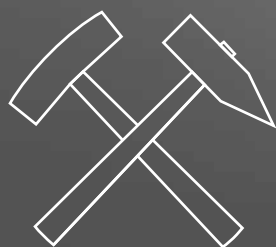




РУДАРСКИ ГЛАСНИК BULLETIN OF MINES

Број 1-2, год. CXIV, 2017.

No 1-2, Vol. CXIV, 2017.



РУДАРСКИ ГЛАСНИК

BULLETIN OF MINES

Главни и одговорни уредник

Академик проф. др Слободан Вујић

Editor in Chief

Academician Prof. Dr. Slobodan Vujić

Издавачи:

РУДАРСКИ ИНСТИТУТ Д.О.О. БЕОГРАД
Београд, Батајнички пут бр. 2; тел. 011 21 99 277
факс 011 26 14 632; www.ribeograd.ac.rs

Publishers:

MINING INSTITUTE BELGRADE
Belgrade, Batajnički put 2, tel: +381 11 21 99 277
fax: +381 11 26 14 632; www.ribeograd.ac.rs

АКАДЕМИЈА ИНЖЕЊЕРСКИХ НАУКА СРБИЈЕ
Одељење рударских, геолошких и системских
наука, 11000 Београд, Краљице Марије 16; тел. 011
33 70 652, www.ains.rs

ACADEMY OF ENGINEERING SCIENCES OF
SERBIA, Division of mining, geology and system
sciences, 11000 Belgrade, Kraljice Marije 16, Serbia,
tel: +381 11 33 70 652, www.ains.rs

За издаваче:

Др Милинко Радосављевић, директор РИ
Проф. др Бранко Ковачевић, председник АИНС

For publishers:

Dr. Milinko Radosavljević, Director of the MI
Prof. Dr. Branko Kovačević, President of the AESS

Штампа:

Colorgrafx, Београд

Press:

Colorgrafx, Belgrade

Тираж:

300 примерака

Circulation:

300 copies

Место и година издања:

Београд, 2017.

Place and year of the issue:

Belgrade, 2017.

YU ISSN 0035-9637

YU ISSN 0035-9637

Адреса:

Редакција Рударског гласника
11000 Београд, Батајнички пут бр. 2
е-пошта: editorial.board@ribeograd.ac.rs

Adress:

Editorial Board of the Bulletin of Mines
11000 Belgrade, Serbia, Batajnički put 2
e-mail: editorial.board@ribeograd.ac.rs

Copyright ©

РУДАРСКИ ИНСТИТУТ БЕОГРАД, 2016.
АКАДЕМИЈА ИНЖЕЊЕРСКИХ НАУКА СРБИЈЕ

Copyright ©

MINING INSTITUTE, BELGRADE, 2016.
ACADEMY OF ENGINEERING SCIENCES OF SERBIA

ПОРЕЂЕЊЕ КРИСТАЛОГРАФСКО-ХЕМИЈСКИХ КАРАКТЕРИСТИКА
 СФАЛЕРИТА ИЗ РУДНОГ ЛЕЖИШТА КИЖЕВАК СА НЕКИМ ДРУГИМ
 РУДНИМ ЛЕЖИШТИМА, ДЕО I: ПРЕЛИМИНАРНО РАЗМАТРАЊЕ
 УСЛОВА ЊИХОВОГ ПОСТАНКА

COMPARISON OF THE CRYSTALLOGRAPHIC-CHEMICAL
 CHARACTERISTICS OF SPHALERITES FROM THE KIŽEVAK ORE
 DEPOSIT WITH SOME OTHER DEPOSITS, PART I: PRELIMINARY
 RECONSIDERATION ABOUT THEIR FORMATION CONDITIONS

DOI: 10.25075/BM.2017.11

Павле Танчић

Геолошки завод Србије

pavletan@gmail.com

Pavle Tančić

Geological Survey of Serbia

pavletan@gmail.com

Сажетак: Кристалографско-хемијске карактеристике сфалерита из рудног лежишта Кижевак су коришћене за поређење са одговарајућим карактеристикама неких других рудних лежишта: Шупља Стијена-Брсково, Леце, Селанац, Трпча, Јањево, Пречица, Црвени Брег и Црнац, као и за прелиминарно разматрање услова њихове генезе. Сви добијени резултати су упоређивани са резултатима који су добијени помоћу других различитих метода. Очигледни су мање или више различити услови постанка за испитиване сфалерите из различитих рудних лежишта, који су у овом раду подељени у три групе: ниско, средње и високо температурни регион. Добијене температуре и притисци помоћу Kullerud-ове (1953) криве и једначине и дијаграма који су приказали Lusk и Ford (1978) веома значајно одступају од резултата добијених помоћу других и различитих метода, тако да се могу сматрати углавном неприхватљивим за одређивање генезе сфалерита. Међутим, сфалерити из различитих рудних лежишта са сличним садржајима FeS компоненте се карактеришу веома различитим димензијама јединичне ћелије (a_0) које би, сходно томе, могле да укажу на различите P и/или t услове постанка. Обзиром на ту чињеницу, сматрамо да би требало испитати неке нове могућности за одређивање њиховог постанка, јер по нашем мишљењу ове димензије јединичне ћелије могу бити веома важне, а да сфалерит може бити истовремено користан и као геотермометар и као геобарометар.

Кључне речи: Кижевак, друга лежишта, сфалерити, кристалографско-хемијске карактеристике, упоређења, прелиминарни услови постанка.

Abstract: Crystallographic-chemical characteristics for sphalerites from the ore deposit Kiževak were used for the comparison with the corresponding characteristics of some other ore deposits: Šuplja Stijena-Brskovo, Lece, Selanac, Trpča, Janjevo, Prečica, Crveni Breg and Crnac, and also for the preliminary reconsideration about the conditions of their genesis. All of the obtained results were compared with the results which were obtained by other various methods. There are obvious more or less different formation conditions for the studied sphalerites from the various ore deposits, which are in this paper separated into three groups: low, middle and high temperature region. Obtained temperatures and pressures by Kullerud's (1953) curve and equation and diagram which were presented by Lusk and Ford (1978) very significantly deviated from the results which were obtained by other and different

methods, and therefore they could be considered as mostly unacceptable for determination of the sphalerite genesis. However, sphalerites from the different ore deposits with similar contents of the FeS component are characterized with different unit cell dimensions (a_0) which could, accordingly, indicate to the different P and/or t formation conditions. Regarding that fact, we consider that it should be studied some new possibilities for the determination of their formation, because by our opinion these unit cell dimensions could be very important, and that sphalerite could be useful simultaneously as a geothermometer and as a geobarometer.

Keywords: Kiževak, other deposits, sphalerites, crystallographic-chemical characteristics, comparisons, preliminary formation conditions.

УВОД

Значај сулфидних минерала у рудама је дуго био, и наставља и даље да буде, главни разлог интересовања минералога и геохемичара за ове материјале. Одређивање фундаменталне хемије сулфида представља кључ за разумевање њихових услова постанка и, сходно томе, геолошких процеса под којим су одређена рудна лежишта настала. Ово нам може, за узврат, пружити информације у вези стратегија које се могу користити при истраживању таквих лежишта и њихову накнадну експлоатацију. У том контексту, веома је важно познавање структура, стабилности, фазних односа и трансформација, заједно са релевантним термодинамичким и кинетичким подацима (Vaughan, 2006).

Мрки и жути варијетети сфалерита са различитих хоризоната од 670, 690 и 710 m полиметалличног Pb-Zn рудног лежишта Кижевак, су претходно проучавани рендгенском, хемијском и спектрохемијском методом (Танчић, 2004; Танчић и Судар, 2004 и 2005). Израчунате су димензије јединичних ћелија за које је потврђено да расту са порастом Fe, FeS и $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ садржаја, као и да опадају са порастом Cu садржаја. Састави сфалерита и њихових димензија јединичних ћелија су више или мање различити на различитим дубинама, а такође се разликују за мрке и жуте варијетете. Ове разлике се такође манифестују у међусобно различитим нагибима линија које представљају зависност димензија јединичних ћелија у односу на састав сфалерита из различитих хоризоната, а такође и код сфалерита различитих боја. Том приликом је претпостављено да ови међусобно различити нагиби указују на различите хемијске саставе (од којих је најзначајнији садржај Fe), али такође вероватно и на различите услове постанка сфалерита, и сходно томе на различите услове постанка индивидуалних хоризоната и варијетета овог рудног лежишта. Садржаји $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ највероватније нису од користи за објективне закључке у кристалографском смислу, због тога што показују значајно ниже „крајње“ димензије јединичних ћелија

INTRODUCTION

The importance of sulfide minerals in ores has long been, and continues to be, a major reason for the interest of mineralogists and geochemists in these materials. Determining the fundamental chemistry of sulfides is a key for understanding their formation conditions and, hence, the geological processes by which certain ore deposits have formed. This, in turn, may inform the strategies used in exploration for such deposits and their subsequent exploitation. In this context, knowledge of structures, stabilities, phase relations and transformations, together with the relevant thermodynamic and kinetic data, is critical (Vaughan, 2006).

Brown and yellow varieties of sphalerites from the different horizons at 670, 690 and 710 m of the poly-metallic Pb-Zn ore deposit Kiževak, were previously studied with the X-ray, chemical and spectral-chemical method (Tančić, 2004; Tančić and Sudar, 2004 and 2005). There were calculated unit cell dimensions for which it was confirmed that increase with the increasing of the Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ contents, and that they decrease with the increasing of the Cu content, as well. Sphalerite compositions and their unit cell dimensions are more or less different at different depths, and they are also different for the brown and yellow varieties. These differences are also manifested at mutually different slopes of the lines which are representing the dependence of the unit cell dimensions by sphalerite compositions from the different horizons, and also for sphalerites of the different color. At that occasion it was presumed that these mutually different slopes indicate to the different chemical compositions (from which is of the most significance the Fe content), but also probably to the different formation conditions of sphalerites, and accordingly to the different formation conditions of the individual horizons and varieties of this ore deposit. Contents of the $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ most probably are not useful for the objective conclusions at the crystallographic sense, because they show considerable lower “ending” unit cell dimensions than Fe and FeS contents, which are showing

у односу на Fe и FeS садржаје, а који показују исте. Израчунате димензије јединичних ћелија из рендгенских проучавања су значајно веће у односу на оне које су израчунате помоћу једначина из литературних података, док се та разлика смањује са повећањем Fe, FeS и $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ садржаја.

Ови претходно добијени кристалографско-хемијски резултати рудног лежишта Кижевак (Танчић, 2004; Танчић и Судар, 2004 и 2005) су коришћени у овом проучавању ради поређења са кристалографско-хемијским резултатима неких других рудних лежишта из следећих локалитета: Шупља Стијена-Брсково (Јанковић и Јанковић-Милосављевић, 1955); Леце, Селанац, Трпача, Јањево, Пречица и Црвени Брег (Крстановић и Крстановић, 1962); и Црнац (Николић и др., 1978).

Добијени резултати су такође коришћени за прелиминарно разматрање у вези генезе ових сфалерита и рудних лежишта, упркос бројним и значајно великим неслагањима, па чак и неким контрадикторним резултатима који се манифестују у погледу међусобних односа кристалографских података и хемијских састава; у погледу питања о формирању сфалерита; затим да ли би сфалерит могао да буде користан као геотермометар, као геобарометар, итд.; а што све представља ствар неких дебата до данас (Toulmin и др., 1991; Vaughan, 2006).

Главни разлог за оваква проучавања је да постоји озбиљан недостатак термодинамичких података за минерале и рудна лежишта у Србији (видети на пример: Јанковић (1990) и цитиране референце унутар). Због тога, у ове сврхе су коришћене све доступне једначине и дијаграми од када је Kullerud (1953) утврдио да чврсти раствор FeS у ZnS расте са температуром и истовремено изазива пораст димензија јединичних ћелија a_0 , и то без обзира да ли су оне до данас квалификоване као „занемарене, неприкладне, нереалне, итд.“ или нису.

Најзад, поново су разматрана запажања добијена од стране Танчић и Судар (2005) о утицају $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ садржаја у смислу добијања објективнијих закључака (са евентуалним ревизијама и корекцијама) у кристалографском смислу, као и њихов утицај на одређивање температура и притисака у поређењу са Fe и FeS садржајима.

the same. Calculated unit cell dimensions from the X-ray studies are considerable bigger related to that which are calculated from the equations from the literature data, while that difference decrease with increasing of the Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ contents.

These previously obtained crystallographic-chemical results of the ore deposit Kiževak (Tančić, 2004; Tančić and Sudar, 2004 and 2005) were used in this part of the study for comparison with the crystallographic-chemical results of some other ore deposits from following localities: Šuplja Stijena-Brskovo (Janković and Janković-Milosavljević, 1955); Lece, Selanac, Trpča, Janjevo, Prečica and Crveni Breg (Krstanović and Krstanović, 1962); and Crnac (Nikolić et al., 1978).

Obtained results were also used for the preliminary reconsideration about genesis of these sphalerites and ore deposits, despite to the numerous and considerable large disagreements, and even to the some contradictory results which are manifested in the view of the mutually relations of the crystallographic data and chemical compositions; in the view of the questions about sphalerite formation; then if sphalerite could be useful as geothermometer, as geobarometer, etc.; and which is the matter of some debate up to date (Toulmin et al., 1991; Vaughan, 2006).

The main reason for this explorations is that there is a serious lack of the thermodynamic data about minerals and ore deposits in Serbia (see for example: Janković (1990) and references within). Because of that, for this purpose there were used all of the available equations and diagrams since Kullerud (1953) established that solid solution of FeS in ZnS increases with temperature and simultaneously causes increasing of the unit cell dimensions a_0 , regardless if they are up to date qualified as “disregarded, unsuitable, unreal, etc.”, or not.

Finally, it was again reconsidered the observations by Tančić and Sudar (2005) of the influence of the $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ contents for the more objective conclusions (with eventually revision and corrections) at the crystallographic sense, and to its influence to the determination of temperatures and pressures in comparison with the Fe and FeS contents.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

1. Поређење кристалографско-хемијских резултата из Кижевака са неким другим рудним лежиштима и прелиминарно одређивање температура и притисака постанка

У односу на кристалографско-хемијска проучавања сфалерита у Србији и Црној Гори, пронађено је само неколико података који су углавном старијег датума: Јанковић и Јанковић-Милосављевић (1955) који су проучавали сфалерите из рудног лежишта Шупља Стијена-Брсково; Крстановић и Крстановић (1962) који су проучавали сфалерите из различитих рудних лежишта: Леце, Селанац, Трепча, Јањево, Пречица и Црвени Брег; и Николић и др. (1978) који су проучавали један фракционисани сфалерит из рудног лежишта Црнац. Ови резултати су коришћени за поређење са рудним лежиштем Кижевак (Танчић, 2004; Танчић и Судар, 2004 и 2005).

За прелиминарно одређивање температуре постанка коришћени су:

1. FeS садржаји (у mol. %) за дијаграм који је представио Kullerud (1953)- t_1 ,
2. $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ садржаји (у mol. %) за дијаграм који је представио Kullerud (1953)- t_2 ,
3. Cu садржаји (у wt. %) за једначину и дијаграм који су представили Wiggins и Craig (1980)- t_3 ,
4. Cd садржаји (у ppm) између сфалерита и галенита за једначину и дијаграм који су представили Bethke и Barton (1971)- t_4 , и
5. Mn садржаји (у ppm) између сфалерита и галенита за једначину и дијаграм који су представили Bethke и Barton (1971)- t_5 .

За одређивање притиска постанка коришћени су једначина и дијаграм који су представили Lusk и Ford (1978)-P.

Карактеристике сфалерита из рудног лежишта Шупља Стијена-Брсково (Јанковић и Јанковић-Милосављевић, 1955) су приказане у Табели 1; из рудних лежишта Леце, Селанац, Трепча, Јањево, Пречица и Црвени Брег (Крстановић и Крстановић, 1962) у Табели 2; из рудног лежишта Црнац (Николић и др., 1978) у табели 3; и из рудног лежишта Кижевак (Танчић, 2004; Танчић и Судар, 2004 и 2005) у табели 4.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Comparison of the crystallographic-chemical results from Kiževak with some other ore deposits and preliminary determinations of the temperatures and pressures of formation

Relative to the crystallographic-chemical researches of the sphalerites in Serbia and Montenegro, there were found only a few data which are mostly of the older date: Janković and Janković-Milosavljević (1955) who studied sphalerites from the Šuplja Stijena-Brskovo ore deposit; Krstanović and Krstanović (1962) who studied sphalerites from the various ore deposits: Lece, Selanac, Trepča, Janjevo, Prečica and Crveni Breg; and Nikolić et al. (1978) who studied one fractioned sphalerite from the Crnac ore deposit. These results were used for comparison with the ore deposit Kiževak (Tančić, 2004; Tančić and Sudar, 2004 and 2005).

For the preliminary determination of the temperature of formation there were used:

1. FeS contents (in mol. %) for the diagram which was presented by Kullerud (1953)- t_1 ,
2. $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ contents (in mol. %) for the diagram which was presented by Kullerud (1953)- t_2 ,
3. Cu contents (in wt. %) for the equation and diagram which was presented by Wiggins and Craig (1980)- t_3 ,
4. Cd contents (in ppm) between sphalerite and galena for the equation and diagram which was presented by Bethke and Barton (1971)- t_4 , and
5. Mn contents (in ppm) between sphalerite and galena for the equation and diagram which was presented by Bethke and Barton (1971)- t_5 .

For the determination of the pressure of formation there were used the equation and diagram which were presented by Lusk and Ford (1978)-P.

Characteristics of the sphalerites from the Šuplja Stijena-Brskovo ore deposit (Janković and Janković-Milosavljević, 1955) are presented at Table 1; from the Lece, Selanac, Trepča, Janjevo, Prečica and Crveni Breg ore deposits (Krstanović and Krstanović, 1962) at table 2; from the Crnac ore deposit (Nikolić et al., 1978) at Table 3; and from Kiževak ore deposit (Tančić, 2004; Tančić and Sudar, 2004 and 2005) at table 4.

Табела / Table 1, Карактеристике сфалерита из Шупље Стијене-Брскова /
 Characteristics of the sphalerites from Šuplja Stijena-Brskovo

	Зеленкасти / greenish	Жути / yellow	Мрки / brown	Тамни / dark
a_0	5,408(1)*	5,409(1)*	5,409(1)*	5,414(1)*
Fe (wt. %)	1,85	3,26	3,45	6,20
FeS (mol. %)	3,40	5,09	5,38	11,93
t_1 (°C) ¹	110,00	160	170	330
P_1 (kbar) ¹	20,07	17,29	16,84	7,88
FeS (mol. %) ¹	2,91	5,13	5,43	9,76
t_{1a} (°C) ¹	100,00	160	170	280
P_{1a} (kbar) ¹	20,90	17,23	16,76	10,55

Тумач / Legend: ¹ - овај рад/this paper, * - претпостављена процењена стандардна девијација у овом раду/presumed estimated standard deviation in this paper

Јанковић и Јанковић-Милосављевић (1955) су закључили да је FeS садржај у рудном лежишту Шупља Стијена у опсегу од 2,2 до 6,8 mol. %, а да су одговарајуће температуре при нормалном притиску од 100 до 220 °C. Ове температуре су додатно кориговане услед утицаја притиска од 1000 до 2000 atm (што је \cong 1-2 kbar-а, примедба П.Т.) на од 130 до 250 °C. Садржај FeS у рудном лежишту Брсково је 3,9 mol. %, што одговара температури од 130 °C. Такође, они су закључили да је пораст Fe садржаја утицао на пораст димензије јединичне ћелије a_0 , и да постоји квалитативна сагласност, али са неким квантитативним неслагањем са Kullerud-овом (1953) кривом.

У овом раду додатно су кориговани FeS садржаји (Јанковић и Јанковић-Милосављевић, 1955) у FeS¹ садржаје на основу Fe садржаја. Температуре (t_1) и притисци (P_1) су израчунати на основу FeS садржаја, док су температуре (t_{1a}) и притисци (P_{1a}) израчунати на основу FeS¹ садржаја. Такође, зато што процењене стандардне девијације за јединичну ћелију нису публиковане, оне су претпостављене на њихове приближне реалне вредности* табела 1, ред 2.

Janković and Janković-Milosavljević (1955) concluded that the FeS content at the Šuplja Stijena ore deposit is in the range from 2.2 to 6.8 mol. %, and corresponding temperature for the normal pressure is from 100 to 220 °C. Those temperatures were additionally corrected for the pressure influence of 1000 to 2000 atm (which is \cong to 1-2 kbar, remark by P.T.) from 130 to 250 °C. The FeS content at the Brskovo ore deposit is 3.9 mol. %, which corresponds to temperature of 130 °C. Also, they concluded that increasing of the Fe content influenced to the increase of the unit cell parameter a_0 , and that there is qualitative agreement, but with some quantitative disagreement with the Kullerud's (1953) curve.

In this paper there were additionally corrected the FeS contents (Janković and Janković-Milosavljević, 1955) into the FeS¹ contents according to the Fe contents. Temperature (t_1) and pressure (P_1) were calculated at basis of the FeS contents, while the temperature (t_{1a}) and pressure (P_{1a}) were calculated at basis of the FeS¹ contents. Also, because the estimated standard deviations for the unit cell were not published, they were presumed to their approximate real values* table 1, row 2.

Табела / Table 2, Карактеристике сфалерита из Леца, Селанца, Трпче, Јањева, Пречица и Црвеног Брега / Characteristics of the sphalerites from Lece, Selanac, Trpča, Janjevo, Prečica and Crveni Breg

	Леце I Lece I	Леце II Lece II	Селанец Selanac	Трпча Trpča	Јањево Janjevo	Пречица Prečica	Црвени Брег Crveni Breg
a_0	5,4050(1)	5,4099(1)	5,4182(1)	5,4214(1)	5,4223(1)	5,4225(1)	5,4239(1)
Fe (wt. %)	0,56	3,51	9,86	11,90	11,96	12,61	14,35
FeS (mol. %) ¹	0,88	5,53	15,52	18,73	18,83	19,85	22,59
t_1 (°C)	<100,00	140,00	460,00	550,00	560,00	590,00	620,00
t_{1a} (°C) ¹	29,00	170,00	410,00	485,00	485,00	510,00	560,00
P (kbar) ¹	24,53	16,60	4,09	1,38	1,30	0,58	-1,04

Тумач / Legend: ¹ - овај рад/this paper

Крстановић и Крстановић (1962) указују на слагање са резултатима за a_0 из рудног лежишта Шупља Стијена-Брсково (Јанковић и Јанковић-Милосављевић, 1955) и за податке дате од стране Swanson и Fuyat (1953) и Копп и Керр (1958), али и на неслагање са резултатима Skinner и др. (1959) и Skinner (1961). Добијене температуре нису кориговане на утицај притиска, и услед тога претпостављене су као минималне.

У овом раду додатно су израчунати FeS^I садржаји у складу са Fe садржајима, и кориговане су температуре- t_1 (Крстановић и Крстановић, 1962) на температуре- t_{1a} у складу са Kullerud-овом (1953) кривом. Притисци су израчунати на основу FeS^I садржаја.

Krstanović and Krstanović (1962) indicate to an agreement with the results of a_0 from the Šuplja Stijena-Brskovo ore deposit (Janković and Janković-Milosavljević, 1955) and data by Swanson and Fuyat (1953) and Kopp and Kerr (1958), but to the disagreement with the results by Skinner et al. (1959) and Skinner (1961). Obtained temperatures were not corrected for the pressure influence, and therefore they were assumed as minimal.

In present paper there were additionally calculated the FeS^I contents according to the Fe contents, and corrected the temperature- t_1 (Krstanović and Krstanović, 1962) to the temperature- t_{1a} according to the Kullerud's (1953) curve. Pressure was calculated at basis of the FeS^I contents.

Табела / Table 3, Карактеристике фракционисаног сфалерита из Црница /
 Characteristics of the fractioned sphalerite from Crnac

	Жути/ yellow	Жути/ yellow	Жути/ yellow	Жути/ yellow	Жути/ yellow	Жути/ yellow	Жути yellow
a_0	5,4119(5)	5,4123(5)	5,4124(5)	5,4133(5)	5,4126(5)	5,415(1)	5,418(1)
Fe (wt. %)	0,79	1,38	1,36	1,67	2,15	3,67	5,89
FeS (mol. %) ¹	1,24	2,17	2,14	2,63	3,38	5,78	9,27
t_1 (°C) ¹	41,00	71,00	71,00	85,00	110,00	180,00	270,00
P_1 (kbar) ¹	23,87	22,20	22,25	21,39	20,10	16,21	11,19
$\Sigma(Fe,Mn,Cd)S$ (mol. %) [*]	6,62	8,49	9,86	10,04	10,40	12,53	17,67
t_2 (°C)	220,00	280,00	310,00	330,00	330,00	400,00	500,00
t_{2a} (°C) ¹	205,00	250,00	285,00	290,00	300,00	345,00	460,00
P_2 (kbar) ¹	14,94	12,25	10,42	10,19	9,73	7,19	2,20
Cu (wt. %)	0,0045	/	0,0040	0,0038	0,0035	0,0200	0,0200
t_3 (°C) ¹	113,00	/	108,00	106,00	103,00	186,00	186,00

Тумач / Legend: ¹ - овај рад / this paper, ^{*} - прорачунавање молекулских (FeS , MnS и CdS) садржаја је извршено поступком који су сугерисали Копп и Керр (1958), односно да 1 mol. % CdS = 3,6 mol. % MnS = 11,5 mol. % FeS / calculation of the molecule (FeS , MnS and CdS) contents was done by the procedure which was suggested by Kopp and Kerr (1958), respectively that 1 mol. % CdS = 3.6 mol. % MnS = 11.5 mol. % FeS

Николић и др. (1978) су закључили да је сфалерит кристалисао у две фазе: високо-температурна фаза са 27% учешћа са температуром настанка од 500 до 330 °C, и ниско-температурна фаза са 73% учешћа са температуром настанка од 330 до 220 °C. Одређене су две доминантне фракције: прва са $\Sigma(Fe,Mn,Cd)S$ садржајем од 6,62 mol. % (са 64,5% учешћа) и са температуром настанка од 220 °C, и друга са $\Sigma(Fe,Mn,Cd)S$ садржајем од 10,04 mol. % (са 16,5% учешћа) и са температуром настанка од 330 °C. Такође, они су указали на релативно добро слагање промене a_0 са хемијским саставом са резултатима Skinner и др. (1959).

У овом раду додатно су израчунати FeS^I садржаји у складу са Fe садржајима, и на основу тога

Nikolić et al. (1978) concluded that sphalerite crystallized into two phases: high-temperature phase of 27% content with formation temperature from 500 to 330 °C, and low-temperature phase of 73% content with formation temperature from 330 to 220 °C. There were obtained two dominant fractions: one with the $\Sigma(Fe,Mn,Cd)S$ content of 6.62 mol. % (with 64.5% content) and with formation temperature of 220 °C, and second with the $\Sigma(Fe,Mn,Cd)S$ content of 10.04 mol. % (with 16.5% content) and with formation temperature of 330 °C. Also, they indicate to a relatively good agreement of the variation of a_0 with the chemical composition with the results by Skinner et al. (1959).

In present paper there were additionally calculated the FeS^I contents according to the Fe contents, and

су израчунате температуре- t_1 и притисци- P_1 . На основу $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ садржаја (Николић и др., 1978) кориговане су температуре- t_2 на температуре- t_{2a} у складу са Kullerud-овом (1953) кривом и израчунати су притисци- P_2 . Такође, садржаји Cu (Николић и др., 1978) су коришћени за израчунавање температуре- t_3 .

У табели 4 температуре t_4 и t_5 су кориговане услед израчунаог притиска из једначине које су презентовали Lusk и Ford (1978) на температуре t_{4a} и t_{5a} , а у складу са једначинама које су дали Bethke и Barton (1971). Овде би требало напоменути да је такође било могуће коришћење једначина датих од стране Hall и др. (1971), које су у суштини исте и које би се могле користити за ниже температуре.

at that basis there were calculated the temperature- t_1 and pressure- P_1 . At basis of the $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ contents (Nikolić et al., 1978) there were corrected the temperature- t_2 to the temperature- t_{2a} according to the Kullerud's (1953) curve and calculated the pressure- P_2 . Also, the contents of Cu (Nikolić et al., 1978) were used for the calculation of the temperature- t_3 .

At table 4 temperatures t_4 and t_5 were corrected for the calculated pressures from the equation presented by Lusk and Ford (1978) to the temperatures t_{4a} and t_{5a} , according to the equations presented by Bethke and Barton (1971). Here should be mentioned that it could be also used the equations given by Hall et al. (1971), which are essentially the same and which could be used for the lower temperatures.

Табела / Table 4, Карактеристике сфалерита из Кижевака / Characteristics of the sphalerites from Kiževak

	15.635 жути/ yellow	15.633 жути/ yellow	15.623 жути/ yellow	15.611 мрко- жути/ brownish -yellow	15.634 мрки/ brown	15.629 мрки/ brown	15.604 мрки/ brown	15.611 мрко- црвени/ brownish -red	15.640 мрко- црни ¹ / brownish -black ¹
хоризонт horizon(m)	710	710	690	670	710	710	690	670	690
a_0	5,4184(6)	5,4185(5)	5,4186(4)	5,4186(6)	5,4187(5)	5,4190(5)	5,4189(4)	5,4195(6)	/
Fe (wt. %)	0,82	1,06	1,35	1,41	2,88	4,06	5,19	7,80	10,96
FeS (mol. %)	1,29	1,67	2,12	2,22	4,53	6,39	8,17	12,28	17,25
$t_1(^{\circ}\text{C})^1$	41,00	53,00	68,00	71,00	145,00	195,00	240,00	340,00	450,00
$P_1(\text{kbar})^1$	23,78	23,09	22,28	22,11	18,19	15,28	12,70	7,47	2,55
$\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ (mol. %) ²	4,77	5,03	6,06	6,10	8,17	9,75	11,16	16,05	21,42
$t_2(^{\circ}\text{C})^1$	150,00	160,00	185,00	190,00	240,00	280,00	315,00	425,00	540,00
$P_2(\text{kbar})^1$	17,81	17,39	15,78	15,72	12,70	10,56	8,79	3,60	-0,42
Cu (wt. %)	0,0070	0,0316	0,0170	0,0300	0,1200	0,0320	0,2000	0,0316	0,3160
$t_3(^{\circ}\text{C})^1$	132,00	214,00	176,00	210,00	320,00	215,00	374,00	214,00	432,00
$\text{Cd}_{\text{sph}}/\text{Cd}_{\text{galena}}$ (ppm) ¹	2200/40	2100/18	2500/47	/	2100/72	2100/48	/	2100/48	/
$\text{Mn}_{\text{sph}}/\text{Mn}_{\text{galena}}$ (ppm) ¹	500/30	500/6	500/36	/	1100/18	500/35	/	1300/30	/
K_{Cd}^1	55,00	116,67	53,19	/	29,17	43,75	/	43,75	/
$t_4(^{\circ}\text{C})^1$	464,00	388,00	468,00	/	544,00	491,00	/	491,00	/
$t_{4a} (^{\circ}\text{C})^{1,2}$	242,00	194,00	259,00	/	355,00	343,00	/	419,00	/
K_{Mn}^1	16,67	83,33	13,89	/	61,11	14,29	/	43,33	/
$t_5(^{\circ}\text{C})^1$	871,00	457,00	950,00	/	512,00	937,00	/	583,00	/
$t_{5a} (^{\circ}\text{C})^{1,2}$	368,00	145,00	446,00	/	248,00	595,00	/	465,00	/

Тумач / Legend: ¹ - овај рад / this paper, ² - прорачунавање молекулских (FeS, MnS и CdS) садржаја је извршено поступком који су сугерисали Kopp и Kerr (1958), односно да 1 mol. % CdS = 3,6 mol. % MnS = 11,5 mol. % FeS/calculation of the molecule (FeS, MnS and CdS) contents was done by the procedure which was suggested by Kopp and Kerr (1958), respectively that 1 mol. % CdS = 3.6 mol. % MnS = 11.5 mol. % FeS, ²-температуре t_4 и t_5 су кориговане услед притиска на температуре t_{4a} и t_{5a} /temperatures t_4 and t_5 were corrected by the pressure to the temperatures t_{4a} and t_{5a}

Нажалост, услед недостатка одговарајућих неопходних података није било могуће израчунати следеће температуре:

- од t_2 до t_5 за сфалерите из рудних лежишта Шупља Стијена-Брсково, Леце, Селанац, Трепча, Јањево, Пречица и Црвени Брег,
- за t_3 за једну фракцију узорка сфалерита из рудног лежишта Црнац, и
- за t_4 и t_5 за све узорке сфалерита из рудног лежишта Црнац и за три узорка сфалерита из рудног лежишта Кижевак.

У овом раду такође је проучаван мрко-црни узорак сфалерита (15.640, са хоризонта од 690 m) који има највећи Fe садржај од свих сфалерита који су пронађени и проучавани из рудног лежишта Кижевак (Судар, 2001 и 2003).

Као што се може видети из табела 1-4, резултати одређиваних температура и притисака за сва проучавана рудна лежишта добијених из различитих једначина и дијаграма, су више или мање различити.

Овде би такође требало напоменути да су резултати температура добијених у овом раду у некој неслагласности са резултатима који су добили други аутори табеле 1-3, а које би се делимично могле објаснити или погрешним FeS израчунавањима из Fe садржаја (овај рад vs. Јанковић и Јанковић-Милосављевић, 1955), или делимично измештеном проценом температуре из Kullerud-ове (1953) криве (овај рад vs. Крстановић и Крстановић, 1962; и Николић и др., 1978).

Резултати промене димензије јединичне ћелије (a_0) са Fe и FeS садржајима за рудна лежишта која имају више од једног узорка сфалерита (т.ј. за рудна лежишта Шупља Стијена-Брсково, Црнац и Кижевак) су коришћена за израду слике 1.

Са слике 1 може се видети да a_0 расте са порастом Fe и FeS садржаја, и да опада са порастом Cu садржаја. Састави сфалерита и њихових димензија јединичних ћелија су очигледно различити за различита рудна лежишта. Ове разлике се такође манифестују међусобно различитим нагибима линија које представљају промене димензија јединичних ћелија са саставима сфалерита. Ови међусобно различити нагиби указују на различите хемијске саставе (од којих је од највећег значаја Fe садржај), али такође највероватније и на различите P-t услове настанка рудних лежишта Шупља Стијена-Брсково, Црнац и Кижевак, а што је у сагласности са претходним проучавањима (Танчић и Судар, 2005). Такође, ове разлике опадају са порастом Fe и FeS садржаја.

Unfortunately, because of the lack of the corresponding necessary data there was impossible to calculate following temperatures:

- from t_2 to t_5 for the sphalerites from the ore deposits Šuplja Stijena-Brskovo, Lece, Selanac, Trepča, Janjevo, Prečica and Crveni Breg,
- for t_3 for one fraction of the sphalerite specimen from the ore deposit Crnac, and
- for t_4 and t_5 for all of the sphalerite specimens from the ore deposit Crnac and for three sphalerite specimens for the ore deposit Kiževak.

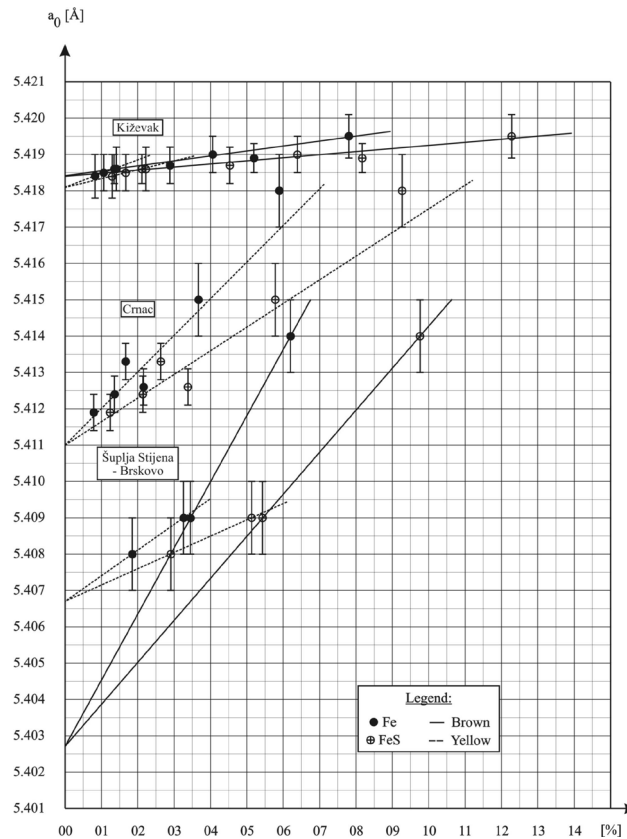
In this paper it was also studied the brownish-black sphalerite specimen (15.640, from the horizon at 690 m) which has the biggest Fe content of all of the sphalerites which were found and studied at the Kiževak ore deposit (Sudar, 2001 and 2003).

As it could be seen from the tables 1-4, the results of the determined temperatures and pressures for all of the studied ore deposits which were obtained with various equations and diagrams, are more or less different.

Here it should be also mentioned that results of temperatures obtained in this paper are in some disagreement with the results obtained by other authors tables 1-3, which could be partially explained either by wrong FeS calculation from the Fe content (this paper vs. Janković and Janković-Milosavljević, 1955), or either by something shifted temperature estimation from the Kullerud's (1953) curve (this paper vs. Krstanović and Krstanović, 1962; and Nikolić et al., 1978).

Results of the variations of the unit cell dimension (a_0) by the Fe and FeS contents for the ore deposits which has more than one sphalerite specimens (i.e. for ore deposits Šuplja Stijena-Brskovo, Crnac and Kiževak) were used for the construction of figure 1.

From figure 1 it can be seen that a_0 increases with increasing of the Fe and FeS contents, and that decreases with increasing of the Cu content. Sphalerite compositions and their unit cell dimensions are obviously different for the various ore deposits. These differences are also manifested with mutually different slopes of the lines which are representing the variation of the unit cell dimensions by sphalerite compositions. These mutually different slopes indicate to the different chemical compositions (from which is of the most significance the Fe content), but also most probably to the different P-t formation conditions of the Šuplja Stijena-Brskovo, Crnac and Kiževak ore deposits, which is in agreement with the previously studies (Tančić and Sudar, 2005). Also, these differences decrease with increasing of the Fe and FeS contents.



Слика / Figure 1, Промена димензије јединичне ћелије (a_0) са Fe и FeS садржајима за лежишта Шупља Стијена-Брсково, Црнац и Кижевак / Variation of the unit cell dimension (a_0) by the Fe and FeS contents for the ore deposits Šuplja Stijena-Brskovo, Crnac and Kiževak.

Међутим, и што је још од веће важности, различите димензије јединичних ћелија код узорка са приближно сличним Fe и FeS садржајима аргументовано указују на различите услове настанка (P и/или t). Сходно томе, наше мишљење је да димензије јединичних ћелија могу бити веома важне и да Kullerud-ова (1953) крива и једначина и дијаграм које су презентовали Lusk и Ford (1978) не могу бити прихватљиви за одређивање температура и притисака у оваквим случајевима, због тога што дају сличне и нетачне вредности, и да би услед тога требало пронаћи неко ново решење(а). Надаље, овде не постоји неслагање са запажањем Barton-а и Toulmin-а (1966) да су димензије јединичне ћелије од мале користи за одређивање састава природних сфалерита, и због тога, наше мишљење је да оне могу бити врло корисне за P-t одредбу.

2. Уочене разлике између природних узорка и лабораторијско-теоријских истраживања

Промене димензије јединичне ћелије (a_0) са Fe и FeS садржајима које су представљене на слици 1 се пресецају на левој страни дијаграма. Како би се установило где би се ове промене могле пре-

But, and what is more important, different unit cell dimensions of specimens which have approximate similar Fe and FeS contents strongly indicate to the different formation conditions (P and/or t). Accordingly, our opinion is that the unit cell dimensions could be very important and that Kullerud's (1953) curve and equation and diagram which were presented by Lusk and Ford (1978) couldn't be accepted for the temperature and pressure determination in such cases, because they gave similar and incorrect values, and therefore there should be found some new solution(s). Furthermore, there is no disagreement with Barton and Toulmin's (1966) observation that the unit cell dimensions are of little benefit for determination of the natural sphalerite composition, and because of that, our opinion is that they could be very useful for the P-t determination.

2. Observed differences between the natural samples and the laboratory-theoretical studies

Variations of the unit cell dimension (a_0) by the Fe and FeS contents which were presented at the figure 1 have intersections at the left side of the diagram. In purpose to establish where those variations could

сецати на десној и горњој страни овог дијаграма, слика 1 је допуњена са:

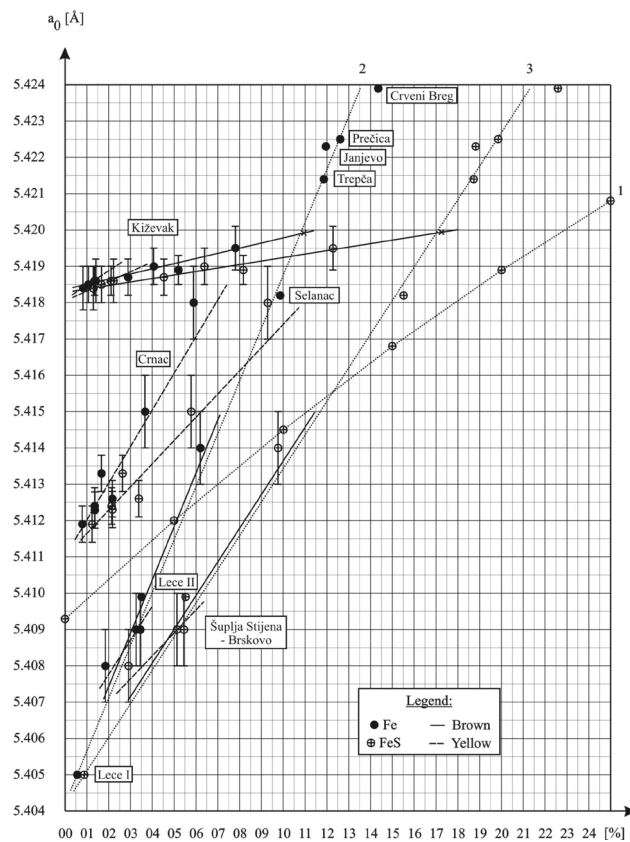
- а. резултатима промене Fe са a_0 (Крстановићи Крстановић, 1962);
- б. променом FeS са a_0 (овај рад) код природних узорака из рудних лежишта Леце, Селанац, Тречча, Јањево, Пречица и Црвени Брег; и
- в. са лабораторијско-теоријском променом a_0 са FeS садржајима (Barton и Toulmin, 1966).

На такав начин, конструисана је слика 2 која много јасније приказује односе између сфалерита из различитих рудних лежишта, као и разлике између њихових услова настанка.

intersect at the right and upper side of this diagram, figure 1 is supplemented with:

- a. the results of the Fe variation by a_0 (Krstanović and Krstanović, 1962);
- b. the FeS variation by a_0 (this paper) for the natural samples from the ore deposits Lece, Selanac, Trepča, Janjevo, Prečica and Crveni Breg; and
- c. with the laboratory-theoretical variation of a_0 by the FeS contents (Barton and Toulmin, 1966).

At such manner, it was constructed figure 2 which more clearly represents the relations between the sphalerites from the various ore deposits, and differences between their formation conditions, as well.



Слика / Figure 2, Промене димензије јединичне ћелије (a_0) са Fe и FeS садржајима за лежишта Шупља Стијена-Брсково, Леце, Селанац, Тречча, Јањево, Пречица, Црвени Брег, Црнац и Кижевак. Линије: 1. са Fe садржајима (Barton и Toulmin, 1966); 2. са Fe садржајима (Крстановићи Крстановић (1962); и 3. са FeS садржајима (овај рад) / Variations of the unit cell dimension (a_0) by the Fe and FeS contents for the ore deposits Šuplja Stijena-Brskovo, Lece, Selanac, Trepča, Janjevo, Prečica, Crveni Breg, Crnac and Kiževak. Lines: 1. by the FeS contents (Barton and Toulmin, 1966); 2. by the Fe contents (Krstanović and Krstanović (1962); and 3. by the FeS contents (this paper)

Претходно споменути узорак 15.640 табела 4 је такође приказан на слици 2 са ознаком „x“. Нажалост, није постојала довољна количина овог узорка за рендгенска проучавања, и услед тога, димензија јединичне ћелије a_0 није могла бити прерачуната и упоређена са оста-

The previously mentioned specimen 15.640 table 4 is also presented at figure 2 with the “x” mark. Unfortunately, there was not enough content of this specimen for the X-ray studies, and because of that, the unit cell dimension a_0 couldn't be calculated and compared with the other results. With approxima-

лим резултатима. Путем апроксимације, претпостављено је да би ова јединична ћелија могла бити око 5,42Å.

Као што се може видети, димензије јединичних ћелија углавном расту по следећем редоследу: Леце, Шупља Стијена-Брсково, Црнац, Селанац, Кижевак, Треча, Јањево, Пречица и Црвени Брег.

У овом случају, наше мишљење је да би Kullerud-ова (1953) крива могла бити делимично прихватљива за одређивање температуре само код природних узорака који су врло близу или пресецају линије 1 и/или 3 које представљају промене димензија јединичне ћелије (a_0) са FeS садржајима. Са слике 2 може се видети да постоје видљиве разлике између добијених нагиба линија 1 и 3, услед најмање неколико следећих разлога, као што су:

1. Лабораторијски P-t-X услови никада не могу бити тачно подједнаки са условима у природи, због тога што је један систем затворен, док је други отворен. Такође, сфалерит поседује ватросталне карактеристике и сулфиди у природи имају времена и текућих агенаса што им омогућава да се поново ре-уравнотеже на ниским температурама (Vaughan, 2006);
2. Почетна a_0 вредност за чист ZnS од стране Barton-а и Toulmin-а (1966), а такође и осталих истраживача (Skinner и др., 1959; Skinner, 1961; и Wiggins и Craig, 1980) је 5,4093Å, што је значајно веће од вредности од 5,406Å коју су дали Swanson и Fuyat (1953). Један од могућих разлога за овакво смањење јединичне ћелије би могла бити замена сумпора са кисеоником када преталожени сфалерити који садрже 0,7 wt.% ZnO имају јединичну ћелију од 5,4065(3) Å, док сфалерити настали реакцијом чврстог раствора Zn и S имају јединичну ћелију од 5,4093(3)Å (Skinner и Barton, 1960); и
3. На различитим деловима дијаграма постоје различите P-t промене. Дакле, утицај притиска на FeS садржај је различит на високим и ниским температурама, док је утицај температуре на FeS садржај различит на високим и ниским притисцима.

Док су разлози 1 и 2 нешто очигледнији и овде већ објашњени, разлог 3 захтева историјски преглед, даља проучавања и објашњења из неких претходних радова.

Прво, Kullerud (1953) је на основу експерименталних података установио да раствор FeS у ZnS расте са температуром. Такође, пораст FeS садржаја истовремено повећава димензије јединичне ћелије a_0 . На основу тога, као и на основу даљих

tion, it was presumed that this unit cell could be of about 5.42Å.

As it could be seen, the unit cell dimensions mostly increase in following order: Lece, Šuplja Stijena-Brskovo, Crnac, Selanac, Kiževak, Trečca, Janjevo, Prečica and Crveni Breg.

In this case, our opinion is that the Kullerud's (1953) curve could be partially accepted for the temperature determination only for the natural specimens which are very near or intersect lines 1 and/or 3 which represents the variations of the unit cell dimension (a_0) by the FeS contents. From the figure 2 it can be seen that there are visible differences between the obtained slopes of the lines 1 and 3, because of minimum of several following reasons, such as:

1. Laboratory P-t-X conditions couldn't never be exactly the same as the conditions in nature, because one system is closed, and another is open. Also, sphalerite has refractory character and sulfides in nature have time and fluxing agents which cause them to re-equilibrate to low temperatures (Vaughan, 2006);
2. Starting a_0 value for pure ZnS by Barton and Toulmin (1966), and also by other researchers (Skinner et al., 1959; Skinner, 1961; and Wiggins and Craig, 1980) is 5.4093Å, which is considerable bigger than the value of 5.406Å presented by Swanson and Fuyat (1953). One of the possible causes for that unit cell decrease could be the substitution of sulfur with oxygen when precipitated sphalerites which have 0.7 wt.% ZnO has unit cell of 5.4065(3)Å, while sphalerites formed by solid state reaction of Zn and S has unit cell of 5.4093(3)Å (Skinner and Barton, 1960); and
3. At the different parts of the diagram there are different P-t variations. Therefore, the pressure influence on the FeS content is different at high and low temperatures, whereas the temperature influence on the FeS content is different at high and low pressures.

While the reasons 1 and 2 are something obvious and here already explained, the reason 3 requires history review, further studies and explanations from some previous papers.

First, Kullerud (1953) at basis of the experimental data established that solution of FeS in ZnS increases with temperature. Also, increasing of the FeS content simultaneously increases the unit cell dimensions a_0 . At that basis, and with some further significantly corrections (see for example: Skinner et al., 1959; Skinner, 1961; and Barton

значајних корекција (видети на пример: Skinner и др., 1959; Skinner, 1961; и Barton и Toulmin, 1966), сфалерит је у том периоду био широко коришћен као геотермометар. Међутим, фазни дијаграм је и даље био ограничен на регион са присутним гасовима, док је део испод око 580 °C био заснован на екстраполацији података добијених на вишим температурама (Toulmin и др., 1991).

Нешто касније, и са даљим проучавањима природних узорака и експерименталним истраживањима која су се одвијала на сниженим температурама до око 300 °C и ниже од тога, улога сфалерита као геотермометра постаје критикована и значајно већа пажња му се придаје као геобарометру у бројним радовима (видети на пример: Boorman, 1967; Einaudi, 1968; Chernyshev и Anfilogov, 1968; Boorman и др., 1971; Scott и Barnes, 1971; Scott, 1973; Scott и Kissin, 1973; Scott и др., 1977; Hutcheon, 1978; Lusk и Ford, 1978; Ringler, 1979; Bristol, 1979; Boctor, 1980; и Bryndzia и др., 1988 и 1990). Неки од истраживача (Schwarcz и др., 1975; и Hutchinson и Scott, 1983) примењују сфалерит као геобарометар чак и код метеорита (тзв. „сфалеритски космобарометар“). У том периоду, најчешће прихваћени облик сфалерита као геобарометра се заснивао на претпоставци да је састав сфалерита независан од температура испод око 550 °C на свим притисцима навише до најмање 10 kbar-a.

Међутим, чини се да ни овај приступ такође није у сагласности са даљим запажањима Toulmin-а и др. (1991) који су тврдили да јаки термодинамички аргументи захтевају значајну температурну зависност у овом региону. Они су навели да сфалеритска геобарометрија захтева само пажљивију примену и решавање преосталог конфликта између теорије и експеримента како би се обезбедио изузетно користан алат у тумачењу геолошких процеса током времена. Утицај притиска на FeS садржај у сфалериту је већи на ниским температурама него на високим температурама, у сагласности са претходно добијеним резултатима Barton-а и Toulmin-а (1966) од: ~12 mol.% FeS/kbar на собној температури; ~7 mol.% FeS/kbar на 250 °C; и ~5 mol.% FeS/kbar на 450 °C. Постоји све јаче израженији температурни утицај на садржај Fe у сфалериту који је у равнотежи са пиритом и пиротином како се притисак повећава, што је у сукобу са експерименталним доказима. Резултат њихових прерачуна је задржавање изразитих закривљености изобарних „solvus“ линија. Такође, дати FeS садржај код сфалерита у Cu-лежиштима подразумева већи притисак него што би био код парагенеза без Cu, а низак Cu садржај у сфалериту не указује на висок притисак.

and Toulmin, 1966), sphalerite was at that period widely used as a geothermometer. But, the phase diagram was still limited to the vapor-present region, and the portion below about 580 °C was based on extrapolation of data obtained at higher temperatures (Toulmin et al., 1991).

Something later, and with further studies of natural specimens and experimental researching down to about 300 °C and lower, sphalerite role as a geothermometer become criticized and considerable more attention it received as a geobarometer in numerous papers (see for examples: Boorman, 1967; Einaudi, 1968; Chernyshev and Anfilogov, 1968; Boorman et al., 1971; Scott and Barnes, 1971; Scott, 1973; Scott and Kissin, 1973; Scott et al., 1977; Hutcheon, 1978; Lusk and Ford, 1978; Ringler, 1979; Bristol, 1979; Boctor, 1980; and Bryndzia et al., 1988 and 1990). Some of the researchers (Schwarcz et al., 1975; and Hutchinson and Scott, 1983) applied sphalerite geobarometer even to a meteorites (so called “sphalerite cosmo-barometer”). At that period, commonly accepted form of the sphalerite geobarometer is based on the supposition that the composition of sphalerite being independent of temperature below about 550 °C at all pressures up to at least 10 kbar.

However, this approach also seems to be in disagreement with further observations by Toulmin et al. (1991) who argued that strong thermodynamic arguments requires a significant temperature dependence in this region. They stated that the sphalerite geobarometer requires only careful application and resolution of the remaining conflict between theory and experiment to provide an extraordinary useful tool in the interpretation of geologic processes over time. Pressure effect on the FeS content of sphalerite is greater at low temperature than at high temperature, in an agreement with the previously obtained results by Barton and Toulmin (1966) of: ~12 mol.% FeS/kbar at room temperature; ~7 mol.% FeS/kbar at 250 °C; and ~5 mol.% FeS/kbar at 450 °C. There is an increasingly strong temperature effect on the Fe content of sphalerite in equilibrium with pyrite and pyrrotite as pressure increases, in conflict with the experimental evidence. The result of their recalculations retains the strong curvature of the isobaric solvus lines. Also, a given FeS content in a Cu-bearing sphalerite implies a higher pressure than it would be in Cu-free assemblage, and a low Cu content of sphalerite is not a guide to high pressure.

Furthermore, this situation could be more complex because there are indications that sphalerites

Надаље, ова ситуација може бити још комплекснија због тога што постоје индикације да сфалерит пролази кроз тзв. „long-range ordering“ ка структурама ниже симетрије на температурама које су само мало ниже од оних које су експериментално проучаване, или чак и на вишим температурама (Balabin и Sack, 2000).

Дакле, егзактна функционална зависност FeS садржаја у сфалериту од притиска и температуре је и даље ствар дебате која траје до данашњих дана (видети на пример: Toulmin и др., 1991; Vaughan, 2006; и референце унутар), и утицала је на ефикасност састава сфалерита као геобарометра.

3. Нека запажања из добијених резултата

Из претходних поглавља 1 и 2 могу се извести нека запажања. Наиме, као што се може видети, очигледни су мање или више различити услови настанка проучаваних сфалерита из различитих рудних лежишта, а који су у овом раду подељени у три групе:

1. Ниско температурни регион (<200 °C) за сфалерите из рудних лежишта Леце (t од 29 до 170 °C; Род 16,6 до 24,5 kbara); Шупља Стијена-Брсково (тод 100 до 170 °C; Род 16,8 до 20,9 kbara); Црнац (тод 41 до 180 °C; Род 16,2 до 23,9 kbara) и Кижевак (тод 41 до 195 °C; Род 15,3 до 23,8 kbara);
2. Средње температурни регион (од 200 до 450 °C) за сфалерите из рудних лежишта Шупља Стијена-Брсково (t=280 °C; P=10,6 kbara); Црнац (t=270 °C; P=11,2 kbara); Кижевак (t од 240 до 450 °C; Род 2,6 до 12,7 kbara) и Селанац (t=410 °C; P=4,1 kbara); и
3. Високо температурни регион (>450 °C) за сфалерите из рудних лежишта Трепча (t=485 °C; P=1,4 kbar); Јањево (t=485 °C; P=1,3 kbar); Пречица (t=510 °C; P=0,6 kbar) и Црвени Брег (t=560 °C; P=-1 kbar).

Израчунате просечне вредности температура и притисака из FeS и $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ садржаја (у заградама) су:

- a. за цело рудно лежиште Леце: 100 °C и >20 kbara;
 - б. за цело рудно лежиште Шупља Стијена-Брсково: 178 °C и >16 kbara;
 - в. за цело рудно лежиште Црнац: 118 °C и >19 kbara (305 °C и >9 kbara);
 - г. за цело рудно лежиште Кижевак: 178 °C и >16 kbara (276 °C и >11 kbara);
- за хоризонт 670 m: 206 °C и >14 kbara (308 °C и >9 kbara);

undergoes so called “long-range ordering” to lower symmetry structures at temperatures only slightly bellow those studied experimentally, or at even higher temperatures (Balabin and Sack, 2000).

Therefore, the exact functional dependence of the FeS content of sphalerite on pressure and temperature is still a matter of debate which is up to date (see for examples: Toulmin et al., 1991; Vaughan, 2006; and references within), and has impacted the efficacy of the use of sphalerite composition as a geobarometer.

3. Some observations from the obtained results

From the previous Chapters 1 and 2 some observations could be derived. Namely, as it could be seen, there are obvious more or less different formation conditions for the studied sphalerites from the various ore deposits, which are in this paper separated into three groups:

1. Low temperature region (<200 °C) for sphalerites from the ore deposits Lece (t from 29 to 170 °C; P from 16.6 to 24.5 kbars), Šuplja Stijena-Brskovo (t from 100 to 170 °C; P from 16.8 to 20.9 kbars); Crnac (t from 41 to 180 °C; P from 16.2 to 23.9 kbars); and Kiževak (t from 41 to 195 °C; P from 15.3 to 23.8 kbars)
2. Middle temperature region (from 200 to 450 °C) for sphalerites from the ore deposits Šuplja Stijena-Brskovo (t=280 °C; P=10.6 kbars); Crnac (t=270 °C; P=11.2 kbars); Kiževak (t from 240 to 450 °C; P from 2.6 to 12.7 kbars) and Selanac (t=410 °C; P=4.1 kbars); and
3. High temperature region (>450 °C) for sphalerites from the ore deposits Treпча (t=485 °C; P=1.4 kbar), Janjevo (t=485 °C; P=1.3 kbar), Prečica (t=510 °C; P=0.6 kbar) and Crveni Breg (t=560 °C; P=-1 kbar).

The calculated average temperature and pressure values from the FeS and $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ (in parentheses) contents are:

- a. for the whole studied Lece ore deposit: 100 °C and >20 kbars;
 - b. for the whole studied Šuplja Stijena-Brskovo ore deposit: 178 °C and >16 kbars;
 - c. for the whole studied Crnac ore deposit: 118 °C and >19 kbars (305 °C and >9 kbars);
 - d. for the whole studied Kiževak ore deposit: 178 °C and >16 kbars (276 °C and >11 kbars);
- for the horizon at 670 m: 206 °C and >14 kbars

- за хоризонт 690 m: 253 °C и >12 kbara (317 °C и >8 kbara);
- за хоризонт 710 m: 108 °C и >20 kbara (208 °C и >14 kbara);
- за жуте варијетете: 54 °C и >23 kbara (165 °C и 17 kbara); и
- за мрке варијетете: 240 °C и >13 kbara (332 °C и >8 kbara).

Из добијених резултата и запажених разлика између природних узорака и лабораторијско-теоријских проучавања, може се видети да су најизраженији конфликти и одступања код сфалерита који имају мање од око 12 mol. % FeS, што је одговарајуће за температуре које су ниже од око 350 °C према Kullerud-овој (1953) криви слика 2. Такође, према једначини и дијаграму које су представили Lusk и Ford (1978), такви сфалерити су настали изнад око 7 kbara, што су довољни разлози за основану сумњу због тога што су такви енормни притисци врло ретки у природи.

Са друге стране, сфалерити који садрже више од око 21 mol. % FeS, што је одговарајуће за температуре које су изнад око 530 °C према Kullerud-овој (1953) криви настају на негативним притисцима према једначини и дијаграму које су представили Lusk и Ford (1978), што је такође немогуће.

Надаље, ови добијени резултати за температуре и притиске помоћу Kullerud-ове (1953) криве и једначине и дијаграма које су представили Lusk и Ford (1978) врло значајно одступају од резултата који су добијени другим и различитим методама и минералима (т.ј. одређене температуре t_3 , t_4 и t_5 у табелама 1-4), и услед тога се могу сматрати као углавном неприкладне и неприхватљиве за одређивање генезе сфалерита. Наиме, ове две методе су засноване на одређивању P-t услова настанка сфалерита искључиво на основу садржаја присутне FeS компоненте.

Међутим, сфалерити из различитих рудних лезишта са сличним садржајима FeS компоненте се карактеришу различитим димензијама јединичне ћелије (a_0) које би, сходно томе, могле да укажу на различите P и/или t услове постанка. Обзиром на ту чињеницу, сматрамо да би требало испитати неке нове могућности за одређивање њиховог постанка, јер по нашем мишљењу ове димензије јединичне ћелије могу бити веома важне, а да сфалерит може бити истовремено користан и као геотермометар и као геобарометар. У те сврхе, конструкција различитих опција четворо-компонентних a_0 -FeS-P-t дијаграма је већ у току, и биће публикована у нашим будућим радовима.

(308 °C and >9 kbars);

- for the horizon at 690 m: 253 °C and >12 kbars (317 °C and >8 kbars);
- for the horizon at 710 m: 108 °C and >20 kbars (208 °C and >14 kbars);
- for the yellow varieties: 54 °C and >23 kbars (165 °C and 17 kbars); and
- for the brown varieties: 240 °C and >13 kbars (332 °C and >8 kbars).

From the obtained results and the observed differences between the natural samples and the laboratory-theoretical studies it could be seen that the most expressive conflicts and deviations are for the sphalerites which have less than about 12 mol. % FeS what corresponds to the temperatures below of about 350 °C according to the Kullerud's (1953) curve figure 2. Also, according to the equation and diagram which were presented by Lusk and Ford (1978), such sphalerites formed above of about 7 kbars which are enough reasons for reasonable suspicion because such enormous pressures are very rare in nature.

On the other hand, sphalerites which have more than about 21 mol. % FeS what corresponds to the temperatures above of about 530 °C according to the Kullerud's (1953) curve formatted at the negative pressures according to the equation and diagram which were presented by Lusk and Ford (1978), which is also impossible.

Furthermore, these obtained temperatures and pressures by Kullerud's (1953) curve and equation and diagram which were presented by Lusk and Ford (1978) very significantly deviated from the results which were obtained by other and different methods and minerals (i.e. determined temperatures t_3 , t_4 and t_5 at tables 1-4), and therefore they could be considered as mostly inappropriate and unacceptable for determination of the sphalerite genesis. Namely, these two methods are based at determination of the P-t formation conditions of sphalerite exclusively from the content of the present FeS component.

However, sphalerites from the different ore deposits with similar contents of the FeS component are characterized with different unit cell dimensions (a_0) which could, accordingly, indicate to the different P and/or t formation conditions. Regard to that fact, we consider that it should be studied some new possibilities for the determination of their formation, because by our opinion the unit cell dimensions could be very important, and that sphalerite could be useful simultaneously as a geothermometer and as a geobarometer. For that purpose, constructions of the various options of the four-com-

Такође, ни $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ садржаји највероватније нису погодни за објективније закључке, зато што показују значајно више добијене температуре ($\Delta=187$ °C за Црнац и $\Delta=92-111$ °C за Кижевак), и ниже притиске ($\Delta>10$ kbarа за Црнац и $\Delta>4-6$ kbarа за Кижевак) у односу на оне добијене из FeS садржаја, и у сагласности са претходним резултатима (Танчић и Судар, 2005). Надаље, Scott (1973) је цитирао податке да се сфалеритски фазни односи нису променили чак и у присуству неколико wt. % CdS, док су Toulmin и др. (1991) закључили да присуство геолошки нормалних концентрација компоненти као што су CdS, MnS, ZnSe, CoS и сличних њима, не утичу на парцијалну моларну запремину FeS у сфалериту. Верујемо да ће нека даља проучавања са више узорака потврдити или оповргнути ова запажања.

ЗАКЉУЧАК

У овом раду анализирано је 27 узорака сфалерита са различитим димензијама јединичних ћелија и FeS садржајима. Кристалографско-хемијски резултати рудног лежишта Кижевак су упоређивани са одговарајућим резултатима неких других рудних лежишта: Шупља Стијена-Брсково, Леце, Селанац, Тречча, Јањево, Пречица, Црвени Брег и Црнац, као и за прелиминарно разматрање у вези њихове генезе. Различити проучавани сфалерити и рудна лежишта се могу поделити у три групе: ниско, средње и високо температурни регион.

Сви добијени резултати су упоређивани са резултатима који су добијени другим и различитим методама. Услед утврђених конфликта и одступања, наше мишљење је да се Kullerud-ова (1953) крива и једначина и дијаграм које су презентовали Lusk и Ford (1978) могу сматрати као углавном неприкладни и неприхватљиви за одређивање генезе сфалерита. Kullerud-ова (1953) крива би могла бити само делимично прихватљива. Такође, ни садржаји $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ највероватније нису корисни за објективније закључке, зато што показују значајно више добијене температуре и ниже притиске у односу на оне добијене из FeS садржаја.

Са друге стране, сфалерити из различитих рудних лежишта са сличним садржајима FeS компоненте се карактеришу различитим димензијама јединичних ћелија које би могле, у складу са тим, да указују на различите P и/или t услове настанка. Обзиром на ту чињеницу, требало би проучити неке нове могућности за одређивање њиховог настанка, због тога што би димензије

ponent a_0 -FeS-P-t diagrams are already in progress, and they will be published in our further papers.

Also, neither the $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ contents are most probably not useful for the objective conclusions, because they show considerable higher obtained temperatures ($\Delta=187$ °C for Crnac and $\Delta=92-111$ °C for Kiževak), and lower pressures ($\Delta>10$ kbars for Crnac and $>4-6$ kbars for Kiževak), regard to those obtained from the FeS contents, and in agreement with previous results (Tančić and Sudar, 2005). Furthermore, Scott (1973) cited the data that the sphalerite phase relations are not changed even at the presence of several wt. % of CdS, while Toulmin et al. (1991) conclude that the presence of geologically normal concentrations of components such as CdS, MnS, ZnSe, CoS and like does, do not affect to the partial molar volume of FeS in sphalerite. We believe that some further studies with more samples will approve or disapprove this observation.

CONCLUSION

In this paper 27 sphalerite samples with various unit cell dimensions and FeS contents were analyzed. Crystallographic-chemical results of the ore deposit Kiževak are compared with the corresponding results of some other ore deposits: Šuplja Stijena-Brskovo, Lece, Selanac, Trepča, Janjevo, Prečica, Crveni Breg and Crnac, and for the preliminary reconsideration about their genesis. Various studied sphalerites and ore deposits could be separated into three groups: low, middle and high temperature region.

All of the obtained results were compared with the results which were obtained by other and various methods. Because of the observed conflicts and deviations, our opinion is that the Kullerud's (1953) curve and equation and diagram which were presented by Lusk and Ford (1978) could be considered as mostly inappropriate and unacceptable for determination of the sphalerite genesis. Kullerud's (1953) curve could be only partially accepted. Also, neither the contents of $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ most probably are not useful for the objective conclusions because they show considerable higher obtained temperatures and lower pressures regard to those obtained from the FeS contents.

On the other hand, sphalerites from the different ore deposits with similar contents of the FeS component are characterized with different unit cell dimensions which could, accordingly, indicate to the different P and/or t formation conditions. Regard to that fact, it should be studied some new possibilities for the determination of their formation, because

јединичних ћелија могле бити од користи за геотермометрију и геобарометрију. Димензије јединичних ћелија углавном расту по редоследу: Леце, Шупља Стијена-Брсково, Црнац, Селанац, Кижевак, Трепча, Јањево, Пречица и Црвени Брег. Верујемо да ће нека будућа проучавања са више узорака потврдити или оповргнути оваква запажања.

the sphalerite unit cell dimensions could be useful for the geothermometry and geobarometry. The unit cell dimensions mostly increase in order: Lece, Šuplja Stijena-Brskovo, Crnac, Selanac, Kiževak, Trepča, Janjevo, Prečica and Crveni Breg. We believe that some further studies with more samples will approve or disapprove these observations.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Balabin A. I. and Sack R. O., Thermodynamics of (Zn, Fe)S sphalerite: a CVM approach with large basis clusters, *Min. Mag.*, 64, 2000, pp. 923-943.
2. Barton P. B., Jr. and Toulmin P., Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system, *Econ. Geol.*, 61, 1966, pp. 815-849.
3. Bethke P. M. and Barton P. B., Jr., Distribution of Some Minor Elements between Coexisting Sulfide minerals, *Econ. Geol.*, 66, 1971, pp. 140-163.
4. Boctor N. Z., Sphalerite geobarometry in Bodenmais ore, Bavaria, *Am. Min.*, 65, 1980, pp. 1031-1037.
5. Boorman R. S., Subsolidus studies in the ZnS-FeS-FeS₂ system, *Econ Geol.*, 62, 1967, pp. 614-631.
6. Boorman R. S., Sutherland J. S. and Chernyshev L. V., New data on the sphalerite-pyrrhotite-pyrite solvus, *Econ Geol.*, 66, 1971, p. 670-675.
7. Bristol C. C., Application of Sphalerite Geobarometry to Ores from the Ruttan Mine, *Econ Geol.*, 74, 1979, pp. 1496-1503.
8. Bryndzia, L. T., Scott, S. D. and Spry, P. G., Sphalerite and hexagonal pyrrhotite geobarometer: Experimental calibration and application to the metamorphosed sulfide ores of Broken Hill, Australia, *Econ Geol.*, 83, 1988, pp. 1193-1204.
9. Bryndzia L. T., Scott S. D. and Spry P. G., Sphalerite and hexagonal pyrrhotite geobarometer: Correction in calibration and application, *Econ Geol.*, 85, 1990, pp. 408-411.
10. Chernyshev L. V. and Anfilogov V. N., Subsolidus relations in the ZnS-FeS-FeS₂ system, *Econ Geol.*, 63, 1968, pp. 841-847.
11. Einaudi, M. T., Sphalerite-Pyrrhotite-Pyrite Equilibria-A Re-evaluation, *Econ Geol.*, 63, 1968, pp. 832-834.
12. Hall W. E., Rose H. J. Jr. and Simon F., Fractionation of Minor Elements between Galena and Sphalerite, Darwin Lead-Silver-Zinc Mine, Inyo County, California and Its Significance in Geothermometry, *Econ. Geol.*, 66, 1971, pp. 602-606.
13. Hutcheon I., Calculation of metamorphic pressure using the sphalerite-pyrrhotite-pyrite-equilibrium, *Am. Min.*, 63, 1978, pp. 87-95.
14. Hutchinson M. N. and Scott S. D., Experimental calibration of the sphalerite cosmobarometer, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 47, 1983, pp. 101-108.
15. Janković S. R., The ore deposits of Serbia (Yugoslavia): Regional metallogenic settings, environments of deposition, and types, 1990, 760 p. Republic Social Fund for Geological Investigations and Faculty of Mining and Geology, Department for Economic Geology, Belgrade. (in Serbian with English Summary).
16. Janković S. and Janković-Milosavljević R., The iron content and formation temperature of sphalerites in some Yugoslavian ore deposits, *Transactions of the Geological and Mining Faculties*, 3, 1955, pp. 19-23. (in Serbian with German Abstract).
17. Kopp O. C. and Kerr, P. F., Differential thermal analysis of Sphalerite, *Am. Min.*, 43, 1958, pp. 732-748.
18. Krstanović I. and Krstanović M., Change in unit cell dimensions of sphalerites with the Fe content, and the temperature of formation of some of ours sulphide ore deposits, *V Consultations of the Geologists in SFRY*, II, 1962, pp. 7-10, Belgrade. (in Serbian with English Abstract).
19. Kullerud G., The FeS-ZnS system: A geological thermometer, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 32, 1953, pp. 61-147.
20. Lusk J. and Ford C. E., Experimental extension of the sphalerite geobarometer to 10 kbar, *Am. Min.*, 63, 1978, pp. 516-519.
21. Nikolić D., Cvetković Lj. and Đurić, S., Sphalerite from the Crnac Pb-Zn ore deposit, *IX Congress of the Yugoslavian Geologists*, 1978, pp. 409-415, Sarajevo. (in Serbian with English Summary).
22. Ringler R. W., Sphalerite Geobarometry of the Calloway Mine, *Econ Geol.*, 74, 1979, pp. 937-942.

23. Schwarcz H. P., Scott S. D. and Kissin S. A., Pressures of formation of iron meteorites from sphalerite compositions, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 39, 1975, pp. 1457-1466.
24. Scott S. D., Experimental calibration on the sphalerite geobarometer, *Econ Geol.*, 68, 1973, pp. 466-474.
25. Scott S. D. and Barnes H. L., Sphalerite geothermometry and geobarometry, *Econ Geol.*, 66, 1971, pp. 653-659.
26. Scott S. D. and Kissin S. A., Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300 °C, *Econ Geol.*, 68, 1973, pp. 475-479.
27. Scott S. D., Both R. A. and Kissin S. A., Sulphide Petrology of the Broken Hill Region, New South Wales, *Econ Geol.*, 72, 1977, pp. 1410-1425.
28. Skinner B. J., Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites, *Am. Min.*, 46, 1961, pp. 1399-1411.
29. Skinner B. J. and Barton P. B., Jr., The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite, *Am. Min.*, 45, 1960, pp. 612-625.
30. Skinner B. J., Barton P. B., Jr. and Kullerud, G., Effect of FeS on the Unit Cell Edge of Sphalerite, *Econ. Geol.*, 54, 1959, pp. 1040-1046.
31. Sudar S., Contents and distribution of the micro-elements at the ore minerals of the Pb - Zn ore deposit Kiževak, Magistrature thesis, Faculty of Mining and Geology, Belgrade. (in Serbian), 2001
32. Sudar S., Geochemistry of micro and macro elements in sphalerites of the Pb - Zn ore deposit Kiževak (Raška, Serbia), *Bulletin of Geoinstitute*, vol. 38, 2003, pp. 87-100, Belgrade.
33. Swanson H. E. and Fuyat R. K., JCPDS 05-0566, Sphalerite, syn, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 539, II, 16, 1953.
34. Tančić P., Relation between the crystallographical parameters and the FeS and CuS contents at sphalerites from Kizevak, XII Conference of the Serbian Crystallographic Society, *Proceedings*, 2004, 44 p. Kragujevac.
35. Tančić P. and Sudar S., Crystallographically-chemical characteristics of sphalerites from the polymetallic Pb-Zn ore deposit Kizevak (Raska, Serbia), *Annual of University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski"*, Vol. 47, 2004, pp. 159-163, Sofia, Bulgaria.
36. Tančić P. and Sudar S., Crystallochemically investigations of the sphalerites from the polymetallic Pb-Zn ore deposit Kizevak, *Bulletin of Geoinstitute*, vol. 40, 2005, p. 123-140, Belgrade.
37. Toulmin P., III Barton, P. B. Jr., and Wiggins L. B., Commentary on the sphalerite geobarometer, *Am. Min.*, 76, 1991, pp. 1038-1051.
38. Vaughan D. J., (ed), *Sulfide Mineralogy and Geochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61, 2006, 714 p. The Mineralogical Society of America, Virginia, USA.
39. Wiggins L. B. and Craig J. R., Reconnaissance of the Cu-Fe-Zn-S system: Sphalerite phase relationships, *Econ. Geol.*, 75, 1980, pp. 742-751.