts., Clas. Sci. nat. math.*, 20, Beograd, 99-108.
- Karamata, S., Knežević, V., Pecskay, Z., Đorđević, M., (1997): Magmatism and metallogeny of the Ridanj-Krepoljin belt (Eastern Serbia) and their correlation with northern and eastern analogues. *Min. Deposita*, 32, 452-458.
- Karamata, S., Knežević-Đorđević, V., Milovanović, D., (2002): A review of the evolution of Upper Cretaceous-Paleogene magmatism in the Timok magmatic complex and associated mineralization. In: Koželj, D., Jelenković, R., (eds). *International Symposium – Geology and metallogeny of copper and gold deposits in the Bor metallogenic zone – Bor 100 years, Special issue, Bor*, 15-28.
- Kasama, T., Golla-Schindler, U., & Putnis, A., (2003): High-resolution and energy-filtered TEM of the interface between hematite and ilmenite exsolution lamellae: Relevance to the origin of lamellar magnetism. *American Mineralogist*, 88, 1190-1196.
- Kasama, T., McEnroe, S. A., Ozaki, N., Koruge, T., & Putnis, A., (2004): Effects of nanoscale exsolution in hematite-ilmenite on the acquisition of stable natural remanent magnetization. *Earth and Planetary Science Letters*, 224, 461-475.
- Kouzmanov, K., Moritz, R., Chiaradia, M., Fontignie, D., Ramboz, C., (2001): Sr and Pb isotope study of Au-Cu epithermal and porphyry-Cu deposits from the southern part of the Panagyurishte

- district, Sredna Gora zone, Bulgaria. In: Piestrzynski A., (eds). Mineral deposits at the beginning of the 21st century. Balkema, Lisse, 539-542.
- Krstić, B., Rakić, B., Kalenić, M., Rajčević, D., Banković, V., Veselinović, M., (1970): Tumač za list Knjaževac, OGK SFRJ 1:100000. Savezni geološki zavod, Beograd, st. 77.
- Lilov, P., Chipchakova, S., (1999): K-Ar dating of the Upper Cretaceous magmatic rocks and hydrothermal metasomatic rocks from the Central Srednogorie. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, 36, Sofia, 77-91.
- Lindsley, D. H., (1962): Investigations in the system FeO-Fe₂O₃-TiO₂. *Yb. Carnegie Instn. Wash.* 61, 100-6.
- Lindsley, D. H., (1965). Iron-titanium oxides. *Carnegie Inst. Washington Yearb*, 64, 144-148.
- Lindsley, D. H., (1991): Experimental studies of oxide minerals. In: Lindsley, D. H. (ed.) *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, 25, 69-106.
- Lindsley, D.H., (1976). The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides. In: Rumble III, D. (Ed.), *Oxide Minerals*. *Rev. Mineral. Mineral. Soc. Am.*, pp. L1-L60.
- Lindsley, D.H., Frost, B.R., Andersen, D.J, Davidson, P.M., (1990): Fe-Ti oxide-silicate equilibria: Assemblages with orthopyroxene. In: Spencer R J, Chou I-M (eds) *Fluid-mineral interactions: A tribute to H.P. Eugster*. *Geochim. Soc. Spec.*, 2, 103-119.
- Lindsley, D.H., Spencer, K.J., (1982): Fe-Ti oxide geothermometry: Reducing analyses of coexisting Ti-magnetite (Mt) and ilmenite (Ilm). *Trans Am. Geophys. Union (EOS)*, 63, 471.
- Luković, A., Zavašnik, J., Cvetković, V., Šarić, K., Banješević, M., Lazarov, M., & Pačevski, A., (2021): Texture and composition of ferrian ilmenite from hornblende andesites of the Timok Magmatic Complex, Serbia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 65-83.
- Luković, A., Zavašnik, J., Vulić, P., Banješević, M., Šarić, K., Cvetković, V., & Pačevski, A., (2017): Hemoilmenite from andesite of the Late Cretaceous Timok Magmatic Complex, Serbia. In 15th Swiss Geoscience Meeting, Davos, 17th–18th November 2017 Abstract Volume (pp. 144-144).
- McEnroe, S. A., Robinson, P., Panish, P. T., (2001): Aeromagnetic anomalies, magnetic petrology, and rock magnetism of hemo-ilmenite- and magnetite-rich cumulate rocks from the Sokndal Region, South Rogaland, Norway. *American Mineralogist*, 86(11-12).
- Milovanović, D., Karamata, S., and Banješević, M., (2005): Petrology of Alkali Basalts of Zlot, Timok Magmatic Complex (Eastern Serbia), *Tectonophysics*, 2005, vol. 410, pp. 501–509.
- Mollo, S., Putirka, K., Iezzi, G., Scarlato, P., (2013): The control of cooling rate on titanomagnetite composition: implications for a geospeedometry model applicable to alkaline rocks from Mt. Etna volcano. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 165, 457–475.
- Mücke, A., Raphael Cabral, A., (2005): Redox and nonredox reactions of magnetite and hematite in rocks. *Chem. Erde Geochem.*, 65, 271–278.
- Nadoll, P., & Koenig, A. E., (2011): LA-ICP-MS of magnetite: methods and reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(9), 1872.
- Nadoll, P., Angerer, T., Mauk, J. L., French, D., & Walshe, J., (2014): The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geology Reviews*, 61, 1–32.

- Nadoll, P., Mauk, J.L., Hayes, T.S., Koenig, A.E., Box, S.E., (2012): Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and host rocks of the Mesoproterozoic Belt Supergroup, United States. *Econ. Geol.*, 107, 1275–1292.
- Newberry, N. G., Peacor, D. R., Essene, E. J., Geissman, J. W., (1982): Silicon in magnetite: High resolution microanalysis of magnetite-ilmenite intergrowths. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80(4), 334–340.
- Nicolescu, S., Cornell, D. H. & Bojar, A. V., (1999): Age and tectonic setting of Bocna and Ocna de Fier-Dognecea granodiorites (southwest Romania) and of associated skarn mineralisation. *Min. Deposita*, 34, 743-753.
- Oeser, M., Weyer, S., Horn, I., Schuth, S., (2014): High-Precision Fe and Mg Isotope Ratios of Silicate Reference Glasses Determined In Situ by Femtosecond LA-MC-ICP-MS and by Solution Nebulisation MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(3), 311–328.
- Ohmoto, H., (2003): Nonredox transformations of magnetite-hematite in hydrothermal systems. *Economic Geology*, 98(1), 157–161.
- Otake, T., Wesolowski, D.J., Anovitz, L.M., Allard, L.F., Ohmoto, H., (2010): Mechanisms of iron oxide transformations in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 74, 6141–6156.
- Pačevski, A., (2014): Ore microscopic and SEM-EDS studies of 10 samples from drill-holes 1341, 1344, 1345, 1348 and FMTX 1224. Report to the Rakita Exploration doo Bor Company, 26 str.
- Pačevski, A., (2018): Rudna mikroskopija. Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 162 str.
- Pačevski, A., Cvetković, V., & Šarić, K., (2013): Petrological, ore microscopic and SEM-EDS studies of the samples from 11 drill-holes from the Bor area. Report to the Rakita Exploration doo Bor Company, 136 str.
- Pal, N., & Mishra, B., (2003): Epigenetic Nature of the BIF-hosted Gold Mineralization at Ajjanahalli, Southern India: Evidence from Ore Petrography and Fluid Inclusion Studies. *Gondwana Research*, 6(3), 531–540.
- Petrova, L.V., Tatarsky, V.B., (1975): Silica-lime magnetite of Korshunovskoye deposit. *Zap. Vses. Mineral. Obshch.*, 103, 301-309.
- Popov, P., Berza, T., Grubić, A., Ioane, D., (2002): Late Cretaceous Apuseni-Banat-Timok-Srednogorie (ABTS) Magmatic and Metallogenic Belt in the Carpathian-Balkan orogen. *Geologica Balcanica*, 32.2-4, Sofia, 145-163.
- Powell, R., Powell, M., (1977): Geothermometry and oxygen barometry using coexisting iron-titanium oxides: a reappraisal. *Min. Mag.*, 41, 257-263.
- Qian, G., Brugger, J., Skinner, W. M., Chen, G., & Pring, A., (2010): An experimental study of the mechanism of the replacement of magnetite by pyrite up to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(19), 5610–5630.
- Rabbia, O. M., Hernández, L. B., French, D. H., King, R. W., & Ayers, J. C., (2009): The El Teniente porphyry Cu–Mo deposit from a hydrothermal rutile perspective. *Mineralium Deposita*, 44(8), 849–866.
- Radovanović, S., (1889): Beitrage zur Geologie und Paleontologie Ostserbien. *Geološki anali Balk. poluostrva*, I, Beograd, 1-107.
- Ramdohr, P. (1980): The ore minerals and their intergrowths. Pergamon press (2nd ed.), 1205 str, u dva toma. (Prvo izdanje, 1969).

- Ramdohr, P., (1975): Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Akademie-Verlag, Berlin.
- Ray, G.E., Webster, I.C.L., (2007): Geology and chemistry of the low Ti magnetite-bearing Heff Cu–Au skarn and its associated plutonic rocks, Heffley Lake, South-Central British Columbia. *Explor. Min. Geol.*, 16, 159–186.
- Razjigaeva, N. G., Naumova, V. V., (1992): Trace Element Composition of Detrital Magnetite from Coastal Sediments of Northwestern Japan Sea for Provenance Study. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, Vol. 62.
- Robinson, P., Harrison, R.J., McEnroe, S.A., Hargraves, R.B., (2002): Lamellar magnetism in the haematite-ilmenite series as an explanation for strong remanent magnetization. *Nature* 418, 517-520.
- Robinson, P., Jaffe, H.W., Ross, M., & Klein, C., Jr., (1971): Orientation of exsolution lamellae in clinopyroxenes and clin amphiboles: Considerations of optimal phase boundaries. *American Mineralogist*, 56, 909-939.
- Rodriguez-Carvajal, J., (1993): Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192, 55-69.
- Sack, R.O., Ghiorso, M.S., (1991): An internally consistent model for the thermodynamic properties of Fe-Mg-titanomagnetite-aluminate spinels. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 106, 474-505.
- Sedler, I.K., Feenstra A., & Peters, T., (1994): An X-ray powder diffraction study of synthetic (Fe,Mn)₂TiO₄ spinel. *European Journal of Mineralogy*, 6, 873–885.
- Shcheka, S.A., Romanenko, I.M. & Chubarov, V.M., (1977): Silica-bearing magnetites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 63, 103-111.
- Shull, C. G., Wollan, E. O., & Koehler, W. C., (1951): Neutron Scattering and Polarization by Ferromagnetic Materials. *Physical Review*, 84(5), 912–921.
- Sievwright, R. H., Wilkinson, J. J., O'Neill, H. S. C., & Berry, A. J., (2017): Thermodynamic controls on element partitioning between titanomagnetite and andesitic–dacitic silicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172(8).
- Sillitoe, R.H., (2010): Porphyry copper systems. *Economic Geology* 105, 3–41.
- Stimac, J., & Hickmott, D., (1994): Trace-element partition coefficients for ilmenite, orthopyroxene and pyrrhotite in rhyolite determined by micro-PIXE analysis. *Chemical Geology*, 117(1-4), 313–330.
- Stormer, J.C. Jr., (1983): The effects of recalculation on estimates of temperature and oxygen fugacity from analyses of multicomponent-iron-titanium oxides. *American Mineralogist*, 68, 586-594.
- Stormer, J.C., Whitney, J.A., (1985): Two feldspar and iron-titanium oxide equilibria in silicic magmas and the depth of origin of large volume ash-flow tufts. *American Mineralogist*, 70, 52-64.
- Stout, M. Z., & Bayliss, P., (1980): Crystal Structure of Two Ferrian Ulvospinel from British Columbia, *Can. Mineral.* Vol. 18, pp. 339-341.
- Stout, M.Z., & Bayliss, P., (1975): Crystal structure of a natural titanomagnetite. *Can. Mineral.*, Vol. 13, 86-88.
- Sun, W. D., Liang, H. Y., Ling, M. X., Zhan, M. Z., Ding, X., Zhang, H., Yang, X. Y., Li, Y. L., Ireland, T. R., Wei, Q. R., & Fan, W. M., (2013): The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 103, 263–275.

- Szabo, J., (1873): Trachyt Petervarades Szerembol. Foldtani Kozlony, Budapest, 94-97.
- Taylor, R. W., (1964): Phase equilibria in the system FeO-Fe₂O₃-TiO₂ at 1300°C. American Mineralogist, 49, 1016-1030.
- Tenailleau, C., Pring, A., Etschmann, B., Brugger, J., Grguric, B., & Putnis, A., (2006): Transformation of pentlandite to violarite under mild hydrothermal conditions. American Mineralogist, 91(4), 706–709.
- Tietze, E., (1870): Geologische Notizen aus dem nordostlichen Serbien. Jahrb. der Geol. Reichs., XX, 4, Wien, 567-600.
- Turner, M., Cronin, S., Smith, I., Bebbington, M., Stewart, R.B., (2008): Using titanomagnetite textures to elucidate volcanic eruption histories. Geology, 36, 31–34.
- Udubasa, G., (1982): Rutile of Postmagmatic Mineral Formation. In: Amstutz, G.C. (Ed.), Ore Genesis – The State of the Art. Springer, Berlin, pp. 784–793.
- Velichkova, S., Handler, R., Heinrich, C., (2001): Preliminary ⁴⁰Ar/³⁹Ar mineral ages from the Central Srednogie Zone, Bulgaria: Implications for Cretaceous geodynamics. Romanian J. of Mineral Deposits, 79/2, 112-113.
- Velojić, M., Jelenković R., & Cvetković V., (2020): Fluid Evolution of the Čukaru Peki Cu-Au Porphyry System (East Serbia) inferred from a fluid inclusion study. Geologia Croatica, vol.73 No.3, 197-209.
- Verhoogen, J., (1962): Oxidation of Iron-Titanium Oxides in Igneous Rocks. The Journal of Geology, 70(2), 168–181.
- Verwey, E. J. W., & de Boer, J. H., (1936): Cation arrangement in a few oxides with crystal structures of the spinel type. Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas, 55(6), 531–540.
- Veselinović, M., i grupa autora, (1964): Tumač za list Boljevac, OGK SFRJ 1:100000 Savezni geol. zavod, Beograd, st. 62.
- Veselinović, M., i grupa autora, (1967): Tumač za list Zaječar, OGK SFRJ 1:100000 Savezni geol. zavod, Beograd, st. 65.
- Von Cotta, B., (1864): Uber Eruptivgesteine und Erzlagerstätten in Banat und Serbien. Edit. V. Braunmuller, Wien, p. 105.
- Von Quadt, A., Ivanov, Z., Peytcheva, I., (2001): The Central Srednogie (Bulgaria) part of the Cu (Au-Mo) Belt of Europe: A review of the geochronological data and geodynamical models in the light of the new structural and isotopic studies. In: Piestrzyski A. (eds). Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century. Balkema, Lisse, 555-558.
- Von Quadt, A., Peytcheva, I., Kamenov, B., Fanger, L., Heinrich, C., Frank M., (2002): The Elatsite porphyry copper deposit in the Panagyurishte ore district, Srednogie zone, Bulgaria: U-Pb zircon geochronology and isotope geochemical investigations of magmatism and ore genesis. In: Blundell D., Neubauer F., Von Quadt A., (eds). The Timing and Location of Major Ore Deposits in an Evolving Orogen. Geological Society, Special Publications, 204, London, 119-135.
- Vujić, S., Grujić, M., Salatić, D., Radivojević, S., & Jelenković, R., (2005): Rudnik bakra Majdanpek: Razvoj, stanje, budućnost. Rudarsko-geološki fakultet, Beograd. 167 str.
- Warner, B.N., Shive, P-N., Allen, J.L., & Terry, C., (1972): A study of the hematite-ilmenite series by the Mossbauer effect. Journal of Geomagnetism and Geoelectricity, 24, 353-367.

Webster, A. H., & Bright, N. F. H. (1961): The System Iron-Titanium-Oxygen at 1200°C. and Oxygen Partial Pressures Between 1 Atm. and 2×10^{-14} Atm. *Journal of the American Ceramic Society*, 44(3), 110–116.

Wechsler, B.A., Lindsley, D.H., & Prewitt, C.T., (1984): Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$). *American Mineralogist*, 69, 754-770.

Whalen, J.B., & Chappell, B. W., (1988): Opaque mineralogy and mafic mineral chemistry of I- and S-type granites of the Lachlan Fold belt, southeast Australia. *American Mineralogist*, 73, 281-296.

Xia, F., Brugger, J., Chen, G., Ngothai, Y., O'Neill, B., Putnis, A., Pring, A., (2009): Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: a case study of the replacement of pentlandite by violarite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1945-1969.

Xu, H., Shen, Z., & Konishi, H., (2014): Si-magnetite nano-precipitates in silician magnetite from banded iron formation: Z-contrast imaging and ab initio study. *American Mineralogist*, 99(11-12), 2196–2202.

Zhao, J., Brugger, J., Grundler, P.V., Xia, F., Chen, G., Pring, A., (2009): Mechanism and kinetics of a mineral transformation under hydrothermal conditions: calaverite to metallic gold. *American Mineralogist*, 94, 1541-1555.

Živković, P., & Momčilović, S., (2005): Sadržaji i raspodela zlata različitim tipovima Cu-rudne mineralizacije “Severnog revira” ležišta Majdanpek. 14. Kongres Geologa Srbije i Crne Gore, Novi Sad, 323-328.

Žujović J., (1900): *Geologija Srbije II – Eruptivne stene*. SKA, Beograd.

BIOGRAFIJA

Aleksandar Luković rođen je 04. decembra 1979. godine u Beogradu. Osnovnu školu završio je u Beogradu. Nakon završene II ekonomske škole upisao je Rudarsko – geološki fakultet Univerziteta u Beogradu koji je završio 2011. godine, sa prosečnom ocenom 8,42.

Od 2008. godine volontira, a od 2011. godine zaposlen je kao diplomirani inženjer geologije na mesto kustosa u Prirodnjačkom muzeju u Beogradu.

2012 . godine upisao je doktorske studije na studijskom programu Geologija Rudarsko – geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Posle stručnog osposobljavanja i rada u Mineraloškoj zbirci i zbirci meteorita, ostvario je pravo na polaganje stručnog ispita u Narodnom muzeju u Beogradu 2014. godine i stekao stručno muzejsko zvanje – kustos za rad u okviru delatnosti zaštite kulturnih dobara.

U periodu od 2008. do 2019. godine u okviru aktivnosti Prirodnjačkog muzeja bio je autor 13 izložbi i stručni saradnik na 4 izložbe.

U peirodu od 2013 – 2014 stručni je saradnik časopisa „Blago Zemlje“, izdavača De Agostini – Grčka. Takođe je urednik rubrike „Muzej u prirodi“ glasnika Prirodnjačkog muzeja. Za potrebe Prirodnjačkog centra u Svilajncu, a kao kustos za minerale i meteorite, izvršio je uz pomoć kolega iz Muzeja izradu autentičnih kopija Sokobanjskog, Jeličkog i Dimitrovgradskog meteorita.

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

2018/2019. godine učestvuje na bilateralnom projektu pod nazivom „Mikrometarske do nanometarske teksture rudnih minerala: metode ispitivanja i značaj“.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Александар Луковић

Број индекса Г806/12

Изјављујем

Да је докторска дисертација под називом

Састав и текстуре минерала FeO-Fe₂O₃-TiO₂ система у вулканским стенама и порфирским лежиштима бакра Борске металогенетске зоне

- Резултат сопственог истраживачког рада;
- Да дисертација у целини и 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 Александар Луковић

Број индекса Г806/12

Студијски програм _____ Геологија _____

Наслов рада Састав и текстуре минерала FeO-Fe₂O₃-TiO₂ система у вулканским стенама и порфирским лежиштима бакра Борске металогенетске зоне

Ментор др Александар Пачевски

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Састав и текстуре минерала FeO-Fe₂O₃-TiO₂ система у вулканским стенама и порфирским лежиштима бабра Борске металогенетске зоне

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.