



[www.rsd.tfbor.bg.ac.rs](http://www.rsd.tfbor.bg.ac.rs)

## UPOREDNA XRD I XRF ANALIZA ODABRANIH UZORAKA RUDARSKOG OTPADA SA ODLAGALIŠTA OŠTRELJSKI PLANIR (BOR, SRBIJA)

### COMPARATIVE XRD AND XRF ANALYSIS OF SELECTED MINE WASTE SAMPLES FROM OŠTRELJSKI PLANIR DUMP (BOR, SERBIA)

Stefan Đorđievski<sup>#</sup>, Jelena Petrović, Vesna Krstić, Zoran Stevanović,  
Radmila Marković, Radojka Jonović, Ljiljana Avramović

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Srbija

**IZVOD** – Odlagalište rudarskog otpada Oštrejski Planir formirano je odlaganjem jalovine sa površinskog kopa Bor u periodu od 1975. do 1980. godine. Cilj rada bio je da se primenom rendgensko-fluorescentne analize (XRF) i rendgensko difrakcione analize na prahu (XRD) utvrdi hemijski i fazni sastav osam proizvoljno odabranih uzoraka sa „Oštrejskog planira“ i izvrši poređenje rezultata dobijenih primenom ovih metoda. Utvrđeno je da se sadržaj bakra u uzorcima sa odlagališta kretao u rasponu od 0,017 % do 41,77 %. U uzorcima 1, 2, 3 i 4 detektovani su minerali bakra (kovelin, halkopirit i enargit), dok u uzorcima 5, 6, 7 i 8 minerali bakra nisu detektovani. U analiziranim uzorcima osim navedenih minerala bakra, identifikovani su i sledeći minerali jalovine: kvarc, albit, dikit, gips, siderit i pirit. Koeficijent korelacije između rezultata XRD i XRF analize blizak je jedinici ( $R^2 = 0,9821$ ), što ukazuje na dobro slaganje rezultata.

**Ključne reči:** XRF, XRD, Oštrejski planir, Bor, rudarski otpad.

**ABSTRACT** - Mine waste dump Oštrejski Planir was formed by disposal of overburden from Bor open pit in the period from 1975 to 1980. Aim of this study was to determine chemical and phase composition of eight randomly chosen samples from Oštrejski planir by using x-ray fluorescence (XRF) and x-ray powder diffraction (XRD) analyses, and to compare results of these two methods. It was found that copper concentration in samples from waste dump was in the range from 0.017 % to 41.77 %. Copper minerals (covellite, chalcopyrite and enargite) were detected in samples 1, 2, 3 and 4, while copper minerals in samples 5, 6, 7 and 8 were not detected. The following gangue minerals have also been detected in samples: quartz, albite, dickite, gypsum, siderite and pyrite. Correlation coefficient between XRF and XRD analytical results is close to one ( $R^2 = 0.9821$ ), which implies that correlation between results is satisfactory.

**Key words:** XRF, XRD, Oštrejski planir, Bor, mine waste.

<sup>#</sup> Kontakt adresa autora: Stefan Đorđievski, Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, Bor, E-mail: [stefan.djordjievski@irmbor.co.rs](mailto:stefan.djordjievski@irmbor.co.rs)

\* Istraživanja u ovom radu urađena su u okviru aktivnosti na projektu TR37001 „Uticaj rudarskog otpada iz RTB-a Bor na zagađenje vodotokova sa predlogom mera i postupaka za smanjenje štetnog dejstva na životnu sredinu“ koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

## UVOD

Rudarski radovi na površinskim kopovima rezultuju iskopavanjem velikih količina materijala skidanjem, odnosno uklanjanjem raskrivke – jalovine, kako bi se omogućio pristup rudnim telima. Nakon pristupanja rudnom telu, ruda se odvaja od okolnih stena na bazi ekonomske isplativosti. Ruda je materijal koji donosi profit, tako da sadržaj metala koji određuje da li je prerada rude isplativa varira u zavisnosti od cene rudarskih radova, vrednosti ekstrakovanih metala i od niza drugih faktora. Jalovina nastala u rudarstvu može se koristiti za razne konstrukcije na mestu rudarskih aktivnosti, a višak jalovine odlaže se na deponijama rudarskog otpada. Sastav deponija rudarskog otpada razlikuje se od rudnika do rudnika zbog varijacija u mineralnom sastavu rudnih tela i okolnih stena, a takođe i zbog razlika u tehnologiji prerade rude i zbog trenutne tržišne vrednosti metala u rudi.

Granulometrijski sastav materijala na deponijama rudarskog otpada varira od veličine sitnog peska i šljunka, do blokova veličine nekoliko metara. Širok opseg u granulometrijskom sastavu odloženog materijala omogućava bolju cirkulaciju površinskih voda i drugih rastvora, te pospešuje i intezivira oksidacione procese u odloženom materijalu i sulfidnoj mineralizaciji koja je tu prisutna. Najzastupljeniji sulfidni mineral na deponijama rudarskog otpada je pirit. Do oksidacije pirita dolazi kada se površina minerala izloži uticaju vode i oksidacionom sredstvu. Proces rastvaranja je složen i uključuje hemijske, biohemijske i elektrohemijske reakcije. Kao rezultat oksidacije metalnih sulfida nastaju kisele rudničke vode, bogate sulfatima, hlوريدima i jonima teških metala [1].

Borsko ležište bakra i zlata sastavljeno je od više rudnih tela, grupisanih u severozapadnom (Brezanik), centralnom (Tilva Roš, Tilva Mika, Čoka Dulkan i dr.), i jugoistočnom delu (J, H, Novo Okno i dr.). Najznačajnija rudna tela nalaze se u centralnoj grupi. Rudnu paragenezu rudnog tela Čoka Dulkan čine: kovelin, enargit, luzonit, tetraedrit, a ređe bornit, sfalerit i galenit. Pri tome, pirit i enargit imaju dominantno učešće u gornjim delovima ležišta. Od minerala jalovine zastupljeni su kvarc, gips, anhidrit i barit. Mineralna zonalnost sistema rudnih tela Tilva Mika ogleda se u zastupljenosti kovelina, luzonita, halkozina, neodigenita u gornjim, a bornita i halkopirita u donjim delovima rudnih tela. Tilva Roš je najveće rudno telo visoke sulfidacije u središnjim delovima borskog ležišta. Najzastupljeniji mineral je pirit, a od minerala bakra prisutni su kovelin, enargit, halkozin, neodigenit, halkopirit, bornit, luzonit i tetraedrit. Rudno telo H sastoji se iz dva dela. Gornji deo, kao stariji, nastao je u

uslovima visoke sulfidacije i predstavljen je piritko-enargitsko-bornitskom rudnom paragenezom, u kojoj se još javljaju tenantit, retko halkozin i kovelin. Donji deo rudnog tela ima karakteristike porfirne mineralizacije i dominantno se sastoji od pirita i halkopirita [2].

Rudarska proizvodnja u Boru otpočela je 1903. godine podzemnom eksploatacijom. Površinski kop Bor otvoren je 1912. godine i eksploatisan je do 1986. godine. Za vreme eksploatacije rude na površinskom kopu Bor vršeno je odlaganje raskrivke i jalovine na lokalitetima Oštrejski planir, Severni planir i na rudničkoj deponiji rudnog tela „H“ (RTH). Najveća količina jalovine odložena je na Oštrejskom planiru gde je ukupno odloženo oko 150 miliona tona jalovine, sa procenjenim sadržajem bakra od 0,15% od čega 20% može da se predstavi kao bakar u vidu oksidnih minerala, a od sulfidnih minerala su prisutni halkozin, kovelin, i neznatan sadržaj halkopirita. Sa površinskog kopa u Boru, u toku njegovog aktivnog rada odloženo je oko 250 miliona tona jalovine [3].

Pri proizvodnji koncentrata bakra u flotaciji Bor, od flotacijske jalovine u periodu od 1933. do 1987. godine formirano je staro flotacijsko jalovište Bor. Na starom flotacijskom jalovištu Bor, pirit je najzastupljeniji sulfidni mineral sa ukupnim masenim udelom od 21,57 %, dok minerali jalovine imaju maseni udeo 77 %. Drugi metalni sulfidi i oksidi su zastupljeni sa kumulativnim masenim udelom od 1,43 %, od čega su 0,8 oksidi, a 0,63 % sulfidi. Najzastupljeniji minerali bakra su kovelin, halkopirit, enargit, halkozin, bornit i tetraedrit. Zastupljenost slobodnih zrna pirita je 90,9 %, što ukazuje na veliku predispoziciju pirita da reaguje u prisustvu vode i kiseonika, dovodeći do zakišeljavanja jalovine i nastajanja slobodnih gvožđe(III)-jona [4].

Predmet proučavanja u ovom istraživanju je hemijski i fazni sastav odabranih uzoraka rudarskog otpada sa odlagališta kopovske raskrivke Oštrejski Planir. Ovo odlagalište se nalazi na krajnjem istoku od površinskog kopa Bor, a poznato je i pod nazivima “Istočno odlagalište”, “Visoki planir” ili “Cijanizacija” (Slike 1 i 2). Formirano je odlaganjem jalovine sa površinskog kopa Bor u periodu od 1975. do 1980. godine. To je najviše odlagalište površinskog kopa Bor, čija je završna ravan na K+475 m, a nožica na koti K+375 m, sa nagibom kosine 38°. U podnožju ovog odlagališta na jugoistočnoj strani nalazi se jezero Robule koje predstavlja akumulaciju kiselih rudničkih voda [5].

Cilj rada bio je da se primenom rendgensko-fluorescentne analize (XRF) i rendgensko difrakcione analize na prahu (XRD) utvrdi hemijski i fazni sastav 8 proizvoljno odabranih uzoraka sa Oštrejskog planira i izvrši poređenje rezultata dobijenih primenom ovih metoda.



Slika 1. Detalj sa Oštreljskog planira



Slika 2. Uzorak rudarskog otpada sa Oštreljskog planira

## EKSPERIMENTALNI DEO

Uzorkovanje je vršeno u novembru 2014. godine. Prikupljeno je osam uzoraka sa površine deponije. Uzorci su zdrobljeni u metalnom avanu pa zatim sprášeni u ahatnom avanu.

Rendgensko difrakciona analiza je vršena na difraktometru GNR Expolrer, sa scintilacionim brojačem kao detektorom, geometrijom goniometra  $\theta$ - $\theta$ , bez sekundarnog monohromatora. Izvor rendgenskog zračenja je rendgenska cev sa bakarnom anodom koja emituje karakteristično  $\text{CuK}\alpha$  zračenje talasne dužine 1,540598 Å. Snimanje je vršeno pri naponu rendgenske cevi od 40 kV i jačini struje od 30 mA. Opseg uglova bio je od 4,0 do 70,0  $2\theta$  sa korakom od 0,02  $2\theta$  i integracionim vremenom 2 s. Identifikacija minerala vršena je upoređivanjem snimljenih difraktograma sa difraktogramima iz standardne baze podataka [6-14] pomoću softvera za obradu podataka „Match!“. Pomoću ovog softvera, na osnovu visine dobijenih pikova, moguće je izvršiti semikvantitativno određivanje sadržaja pojedinih minerala u uzorku.

Rendgensko fluorescentna analiza urađena je na instrumentu Thermo Niton XL 3t-950. Ovo je energetsko disperzivni instrument sa anodom od zlata. Napon u rendgenskoj cevi bio je 50 kV, a jačina struje bila je 40  $\mu\text{A}$ . Rezolucija detektora je bila 160-175 keV.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati rendgensko-difrakcione analize osam odabranih uzoraka sa Oštreljskog planira prikazani su u tabeli 1, a rezultati rendgensko-fluorescentne analize prikazani su u tabeli 2.

Tabela 1. Rezultati rendgensko difrakcione analize osam uzoraka sa Oštreljskog planira

| Nazv minerala | Hemijska formula                             | oznaka uzorka, sadržaj (%) |      |      |      |      |      |       |      |
|---------------|--|----------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|
|               |  | 1                          | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7     | 8    |
| kvarc         | $\text{SiO}_2$                               | 23,1                       | 30,1 | 16,7 | 46,4 | 65,0 | 52,8 | -     | 34,1 |
| albit         | $\text{NaAl}_2\text{SiO}_8$                  | -                          | -    | -    | -    | -    | 23,2 | -     | -    |
| dikit         | $\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9\text{Si}_2$ | -                          | -    | 11,8 | -    | -    | 15,2 | -     | 58,6 |
| gips          | $\text{CaSO}_4$                              | -                          | -    | -    | -    | -    | 8,8  | 100,0 | -    |
| siderit       | $\text{FeCO}_3$                              |                            | 10,7 | -    | -    | -    | -    | -     | -    |
| pirit         | $\text{FeS}_2$                               | 44,0                       | 10,1 | 8,8  | -    | 35,0 | -    | -     | 7,4  |
| kovelin       | $\text{CuS}$                                 | 21,3                       | -    | 62,6 | 33,8 | -    | -    | -     | -    |
| halkopirit    | $\text{CuFeS}_2$                             | -                          | 49,1 | -    | -    | -    | -    | -     | -    |
| enargit       | $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$                    | 11,6                       | -    | -    | 19,7 | -    | -    | -     | -    |

Tabela 2. Rezultati rendgensko fluorescentne analize osam uzoraka sa Oštrejskog planira

| Element | oznaka uzorka, sadržaj (%) |       |       |       |        |       |        |        |
|---------|----------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|
|         | 1                          | 2     | 3     | 4     | 5      | 6     | 7      | 8      |
| Cu      | 21,92                      | 19,2  | 41,77 | 35,5  | 0,033  | 0,061 | 0,019  | 0,017  |
| Fe      | 18,77                      | 21,46 | 2,57  | 0,67  | 17,55  | 4,53  | 0,027  | 5,83   |
| S       | 32,74                      | 22,5  | 21,93 | 17,46 | 19,03  | 2,31  | 19,8   | 3,18   |
| As      | 1,6                        | 0,005 | 0,018 | 3,57  | <0,002 | 0,012 | <0,002 | <0,002 |

U uzorcima 1 i 4 identifikovan je enargit, mineral bakra sa arsenom (bakar(I)-tioarsenat) koji se često pojavljivao sa ostalim mineralima bakra u borskim rudnim telima [2,4,5]. Sadržaj arsena u uzorku 1 bio je 1,60 % a u uzorku 4 bio je 3,57 %. Od minerala bakra, u uzorku 2 identifikovan je halkopirit (49,1 %), a u uzorcima 1, 3 i 4 identifikovan je kovelin (21,3 %, 62,6 % i 33,8 %, respektivno).

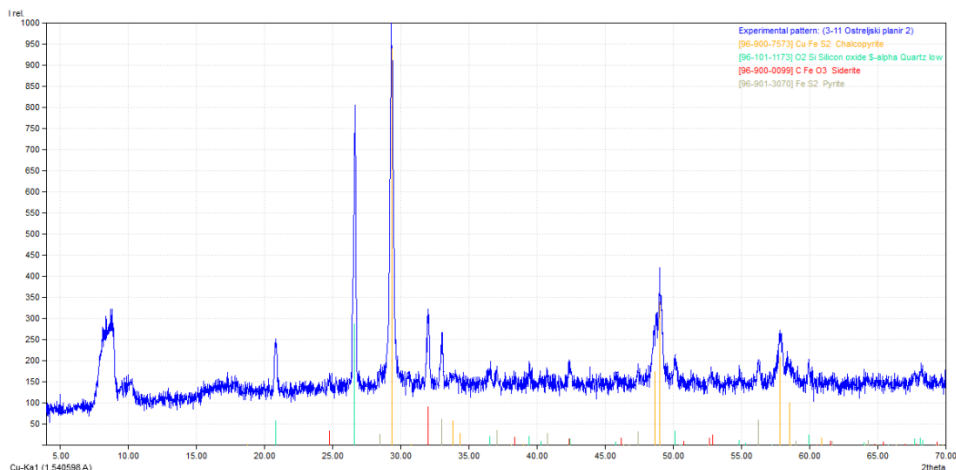
Uzorci 3, 6 i 8 sadrže mineral dikit koji je jedan od minerala glina iz grupe kaolinita. Minerali iz grupe kaolinita široko su rasprostranjeni u stenama zemljine kore, a posebno tamo gde su postojali tokovi kiselih hidrotermalnih rastvora [15]. Minerali glina: kaolinit, dikit, halojzlit, smektit, pirofilit i alunite služe kao indikatori za pH i temperaturne uslove nastanka mineralizacije [16]. Hidrotermalni dikit se najčešće formira in situ procesom alteracije izvornih minerala (uglavnom kalijumovi feldspati i drugi silikati bogati aluminijumom) dejstvom kiselih hidrotermalnih rastvora. Kaolinizacija je široko rasprostranjena u borskom rudnom polju, naročito u površinskim delovima silicijske kape [17].

Duž teretne obilaznice oko Bora tokom kišnog perioda teče bujični potok koji se uliva u jezero kod skretanja za selo Oštrej. Ovaj potok sa sobom nosi erodiran material sa kosina Oštrejskog planira i deponuje ga na ušću u jezero. Od bujičnog nanosa

sačinjen je uzorak 6. U ovom uzorku nije bila prisutna značajna količina bakra (0,061 % Cu). Od minerala identifikovani su samo minerali jalovine: kvarc, albit, dikit i gips.

Uzorak 7 sastavljen je samo od jasno definisanih kristala gipsa (slika 10). Na terenu su uočljivi uzorci sačinjeni samo gipsa, mase i do 1-2 kg.

Uzorci 1, 2 i 5 imaju povišen sadržaj gvožđa (18,77 %, 21,46 % i 17,55 %, respektivno). U uzorcima 1 i 5 gvožđe se nalazi vezano u piritu, dok je u uzorku 2 ukupno gvožđe raspoređeno u piritu, halkopiritu i sideritu. Na difraktogramima koji su dobijeni rendgensko-difrakcionom analizom ovih uzoraka uočava se povišena bazna linija, a to je naročito izraženo kod uzorka 2 koji ima najveći sadržaj gvožđa (Slika 3). Povišenje bazne linije izaziva fluorescentno zračenje koje emituju atomi gvožđa kada apsorbuju Cu-K $\alpha$  rendgensko zračenje emitovano od strane rendgenske cevi sa bakarnom anodom. Fluorescentno zračenje koje u značajnoj meri prekriva difraktovano zračenje može znatno da smanji kvalitet dobijenog difraktograma, onemogućavajući identifikaciju minerala sa relativno niskim sadržajem. Ono može biti eliminisano postavljanjem sekundarnog monohromatora između uzorka i detektora, ili primenom savremenih silicon strip detektora umesto uobičajenog scintilacionog brojača [18].



Slika 3. Povišena bazna linija na difraktogramu uzorka 2



Slika 4. Uzorak 1



Slika 8. Uzorak 5



Slika 5. Uzorak 2



Slika 9. Uzorak 6



Slika 6. Uzorak 3



Slika 10. Uzorak 7



Slika 7. Uzorak 4



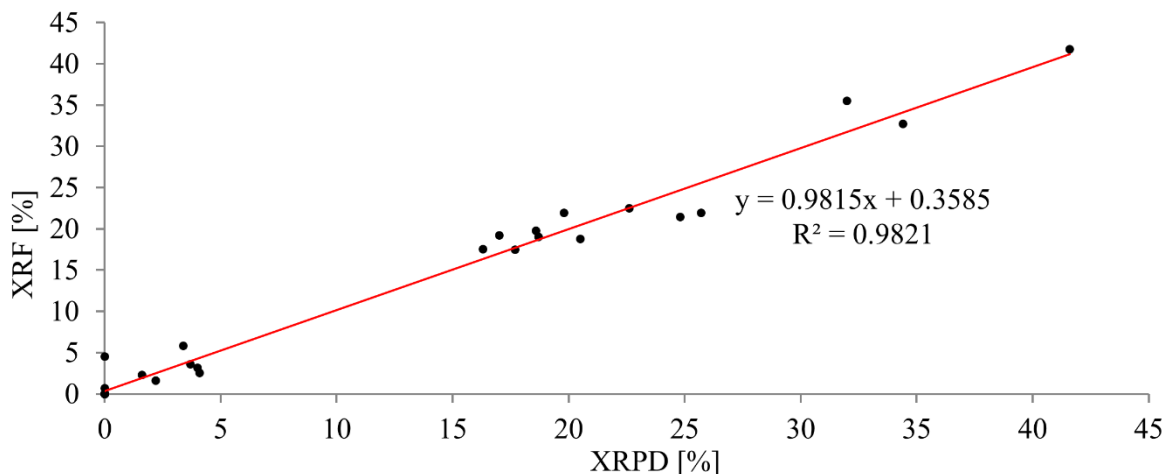
Slika 11. Uzorak 8

Na osnovu procenata minerala određenih semi-kvantitativnom XRD analizom (tabela 1), pomoću programa Microsoft Excel 2007, stehiometrijski su izračunati sadržaji bakra, gvožđa, sumpora i arsena. U tabeli 3 uporedno su prikazani sadržaji elemenata dobijeni XRD i XRF analizom. Na slici 12 grafički je predstavljena korelacija između svih rezultata dobijenih

XRD i XRF analizom. Koeficijent pravca prave je 0,9815, odsečak na y-osi je 0,3585 %, koeficijent korelacije je 0,9821. Na osnovu rezultata u tabeli 3 i koeficijenta korelacije koji je blizak jedinici, zaključuje se da je slaganje rezultata dobijenih XRD i XRF analizom zadovoljavajuće.

Tabela 3. Uporedni prikaz sadržaja elemenata dobijenih XRD i XRF analizom

| oznaka uzorka | metoda | elementi, (%) |       |       |        |
|---------------|--------|---------------|-------|-------|--------|
|               |        | Cu            | Fe    | S     | As     |
| 1             | XRD    | 19,8          | 20,5  | 34,4  | 2,2    |
|               | XRF    | 21,92         | 18,77 | 32,74 | 1,6    |
| 2             | XRD    | 17,0          | 24,8  | 22,6  | 0,0    |
|               | XRF    | 19,2          | 21,46 | 22,5  | 0,005  |
| 3             | XRD    | 41,6          | 4,1   | 25,7  | 0,0    |
|               | XRF    | 41,77         | 2,57  | 21,93 | 0,018  |
| 4             | XRD    | 32,0          | 0,0   | 17,7  | 3,7    |
|               | XRF    | 35,5          | 0,67  | 17,46 | 3,57   |
| 5             | XRD    | 0,0           | 16,3  | 18,7  | 0,0    |
|               | XRF    | 0,033         | 17,55 | 19,03 | <0,002 |
| 6             | XRD    | 0,0           | 0,0   | 1,6   | 0,0    |
|               | XRF    | 0,061         | 4,53  | 2,31  | 0,012  |
| 7             | XRD    | 0,0           | 0,0   | 18,6  | 0,0    |
|               | XRF    | 0,019         | 0,027 | 19,8  | <0,002 |
| 8             | XRD    | 0,0           | 3,4   | 4,0   | 0,0    |
|               | XRF    | 0,017         | 5,83  | 3,18  | <0,002 |



Slika 12. Korelacija između rezultata XRD i XRF analize

## ZAKLJUČAK

Primenom rendgensko difrakcione analize i rendgensko fluorescentne analize određen je hemijski i fazni sastav 8 uzoraka sa odlagališta kopovske raskrivke Oštreljski planir. Utvrđeno je da se procenat bakra u ovim uzorcima kreće u širokom rasponu – od tragova do skoro polovine mase uzorka. U uzorcima 1, 2, 3 i 4 identifikovani su minerali bakra (kovelin, halkopirit i enargit), dok u uzorcima 5, 6, 7 i 8 minerali bakra nisu

detektovani. U uzorcima 1 i 4 identifikovan je enargit, mineral koji u kristalnoj strukturi pored bakra sadrži i arsen i sumpor. Od minerala bakra u uzorcima takođe su identifikovani kovelin i halkopirit. U analiziranim uzorcima osim navedenih minerala bakra, detektovani su i sledeći minerali jalovine: kvarc, albit, dikit, gips, siderit i pirit. Koeficijent korelacije između rezultata XRD i XRF analize je blizak jedinici ( $R^2 = 0,9821$ ), što ukazuje na dobro slaganje rezultata.

## LITERATURA

1. Blowes, D.W.; Ptacek, C.J.; Jambor, J.L.; Weisener, C.G. The geochemistry of acid mine drainage, *Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry*; Elsevier-Pergamon: Oxford, 2004.
2. Koželj, D.I. Epitermalna mineralizacija zlata Borske metalogenetske zone, Institut za Bakar Bor: Bor, 2002.
3. Bogdanović, G.; Trumić, M.; Trumić, M.; Antić, D.V. Upravljanje otpadom iz rudarstva – nastanak i mogućnost prerade. *Reciklaža i održivi razvoj* 2011, 4, 37-43.
4. Stevanović, Z.O.; Antonijević M.M.; Bogdanović, G.D.; Trujić, V.K.; Bugarin, M.M. Influence of the chemical and mineralogical composition on the acidity of an abandoned copper mine in the Bor river valley (eastern Serbia). *Chemistry and Ecology* 2011, 27(5), 401-414.
5. Rajković, R.; Bugarin, M.; Marinković, V. Stability analysis of waste dump “Ostreljski planir” of the open pit “Bor” in a function of water quantity. *Mining engineering* 2013, 3, 49-64.
6. Rieder, M.; Crelling, J.C.; Sustai, O.; Drabek, M.; Weiss, Z.; Klementova, M. Arsenic in iron disulfides in a brown coal from the North Bohemian Basin, Czech Republic. *International Journal of Coal Geology* 2007, 71, 115-121.
7. Brill, R.; Hermann, C.; Peters, C. Studien ueber chemische Bindung mittels Fourieranalyse III. Die Bindung im Quarz. *Naturwissenschaften* 1939, 27, 676-677.
8. Evans, H.T.; Konnert, J.A. Crystal structure refinement of covellite. *American Mineralogist* 1976, 61, 996-1000.
9. Karanović, L.; Cvetković, L.; Poleti, D.; Balić-Zunić, T.; Makovicky, E. Crystal and absolute structure of enargite from Bor (Serbia). *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte* 2002, 6, 241-253.
10. Hall, S.R.; Stewart, J.M. The crystal structure refinement of chalcopyrite, CuFeS<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica, Section B* 1973, 29, 579-585.
11. Graf, D.L. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *American Mineralogist* 1961, 46, 1283-1316.
12. Bailey, S.W. Polymorphism of the kaolin minerals. *American Mineralogist* 1963, 48, 1196-1209.
13. Meneghinello, E.; Alberti, A.; Cruciani, G. Order-disorder process in the tetrahedral sites of albite sample. *American Mineralogist* 1999, 84, 1144-1151.
14. Cole, W.F.; Lancucki, C.J. A refinement of the crystal structure of gypsum CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O. *Acta Crystallographica B* 1974, 30, 921-929.
15. Premović, P.I.; Ciesielczuk, J.; Todorović, B.Ž.; Djordjević, D.M.; Krstić, N.S. Geochemistry of Fe<sup>3+</sup> in the hydrothermal dickite from Jedlina Zdroj (Lower Silesia, Poland). *Journal of Serbian Chemical Society* 2009 74(12) 1477-1489.
16. Inoue, A. *Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments, Origin and Mineralogy of Clays*; Springer: New York, 1995.
17. Janković, S. Types of copper deposits related to volcanic environment in the Bor district, Yugoslavia. *Geologische Rundschau* 1990 79(2) 467-478.
18. Gerndt, E.; Dabrowski, W.; Brugemann, L.; Fink J.; Swientek, K.; Wiacek, P. Application of Si-strip technology to X-ray diffraction instrumentation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 2010, 624, 350-359.