

В Е С Н И К

**ГЕОЛОГИЈА, ХИДРОГЕОЛОГИЈА
И ИНЖЕЊЕРСКА ГЕОЛОГИЈА**

књига 53

BULLETIN

**GÉOLOGIE HYDROGÉOLOGIE
ET GÉOLOGIE D'INGÉNIEUR**

tome 53

БЕОГРАД 2003, BELGRADE

САДРЖАЈ CONTENTS

Радоичић Р., Ђурић Б.

In memoriam – Десанка Пејовић VII-X

Grubić A.

GEOLOGICAL BIBLIOGRAPHIES OF YUGOSLAVIA 1

Ненадић Д.

Nenadić D.

**ПАЛЕОГЕОГРАФСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ПРЕ-
ЛЕСНИХ КВАРТАРНИХ НАСЛАГА НА ПОДРУЧЈУ
ИСТОЧНОГ СРЕМА**

**PALAEOGEOGRAPHICAL FEATURES OF PRELOESS
QUATERNARY DEPOSITS IN THE AREA OF EASTERN
SREM 15**

Ненадић Д.

Nenadić D.

**ПАЛЕОГЕОГРАФСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ИСТОЧ-
НОГ СРЕМА ТОКОМ МЛАЂЕГ КВАРТАРА**

**PALAEOGEOGRAPHIC FEATURES OF THE EASTERN
SREM DURING UPPER QUATERNARY 35**

Гајић Н.

Gajić N.

**МАКРОФОРАМИНИФЕРЕ ИЗ БАДЕНСКИХ СЕДИ-
МЕНАТА ЈАДАРСКОГ БАСЕНА**

**MEGAFORAMINIFERS FROM THE BADENIAN OF
THE JADAR BASIN KVARTARA 53**

Главаш-Трбић Бојан

Glavaš-Trbić Bojan

**ГОРЊОКРЕДНИ ГАСТРОПОДСКИ РОД *Haploptyxis*
ОБЛАСТИ ИСТОЧНО ОД ПОЋУТЕ - СЕВЕРОЗА-
ПАДНА СРБИЈА 65**

THE UPPER CRETACEOUS GASTROPOD GENUS

***Haploptyxus* FROM EASTERN POČUTA AREA -
NORTHWESTERN SERBIA 75**

Издавач - Edition

ГЕОЗАВОД, Карађорђева 48, 11000 Београд, Југославија
GEOZAVOD, Karadjordjeva 48, 11000 Belgrade, Yugoslavia

ВЕСНИК

ГЕОЛОГИЈА, ХИДРОГЕОЛОГИЈА И ИНЖЕЊЕРСКА ГЕОЛОГИЈА
књига 53, 2003

BULLETIN

GÉOLOGIE, HYDROGÉOLOGIE ET GÉOLOGIE D'INGÉNIEUR
tome 53, 2003

Главни уредник: **Михаило КАЛЕНИЋ**
Redacteur en chef: **Mihailo KALENIĆ**

Уређивачки одбор: **Видојко ЈОВИЋ, Миомир КОМАТИНА,**
Comité de rédaction **Иван ЗАГОРЧЕВ, Флориан ЗАМФИРЕСКУ,**
Петар СТЕЈИЋ, Марица КНЕЖЕВИЋ,
Зоран ПАВЛОВИЋ, Зоран СТАРЧЕВИЋ,
Зоран ПОПОВИЋ

Рецензенти: **Видојко ЈОВИЋ, Миомир КОМАТИНА,**
Conseillers de la **Борис ВАКАЊАЦ, Михаило КАЛЕНИЋ,**
Rédaction **Антоније АНТОНОВИЋ, Надежда ГАГИЋ**

Технички уредник: **Живорад КРСТИЋ**
Redacteur technique: **Živorad KRSTIĆ**

Компјутерска обрада слога и графичка обрада: **Жарко РАДЕНКОВИЋ**
Composition en ordinateur et rédaction graphique: **Žarko RADENKOVIĆ**

Тираж 100 примерака - Tirage 100 copies

Штампа:
Imprimerie:

UDC 55

YU ISSN 1450-8451

Штампање ове књиге финансијски су помогли Министарство науке
и заштите животне средине

Au Financement de la publication ont participé le Ministère
de science et d'environnement

Писци су одговорни за своја излагања - Auteurs sont responsables de leurs communications

САДРЖАЈ CONTENTS

Радоичић Р., Ђурић Б.

In memoriam – Десанка Пејовић VII-X

Grubić A.

GEOLOGICAL BIBLIOGRAPHIES OF YUGOSLAVIA 1

Ненадић Д.

Nenadić D.

**ПАЛЕОГЕОГРАФСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ПРЕ-
ЛЕСНИХ КВАРТАРНИХ НАСЛАГА НА ПОДРУЧЈУ
ИСТОЧНОГ СРЕМА**

**PALAEOGEOGRAPHICAL FEATURES OF PRELOESS
QUATERNARY DEPOSITS IN THE AREA OF EASTERN
SREM 15**

Ненадић Д.

Nenadić D.

**ПАЛЕОГЕОГРАФСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ИСТОЧ-
НОГ СРЕМА ТОКОМ МЛАЂЕГ КВАРТАРА**

**PALAEOGEOGRAPHIC FEATURES OF THE EASTERN
SREM DURING UPPER QUATERNARY 35**

Гаџић Н.

Gagić N.

**МАКРОФОРАМИНИФЕРЕ ИЗ БАДЕНСКИХ СЕДИ-
МЕНАТА ЈАДАРСКОГ БАСЕНА**

**MEGAFORAMINIFERS FROM THE BADENIAN OF
THE JADAR BASIN KVARTARA 53**

Главаш-Трбић Бојан

Glavaš-Trbić Bojan

**ГОРЊОКРЕДНИ ГАСТРОПОДСКИ РОД *Haploptyxis*
ОБЛАСТИ ИСТОЧНО ОД ПОЋУТЕ - СЕВЕРОЗА-
ПАДНА СРБИЈА 65**

**THE UPPER CRETACEOUS GASTROPOD GENUS
Haploptyxus FROM EASTERN POČUTA AREA -
NORTHWESTERN SERBIA 75**

Радовић М.

Radović M.

- ПЕТРОЛОГИЈА ПАЛЕОЗОЈСКИХ МЕТАМОРФНИХ
СТЕНА У ОБЛАСТИ ИЗМЕЂУ МЛАВЕ И ПЕКА 83
PETROLOGY OF THE PALEOZOIC METAMORPHIC
ROCKS IN THE AREA BETWEEN MLAVA AND PEK
RIVERS (EASTERN SERBIA) 97

Буџоровић З.

Butorović Z.

- ПРИЛОГ ПОЗНАВАЊУ СКЛОПА ОВЧАРСКО -
КАБЛАРСКЕ КЛИСУРЕ И ЊЕГОВ ГЕОТЕКТОНСКИ
ЗНАЧАЈ 107
CONTRIBUTION TO THE STUDY OF FABRIC OF
OVČAR - KABLAR GORGE (W SERBIA) AND HIM
TECTONIC IMPORTANCE 113

Јовић В., Лековић А.

Jović V., Leković A.

- ГЕОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ МИОЦЕНСКИХ
КРЕЧЊАКА ТАШМАЈДАНА (БЕОГРАД) 119
GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MIOCENE
LIMESTONES OF TAŠMAJDAN (BELGRADE) 129

Танчић П.,

Tančić P.,

- ОДРЕЂИВАЊЕ САСТАВА ЧВРСТИХ РАСТВОРА
РОМБИЧНИХ КАРБОНАТА ПОМОЋУ КРИСТАЛО-
ГРАФСКИХ ПАРАМЕТАРА, ДЕО I: ТЕОРИЈА,
МОГУЋНОСТИ И МАТЕМАТИЧКИ ПРОРАЧУНИ ЗА
СИСТЕМ $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3$ 137
DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF THE
ORTHORHOMBIC CARBONATE SOLID SOLUTIONS
WITH CRYSTALLOGRAPHIC PARAMETERS, PART I:
THEORY, POSSIBILITIES AND MATHEMATICAL
CALCULATIONS FOR THE $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3$ SYSTEM 161

Томић З., Бабић Д.

Tomić Z., Babić D.

- ТЕРМОДИНАМИЧКО РАЗМАТРАЊЕ ОБРАЗОВА-
ЊА Fe РОДОХРОЗИТА У ПРИРОДНОМ ХИДРОТЕР-
МАЛНОМ СИСТЕМУ 185

FORMATION OF Fe RHODOCHROSITE IN A NATURAL HYDROTHERMAL SYSTEM FROM THE ASPECT OF THERMODYNAMICS	199
---	------------

Томић З.

Tomić Z.

ГВОЖЂЕВИТИ РОДОХРОЗИТ ИЗ ЛЕЖИШТА СТАРИ ТРГ-ТРЕПЧА (СРБИЈА)	213
FERRUGINOUS RHODOCHROSITE FROM THE DEPOSIT STARI TRG-TREPČA (SERBIA)	227

Појовић Р.

Popović R.

О СУМПОРУ КРОЗ ГЕОЛОШКО ВРЕМЕ НА БАЛКАНСКОМ ПОЛУОСТРВУ SULFUR THROUGHOUT GEOLOGICAL TIME IN BALKAN PENINSULA	241
---	------------

Танчић П., Софронијевић Ж., Симић М.

Tančić P., Sofronijević Ž., Simić M.

ПОЈАВА ЦЕРУЗИТА ИЗ РУДНОГ ПОЉА РУПЉА (ЈИ СРБИЈА)	263
CERUSSITE OCCURENCE FROM RUPLJE ORE FIELD (SE SERBIA)	279

Каровић Ј.

Karović J.

ДИСТЕН СРБИЈЕ DYSTHENE OF SERBIA	295
---	------------

Крунић Р., Радосављевић С., Николић Н., Ковачевић В.

Krunić R., Radosavljević S., Nikolić N., Kovačević V.

УТВРЂИВАЊЕ СТЕПЕНА МИНЕРАЛИЗАЦИЈЕ ПЛАТИНСКЕ ГРУПЕ ЕЛЕМЕНАТА У УЛТРАМАФИТИМА ВЕЛУЋА	301
DETERMINING MINERALIZATION DEGREE OF PLATINUM GROUP METAL ELEMENTS IN VELUĆE ULTRAMAFITES	315

Бањешевих М., Цветковић В., Кожељ Д., Радовић М.

Banješević M., Svetković V., Koželj D., Radović M.

- ТИМОЧКИ МАГМАТСКИ КОМПЛЕКС - НОВИ ПОДАЦИ О ГЕОЛОШКОЈ ЕВОЛУЦИЈИ 329
THE TIMOK MAGMATIC COMPLEX - NEW DATA OF GEOLOGICAL EVOLUTION 333

Симић М.

Simić M.

- МЕТАЛОГЕНЕТСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ СЕВЕРНОГ ДЕЛА РУДНОГ РЕЈОНА ГОЛИЈЕ 345
METALLOGENY OF THE NORTHERN PART OF THE GOLJIA ORE DISTRICT 379

Појовић Р.

Porović R.

- ПОЛИМЕТАЛИЧНО СУЛФИДНО ЛЕЖИШТЕ АКАРՏԵՆ – MURGUL (СЕВЕРОИСТОЧНА ТУРСКА) POLIMETALIC SULFIDE DEPOSIT OF THE AKARՏEN – MURGUL (NE TURKEY) 403

Ђорђевић М., Бацковић А.

Djordjević M., Basković A.

- ГЕОЛОШКА ГРАЂА И НАСТАНАК РУДНЕ МИНЕРАЛИЗАЦИЈЕ КИРИЦИЈСКОГ ПОТОКА СЕВЕРНО ОД БОРА У ТИМОЧКОЈ ЕРУПТИВНОЈ ОБЛАСТИ (ИСТОЧНА СРБИЈА) 421
GEOLOGY AND MINERALIZATION OF THE KIRIDŽIJSKI ROKOK, NORTH OF BOR, THE TIMOK ERUPTION DOMAIN, EASTERN SERBIA 435

Стојадиновић Д., Исаковић Д.

Stojadinović D., Isaković D.

- АЛУВИОН РЕКЕ ЧЕМЕРНИЦЕ И ЊЕГОВА ПОТЕНЦИЈАЛНОСТ 449
THE ALLUVIUM OF THE RIVER SEMERNICA AND ITS POTENTIALITY 457

Илић М.

Ilčić M.

- О КЛАСИФИКОВАЊУ ГРАЂЕВИНСКОГ КАМЕНА 463
ON THE CLASSIFICATION OF BUILDING STONE 471

Симић М., Ковачевић Ј., Софронијевић Ж.

Simić M., Kovačević J., Sofronijević Ž.

- ОСНОВНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ СЕРПЕНТИНИТА
ГОРЊЕГ ЛОПУШЊА КОД ВЛАСОТИНЦА И
МОГУЋНОСТ ЊИХОВОГ КОРИШЋЕЊА КАО
АРХИТЕКТОНСКО-ГРАЂЕВИНСКОГ КАМЕНА 479
SERPENTINITE NEAR VLASOTINCE AND ITS USABIL-
ITY AS DECORATIVE BUILDING STONE..... 495

Вукашиновић С.

Vukašinović S.

- О ФИНАЛНОЈ ДОКУМЕНТАЦИЈИ АЕРОМАГНЕТ-
СКИХ ИСПИТИВАЊА РЕПУБЛИКЕ СРБИЈЕ, ЊЕНОЈ
САДРЖИНИ И ДОСТУПНОСТИ
ABOUT THE FINAL AEROMAGNETIC SURVEY OF
SERBIA DOCUMENTS, THEIR CONTENTS AND
AVAILABILITY..... 505

Вукашиновић С., Стефановић Д.

Vukašinović S., Stefanović D.

- ОПШТЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ И ГЕОЛОШКО
ЗНАЧЕЊЕ АНОМАЛНОГ МАГНЕТСКОГ ПОЉА ДИ-
НАРИДА И ВАРДАРСКЕ ЗОНЕ 515
GENERAL CHARACTERISTICS AND GEOLOGICAL
IMPLICATIONS OF GEOMAGNETIC FIELD OF
THE DINARIDES AND THE VARDAR ZONE..... 531

Станић С.

Stanić S.

- СЕИЗМИЧКА ИНЖЕЊЕРСКО-ГЕОЛОШКА ИСПИ-
ТИВАЊА И ИСТРАЖИВАЊА УГЉОВОДНИКА У
НАСЕЉЕНИМ МЕСТИМА
SEISMIC ENGINEERING GEOLOGICAL EXPLORATION
AND HYDROCARBON INVESTIGATION IN URBAN
AREAS..... 547

Станић С.

Stanić S.

- ЗНАЧАЈ АДЕКВАТНЕ ПРИМЕНЕ СЕИЗМИЧКЕ МИ-
ГРАЦИЈЕ ПРИ ДЕФИНИСАЊУ ЛЕЖИШТА ГАСА
НА СЕИЗМИЧКОЈ СЕКЦИЈИ

IMPORTANCE ADEQUATE TO APPLY SEISMIC MIGRATION BY DETECTIVE GAS DEPOSITS AT SEISMIC SECTION.....	561
<i>Комашина М.</i>	
<i>Komatina M.</i>	
ГЕОЛОШКИ ФАКТОРИ И ЧОВЕКОВО ЗДРАВЉЕ.....	579
GEOLOGICAL FACTORS AND HUMAN HEALTH.....	601
<i>Својилковић Д.</i>	
<i>Stojiljković D.</i>	
ХИДРОГЕОЛОШКИ УСЛОВИ ФОРМИРАЊА ПОДЗЕМНИХ ВОДА ЈУЖНОГ БАНАТА	617
HYDROGEOLOGY OF SOUTHERN BANAT.....	667
<i>Павловић П., Својилковић Д.</i>	
<i>Pavlović P., Stojiljković D.</i>	
ТУМАЧ ЗА ОСНОВНУ ХИДРОГЕОЛОШКУ КАРТУ ЛИСТ ШАБАЦ.....	715
TEXTUAL EXPLANATION OF THE BASE HYDROGEOLOGICAL MAP, SHEET ŠABAC.....	747
<i>Грђуровић Д.</i>	
<i>Grđurović D.</i>	
ЛЕЖИШТЕ УГЉА БЕЧАЊ - БРЕСНИЦА У ЗАПАДНОМОРАВСКОМ БАСЕНУ	775
BEČANJ-BRESNICA COAL DEPOSIT, THE ZAPADNA MORAVA BASIN	789

<p>ГеоЗаво Карађорђева 48, БЕОГРАД  Karadjordjeva 48, BELGRADE, YUGOSLAVIA</p>	<p>ВЕСНИК – BULLETIN ГЕОЛОГИЈА, ХИДРОГЕОЛОГИЈА И ИНЖЕЊЕРСКА ГЕОЛОГИЈА GEOLOGIE, HYDROGEOLOGIE ET GEOLOGIE D'INGENIEUR</p>	<p>Књига 53, 2003. Tome 53, 2003 135 - 157</p>
--	--	--

**ОДРЕЂИВАЊЕ САСТАВА ЧВРСТИХ РАСТВОРА
 РОМБИЧНИХ КАРБОНАТА ПОМОЋУ
 КРИСТАЛОГРАФСКИХ ПАРАМЕТАРА,
 ДЕО I: ТЕОРИЈА, МОГУЋНОСТИ И МАТЕМАТИЧКИ
 ПРОРАЧУНИ ЗА СИСТЕМ CaCO₃ - SrCO₃**

Павле ТАНЧИЋ¹

Кључне речи: линеарна зависност промене кристалографских параметара у односу на састав, a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , d_{130} , d_{220} , d_{221} , d_{041} , d_{202} , d_{132} , d_{222} , d_{241} , d_{151} , израчунати CaCO₃, израчунати SrCO₃,

Крајњак садржај: Испитиване су могућности одређивања састава чврстих раствора ромбичних карбоната помоћу кристалографских параметара. Ако се кристалографски параметри мењају линеарно са саставом, и ако је та зависност дуж линије која спаја крајње чланове, онда може да се примени следећа једначина:

$$x_A = 100((C_B - C_{AB}) / (C_B - C_A)).$$

Помоћу ове једначине испитиван је систем CaCO₃ - SrCO₃. Израчунати су састави познатих (Ca,Sr)CO₃ карбоната, који су упоређени са њиховим хемијским саставима. Такође су упоређени израчунати и стварни хемијски састави који су добијени преко једначина из литературних података.

¹ **Павле Танчић**, "Геоинститут", Ровињска 12, 11000 Београд,
 e-mail: geoins@beotel.yu

Из резултата испитивања за систем ромбичних карбоната CaCO_3 - SrCO_3 , утврђено је да постоји линеарност кристалографских параметара у односу на састав. Та линеарност можда није у потпуности идеална, у смислу поклапања са линијом која спаја крајње чланове, али је врло блиска за $d_{132_{\text{meas}}}$, $d_{132_{\text{calc}}}$, b_0 , V_0 и D_m . С друге стране, за a_0 , c_0 и D_x одступање је више изражено. Утврђено је да су за израчунавање најпогоднији следећи кристалографски параметри: a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , d_{130} , d_{220} , d_{221} , d_{041} , d_{202} , d_{132} , d_{222} , d_{241} , и d_{151} , а најбоље је користити средње вредности добијене из свих прорачуна.

УВОД

У групу ромбичних карбоната спадају арагонит (CaCO_3), стронцијанит (SrCO_3), церузит (PbCO_3) и витерит (BaCO_3). Подаци из литературе (Dana, 1955; Deeg и др., 1962; Илић и Карамата, 1978; Reeder, 1983; Јањић и Ристић, 1989; итд.), указују да се прилично ретко јављају у природи, и обично су састава који је приближан саставу крајњих чланова. Чврсти раствори са већим процентом јонских измена још су ређи, а поготову њихови интермедијарни чланови.

Због тога, инострани аутори су се бавили и испитивањима синтетичких ромбичних карбоната, као и њихових чврстих раствора, на различитим температурама и притисцима.

Испитивањем зависности кристалографских параметара у односу на састав бавили су се Holland и др. (1963), Chang (1965 и 1971), Chang и Brice (1972), Brice и Chang (1973), Speer и Hensley-Dunn (1976) и Baldasari и Speer (1979).

Holland и др. (1963) утврдили су да параметри јединичне ћелије (a_0 , b_0 , c_0 и V_0) чврстог раствора CaCO_3 - SrCO_3 расту према стронцијаниту, али се само a_0 мења линеарно са молекулским уделом SrCO_3 , док су b_0 и V_0 нешто испод, а c_0 нешто изнад линије која спаја крајње чланове. Услед тога, они сматрају да Vegard-ов закон није у потпуности испоштован. Такође, на 96°C утврђена је празнина у серији чврстих раствора од око 30 mol. % (од око 35-40 mol. % до око 65-70 mol. %).

Chang (1965) испитивао је фазне односе чврстих раствора у системима $\text{BaCO}_3 - \text{SrCO}_3$, $\text{SrCO}_3 - \text{CaCO}_3$ и $\text{BaCO}_3 - \text{CaCO}_3$ на температурама од 400 до 1000 °C.

У систему ромбичних $\text{BaCO}_3 - \text{SrCO}_3$ постоји комплетна серија чврстих раствора изнад 400 °C. Ромбични карбонати прелазе у ромбоударске на 806 °C код BaCO_3 и на 912 °C код SrCO_3 . Одређени су дијаграми промене димензија јединичне ћелије (a_0 , b_0 и c_0) у зависности од састава на 550 °C, који показују линеарну зависност.

У систему $\text{SrCO}_3 - \text{CaCO}_3$ постоји двофазни регион који се састоји од ромбичних и ромбоударских чврстих раствора. Максимални садржај калцијума одређен код ромбичног $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3$ је око 47 mol.% на 550 °C.

У систему $\text{BaCO}_3 - \text{CaCO}_3$ комплетан чврсти раствор постоји изнад 850 °C. Растворљивост CaCO_3 у BaCO_3 је 3,5 mol. % на 400 °C и расте до приближно 5 mol. % на 700 °C. Растворљивост BaCO_3 у CaCO_3 је врло мала на температурама испод 600 °C.

Chang (1971) испитивао је фазне односе чврстих раствора у системима $\text{SrCO}_3 - \text{BaCO}_3$, $\text{CaCO}_3 - \text{SrCO}_3$, $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3$ и $\text{CaCO}_3 - \text{SrCO}_3 - \text{BaCO}_3$ у температурном опсегу између 400 и 750 °C и на притисцима од 10 и 35 kbara. У овоме раду потврђују се нека запажања из претходног рада (Chang, 1965).

Комплетна серија чврстих раствора арагонитског типа постоји у систему $\text{SrCO}_3 - \text{BaCO}_3$, и промена параметара јединичне ћелије у односу на састав показује линеарну зависност.

У систему $\text{CaCO}_3 - \text{SrCO}_3$ постоји двофазни регион који се састоји и од арагонитског и од калцитског типа чврстих раствора. Са порастом притиска, калцитски регион нестаје, и фазе калцитског типа нису пронађене у систему на 25 kbara. Већи Sr јон тежи да стабилизује фазу арагонитског типа на вишим температурама при константном притиску. Растворљивост CaCO_3 у стронцијаниту опада са порастом температуре. Промена параметара (a_0 , b_0 и c_0) димензија јединичних ћелија у односу на састав показује линеарну зависност. Област ромбичних чврстих раствора смањује се са порастом температуре од комплетне серије испод 420 °C до ограничене серије

између Sr_{100} и $\text{Ca}_{65}\text{Sr}_{35}$ на 750°C , док растворљивост SrCO_3 у калциту расте до близу 15 mol. % на 750°C .

Међусобна растворљивост између крајњих чланова система CaCO_3 - BaCO_3 веома је ограничена.

У тернарном систему на 550°C и 10 кбага растворљивост баријума у Са-богатом делу мања је од 3 mol. %, док је растворљивост CaCO_3 у Ва-богатом делу ограничена на 5 mol. %, а SrCO_3 може примити приближно 30 mol. % комбинованих Са и Ва карбоната. На 550°C и 15 кбага арагонит је стабилна форма CaCO_3 , а постоји комплетна серија од BaCO_3 преко SrCO_3 до CaCO_3 .

Chang и Brice (1972) испитивали су бинарне и тернарне фазне односе у системима CaCO_3 - SrCO_3 - PbCO_3 и CaCO_3 - BaCO_3 - PbCO_3 у температурном опсегу 400 - 750°C и на 10 и 15 кбага. Комплетна серија чврстих раствора постоји у системима SrCO_3 - PbCO_3 и BaCO_3 - PbCO_3 , и линеарна зависност између параметара јединичне ћелије (a_0 , b_0 и c_0) и састава је установљена.

У систему CaCO_3 - PbCO_3 постоји двофазни регион чврстих раствора арагонитског и калцитског типа чврстог раствора на 10 кбага, док на 15 кбага фаза калцитског типа није пронађена. На 550°C и 15 кбага, постоји комплетна серија чврстих раствора CaCO_3 - PbCO_3 арагонитског типа. У природи, олово је уобичајено пронађено у арагонитима, замењујући калцијум, иако је његов јонски радијус приближно 20 % већи од калцијума. Растворљивост CaCO_3 у цезиту, са друге стране, расте са опадањем температуре.

Систем CaCO_3 - SrCO_3 - PbCO_3 је испитиван на 550°C и 10 кбага. Чврсти раствор калцитског типа који је ограничен са 38 mol.% PbCO_3 и 6 mol. % SrCO_3 одвојен је од чврстог раствора арагонитског типа дво-фазним регионом чврстих раствора калцитског и арагонитског типа. Исти систем на 550°C и 15 кбага не показује присуство фаза калцитског типа. Сви узорци са више од 10 mol. % SrCO_3 стварали су једну фазу структуре арагонитског типа. Промена међуплосних растојања рефлексија (111) и (221) су рачунате у функцији састава. Установљене су линеарне зависности у оба случаја, а приказано је и неколико линија подједнаких међуплосних растојања d_{221} у овом трокомпонентном дијаграму.

У систему CaCO_3 - BaCO_3 - PbCO_3 на 550°C и 15 кбара постоје два једнофазна региона. Један је чврсти раствор арагонитског типа, а други је неуређени чврсти раствор калцитског типа који је стабилан само у централном делу система. Такође, постоје два двофазна региона и један трофазни регион.

Chang и Brice (1972) такође су установили да појаве природних карбоната интермедијарног састава из система SrCO_3 - PbCO_3 и BaCO_3 - PbCO_3 још нису забележене, иако њихови експерименти показују да би комплетна серија чврстих раствора требало да буде све до 400°C . То објашњавају тиме да олову више одговара S или SO_4 чиме се стварају сулфиди или сулфати олова, док Ba и Sr стварају карбонате.

Brice и Chang (1973) потврдили су постојање комплетних чврстих раствора CaCO_3 - SrCO_3 и SrCO_3 - BaCO_3 .

Speer и Hensley-Dunn (1976) испитивали су природне стронцијаните из 12 локалности и утврдили да се налазе дуж линије CaCO_3 - SrCO_3 између $\text{Sr}_{0,968}\text{Ca}_{0,029}$ и $\text{Sr}_{0,753}\text{Ca}_{0,244}$.

Димензије јединичних ћелија, d_{132} и густина мењају се линеарно у односу на састав. Одређене су и једначине за одређивање садржаја SrCO_3 (у mol. %) преко d_{132} , a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , D_{nat} и D_{syn} .

Baldasari и Speer (1979) испитивали су 17 природних витерита из различитих локалности и утврдили да имају Sr замену (до 11 mol. %), мање садржаје Ca (< 1 mol. %) и да су без Pb. Већина витерита садржи мање од 4 mol. % Sr и 0,5 mol. % Ca.

Димензије јединичних ћелија и густина се мењају линеарно у односу на састав у целом испитиваном опсегу. Одређене су и једначине за одређивање садржаја SrCO_3 (у mol. %) преко d_{220} и D.

Зависност средњег јонског радијуса у односу на запремину се код природних витерита налази нешто изнад равни која спаја чисте крајње чланове BaCO_3 - SrCO_3 - CaCO_3 , што указује на мали позитивни вишак запремине чврстог раствора.

У нашој Земљи постоји само неколико кристалографских података за ромбичне карбонате. Тако су за арагонит приказани некомплетни подаци (Вујановић и Теофиловић, 1978) и комплетни

(Томић, 1999 и Танчић, 2002), и комплетни за церузит (Томић, 1999 и Танчић и др., 2002).

У овом раду биће разматрана проблематика одређивања састава чврстих раствора између крајњих чланова ромбичних карбоната (арагонита, стронцијанита, церузита и витерита).

Биће извршена математичка прерачунавања преко разних кристалографских параметара помоћу којих ће бити утврђени састави познатих чврстих раствора.

Наша математичка прорачунавања биће упоређена са свим осталим прерачунавањима познатим у литературним подацима.

На тај начин биће утврђена веза између састава ромбичних карбоната и одређених кристалографских параметара.

Помоћу ове утврђене везе између састава и одређених кристалографских параметара биће израчунати односи за две, а касније и за три (четири) компоненте, што ће бити основ за прављење двокомпонентних и трокомпонентних (четворокомпонентних) дијаграма.

Услед велике обимности израчунавања, у првом делу овог испитивања биће извршени прорачуни за систем $\text{CaCO}_3 - \text{SrCO}_3$, а касније за остале системе.

ТЕОРИЈА И МОГУЋНОСТИ

Услов који је потребан за евентуално математичко израчунавање састава чврстих раствора преко кристалографских параметара је, пре свега, утврђивање типа зависности између кристалографских параметара и састава. То се првенствено односи на утврђивање да ли је та зависност линеарна или не. Ако је зависност линеарна, требало би утврдити да ли је дуж линије која спаја крајње чланове, и који су параметри најпогоднији.

У том смислу би требало помоћу познатих састава чврстих раствора ромбичних карбоната, који су и кристалографски дефинисани, одредити везу између њиховог састава и кристалографских параметара.

Од кристалографских параметара би се могле користити димензије јединичне ћелије и рефлексије које задовољавају следеће услове:

- да су заступљене код већине ромбичних карбоната,
- да су у доброј корелацији са хемијским саставом,
- да су довољно високог интензитета,
- да нису дифузне,
- да су у угаоном опсегу 2θ већем од нпр. 35° , када долази до раздвајања α_1 и α_2 зрачења.

Као што се може видети у уводу, Holland и др. (1963) утврдили су за чврсти раствор $\text{CaCO}_3 - \text{SrCO}_3$ да се параметар a_0 јединичне ћелије мења линеарно, док су b_0 и V_0 нешто испод, а c_0 нешто изнад линије која спаја крајње чланове.

Испитивањима које су извршили Chang (1965 и 1971), Chang и Brice (1972), и Brice и Chang (1973), утврђена је линеарна зависност између параметара јединичне ћелије (a_0 , b_0 и c_0) и састава код система $\text{CaCO}_3 - \text{SrCO}_3$, $\text{CaCO}_3 - \text{PbCO}_3$, $\text{CaCO}_3 - \text{BaCO}_3$, $\text{SrCO}_3 - \text{PbCO}_3$, $\text{SrCO}_3 - \text{BaCO}_3$ и $\text{PbCO}_3 - \text{BaCO}_3$. Ова линеарна зависност се, зависно од система, јавља на различитим температурама и притисцима.

Speer и Hensley-Dunn (1976) утврдили су за стронцијаните чврстог раствора $\text{CaCO}_3 - \text{SrCO}_3$ да се димензије јединичних ћелија, d_{132} и густина мењају линеарно у односу на састав.

Baldasari и Speer (1979) утврдили су да се за систем $\text{BaCO}_3 - \text{SrCO}_3 - (\text{CaCO}_3)$ димензије јединичних ћелија, d_{220} и густина мењају линеарно у односу на састав у целом испитиваном опсегу. Зависност средњег јонског радијуса у односу на запремину налази се нешто изнад равни која спаја чисте крајње чланове, што указује на мали позитивни вишак запремине чврстог раствора.

Ако је услов линеарности задовољен, и ако та линеарност иде дуж линије која спаја крајње чланове, може се користити следећа једначина за линеарну промену кристалографских параметара у односу на састав:

$$C_{AB} = x_A C_A + x_B C_B,$$

где су:

Таблица II.

- x_A - заступљеност фазе А (у 1/100 mol. %),
 x_B - заступљеност фазе В (у 1/100 mol. %),
 C_A - вредност одговарајућег кристалографског параметра фазе А,
 C_B - вредност одговарајућег кристалографског параметра фазе В, и
 C_{AB} - вредност одговарајућег кристалографског параметра чврстог раствора фазе А и фазе В,

при чему је $C_B > C_A$, тј. фаза В је са већим јонским радијусом од фазе А.

Пошто је:

$$x_B = 1 - x_A$$

онда,

$$C_{AB} = x_A C_A + (1 - x_A) C_B,$$

$$C_{AB} = x_A C_A + C_B - x_A C_B,$$

$$C_{AB} = x_A (C_A - C_B) + C_B,$$

$$C_{AB} - C_B = x_A (C_A - C_B),$$

$$x_A (C_B - C_A) = C_B - C_{AB},$$

$$x_A = (C_B - C_{AB}) / (C_B - C_A),$$

а да би се заступљеност x_A добила у mol. %, треба помножити са 100, тј.:

$$x_A = 100((C_B - C_{AB}) / (C_B - C_A)).$$

Квалитетне кристалографске податке (са ознаком * JCPDS) за крајње чланове ромбичних карбоната, приказали су:

- за арагонит Keller и др. (1989, JCPDS 41-1475),
- за стронцијанит Swanson и Fuyat (1954, JCPDS 05-0418),
- за церузит Martin и McCarthy (1993, JCPDS 47-1734), и
- за витерит Kern и др. (1993, JCPDS 45-1471).

Као основ за наша испитивања и математичке прорачуне биће узети ови кристалографски подаци, који су приказани у табели 1.

Одређивање састава чврстих решетки ромбичних карбоната ...

Табела 1: Кристалографски подаци и израчунања густина за арагонит, стронцијанит, церузит и витерит.

h k l	арагонит (JCPDS 41-1475)		стронцијанит (JCPDS 05-0418)		церузит (JCPDS 47-1734)		витерит (JCPDS 45-1471)	
	d	I	d	I	d	I	d	I
1 1 0 ^(a)	4,2120	3	4,3670	14	4,4180	15	4,5629	8
0 2 0 ^(a)	3,9840	1	4,2070	6	4,2520	5	4,4520	4
1 1 1 ^(a)	3,3970	100	3,5350	100	3,5900	100	3,7215	100
0 2 1 ^(a)	3,2740	50	3,4500	70	3,5000	37	3,6603	50
0 0 2 ^(a)	2,8720	6	3,0140	22	3,0730	21	3,2164	20
1 2 1 ^(a)	2,7330	9	2,8590	5	2,9000	2	3,0145	2
0 1 2 ^(a)	2,7020	60	2,8380	20	2,8910	2	3,0251	6
1 0 2 ^(a)			2,5960	12	2,6430	1	2,7518	4
0 3 1							2,6948	<1
2 0 0 ^(a)	2,4810	40	2,5540	23	2,5880	9	2,6571	18
1 1 2 ^(a)	2,3730	45	2,4810	34	2,5230	19	2,6290	30
1 3 0 ^(a)	2,3420	25	2,4580	40	2,4900	23	2,5912	40
0 2 2 ^(a)	2,3300	25	2,4511	33	2,4900	23	2,6074	16
2 1 1 ^(a)	2,1900	12	2,2646	5			2,3681	1
1 3 1	2,1680	2						
1 2 2	2,1080	20						
2 2 0 ^(a)	2,1080	20	2,1831	16	2,2130	5	2,2817	12
0 4 0 ^(a)			2,1035	7	2,1270	1	2,2260	4
2 2 1 ^(a)	1,9774	55	2,0526	50	2,0820	21	2,1505	50
0 3 2	1,9500	1						
0 4 1 ^(a)	1,8821	25	1,9860	26	2,0100	6	2,1035	20
2 0 2 ^(a)	1,8775	25	1,9489	21	1,9803	7	2,0487	18
0 1 3	1,8616	2						
2 1 2	1,8275	4						
1 3 2 ^(a)	1,8149	20	1,9053	35	1,9340	15	2,0179	40
1 4 1 ^(a)	1,7598	3	1,8514	3			1,9554	<1
1 1 3 ^(a)	1,7430	25	1,8253	31	1,8590	15	1,9407	30
2 3 1 ^(a)	1,7290	12	1,8023	4			1,8924	1
0 2 3 ^(a)	1,7257	16	1,8134	16	1,8461	8	1,9319	14
2 2 2 ^(a)	1,6984	2	1,7685	7	1,7956	3	1,8610	6
0 4 2 ^(a)	1,6369	3	1,7253	5	1,7498	1	1,8304	3
1 2 3	1,6300	1					1,8162	<1
3 1 0 ^(a)	1,6198	2	1,6684	3	1,6921	1	1,7376	3
2 4 0 ^(a)			1,6236	4	1,6442	1	1,7064	3
3 1 1 ^(a)	1,5588	4	1,6080	13	1,6312	4	1,6774	12
0 5 1 ^(a)	1,5357	2			1,6408	1	1,7165	<1
1 5 0 ^(a)			1,5981	3	1,6172	1	1,6884	2
2 4 1 ^(a)	1,4993	4	1,5676	13	1,5883	4	1,6492	14

Таблица II.

	арагонит (JCPDS 41-1475)		строцијанит (JCPDS 05-0418)		церузит (JCPDS 47-1734)		интерит (JCPDS 45-1471)	
2 1 3	1,4891	1						
3 2 1	1,4764	2					1,5948	<1
1 5 1 ^(a)	1,4672	4	1,5447	11	1,5633	3	1,6331	12
0 0 4 ^(a)	1,4360	1	1,5072	3	1,5366	1	1,6082	3
2 2 3 ^(a)	1,4167	1	1,4782	6	1,5032	3	1,5626	6
0 1 4	1,4132	3					1,5826	<1
3 1 2 ^(a)	1,4107	4	1,4596	4	1,4819	2	1,5287	3
3 3 0 ^(a)	1,4040	3	1,4551	9	1,4754	4	1,5211	7
0 4 3 ^(a)	1,3804	<1			1,4751	4	1,5443	2
2 4 2 ^(a)	1,3663	2	1,4293	6	1,4496	3	1,5074	3
3 3 1	1,3639	2						
1 1 4 ^(a)	1,3592	5	1,4246	7	1,4515	2	1,5168	5
0 2 4 ^(a)	1,3507	2			1,4455	2	1,5126	2
3 2 2	1,3487	3						
1 5 2 ^(a)	1,3416	2	1,4120	5	1,4307	1	1,4950	3
1 4 3	1,3290	1						
0 6 0 ^(a)	1,3290	1	1,4024	4	1,4186	1	1,4839	3
2 5 1	1,3058	1						
1 2 4	1,3035	1						
3 3 2 ^(a)	1,2615	5	1,3103	10	1,3296	2	1,3753	12
1 6 1	1,2521	1						
2 0 4 ^(a)	1,2427	3	1,2977	4	1,3214	1		
3 4 1	1,2427	3						
3 1 3 ^(a)	1,2365	6	1,2840	13	1,3044	4		
4 0 0 ^(a)	1,2406	4	1,2766	4	1,2951	1	1,3286	4
0 5 3	1,2245	3						
1 3 4 ^(a)	1,2245	3			1,3071	3	1,3664	10
2 5 2	1,2149	2						
0 6 2 ^(a)	1,2059	4			1,2885	2	1,3474	14
2 4 3 ^(a)	1,2059	4			1,2823	2	1,3352	7
1 5 3 ^(a)	1,1890	3			1,2693	1	1,3266	8
2 2 4 ^(a)	1,1864	2			1,2620	<1	1,3145	2
1 6 2	1,1711	3						
2 6 0 ^(a)	1,1711	3			1,2439	1	1,2956	6
0 4 4 ^(a)	1,1642	1			1,2459	1	1,3035	1
3 4 2	1,1642	1						
0 1 5							1,2732	<1
4 2 0					1,2385	1	1,2732	<1
3 5 0							1,2559	<1
4 2 1 ^(a)	1,1600	2			1,2146	1	1,2489	5
a ₀ ^(a)	4,962		5,107		5,178		5,314	

Одређивање састава чврстих решења ромбичних карбоната ...

	арагонит (JCPDS 41-1475)	стронцијанит (JCPDS 05-0418)	церузит (JCPDS 47-1734)	витерит (JCPDS 45-1471)
$b_0^{(a)}$	7,968	8,414	8,515	8,903
$c_0^{(a)}$	5,743	6,029	6,146	6,433
$V_0^{(a)}$	227,11	259,07	270,98	304,42
$D_x^{(a)}$	2,927	3,785	6,550	4,306

^(a) - кристалографски параметар који је заједнички за већину минерала у табели 1.

Као што се може видети из табеле 1, неки кристалографски параметри су присутни само за једну фазу ромбичних карбоната. Самим тим, ти параметри нису потребни и због тога ће бити изузети из израчунавања. То су следеће hkl рефлексије: 031, 131, 122, 032, 013, 212, 213, 331, 322, 143, 251, 124, 161, 341, 053, 252, 162, 342, 015 и 350. Такође ће бити изузете и рефлексије са hkl: 123, 321, 014 и 420, које су такође веома ретке.

Пошто је констатовано да је зависност између кристалографских параметара и састава линеарна, а да за сва четири крајња члана ове изоморфне серије постоје полазни кристалографски подаци, то ће бити основа за наше математичке прорачуне.

РЕЗУЛТАТИ МАТЕМАТИЧКИХ ПРОРАЧУНА И ДИСКУСИЈА

Систем CaCO_3 - SrCO_3

У литературним подацима познати су неки чврсти раствори из система CaCO_3 - SrCO_3 .

Табела 2: Препријављени хемијски састав и кристалохемијска формула калциостронцијанија Dietrich-а (1960) на основу 3 О атома.

ОКСИ	%	број атома на основу 3 О атома ⁽¹⁾
CaO	8,10	0,200 Ca
SrO	60,10 ⁽¹⁾	0,800 Sr
CO ₂	31,80 ⁽¹⁾	1,000 C
Σ	100,00 ⁽¹⁾	3,000 O

⁽¹⁾ - овај рад.

Dietrich (1960) испитивао је калциостронцијанит из Вирџиније (САД) са 8,10 % CaO. Пошто су хемијски подаци непотпуни, може се претпоставити следећи хемијски састав који је приказан у табели 2.

Mitchell и Pharr (1961) такође су испитивали калциостронцијанит из Вирџиније, али са 10,60 % CaO. Пошто су и овде хемијски подаци непотпуни, може се претпоставити следећи хемијски састав који је приказан у табели 3.

Табела 3: Претпостављени хемијски састав и кристалохемијска формула калциостронцијанића Mitchell-а и Pharr-а (1961) на основу 3 O атома.

оксид	%	број атома на основу 3 O атома ⁽¹⁾
CaO	10,60	0,256 Ca
SrO	56,95 ⁽¹⁾	0,743 Sr
CO ₂	32,45 ⁽¹⁾	1,000 C
Σ	100,00 ⁽¹⁾	3,000 O

⁽¹⁾ - овај рад

Vasil'ev и Chesnokov (1992) испитивали су чврсти раствор (Sr,Ca)CO₃ из Сибира (Русија) са скоро подједнаким односом CaCO₃ и SrCO₃. Хемијски састав и израчуната кристалохемијска формула овог узорка приказани су у табели 4.

Табела 4: Хемијски састав и кристалохемијска формула узорка Vasil'ev-а и Chesnokov-а (1992) на основу 3 O атома.

оксид	%	прерачун на 100 % ⁽¹⁾	број атома на основу 3 O атома ⁽¹⁾
CaO	19,60	20,04	0,457 Ca
SrO	42,79	43,75	0,539 Sr
PbO	1,10	1,12	0,006 Pb
BaO	0,82	0,84	0,007 Ba
CO ₂	33,50	34,25	0,995 C
Σ	97,81	100,00	3,000 O

⁽¹⁾ - овај рад.

Кристалографски подаци које је приказао Dietrich (1960) непотпуни су, јер су дате само d-вредности и интензитети, па је у овом раду овај минерал индексан и израчунате су димензије јединичне ћелије. Такође, неке d-вредности које су приказали Mitchell и

Одређивање састава чврстих решења ромбичних карбоната ...

Pharr (1961) нису регуларне, односно d-вредности 2,4600 и 2,4300 припадају Милеровим индексима 112 и 130, тако да су и овде израчунате димензије јединичне ћелије. Ови подаци су заједно са подацима Vasil'ev-a и Chesnokov-a (1992), као и са израчунатим вредностима за CaCO₃, приказани у табели 5.

Табела 5: Кристаллографски параметри за (Sr,Ca)CO₃ карбонате (Dietrich, 1960; Mitchell и Pharr, 1961 и Vasil'ev и Chesnokov, 1992) и израчунате вредности за CaCO₃ (u mol. %).

h k l	(Sr _{0,530} Ca _{0,470})CO ₃ (JCPDS 44-1421)			(Sr _{0,743} Ca _{0,256}) _{0,999} C _{1,000} O ₃ ⁽¹⁾ (Mitchell и Pharr, 1961)			(Sr _{0,800} Ca _{0,200}) _{1,000} C _{1,000} O ₃ ⁽¹⁾ (Dietrich, 1960)		
	d	I	CaCO ₃	d	I	CaCO ₃	d	I	CaCO ₃
1 1 0 ^(a,b)				4,3300	vw	23,87	4,3400	w	17,42
0 2 0 ^(a,b)				4,1600	vw	21,08	4,1700	vw	16,59
1 1 1 ^(a,b)	3,4870	100	34,78	3,5100	vvs	18,12	3,5100	vvs	18,12
0 2 1 ^(a,b)	3,3820	60	38,64	3,4000	vs	28,41	3,4100	vs	22,73
0 0 2 ^(a,b)	2,9680	13	32,39	2,9800	mw	23,94	2,9800	w	23,94
1 2 1 ^(a)									
0 1 2 ^(a,b)	2,7890	27	36,03	2,8100	m	20,59	2,8150	w	16,91
1 0 2 ^(a,b)	2,5540	16	/	2,5800	w	/	2,5800	vw	/
2 0 0 ^(a,b)	2,5290	16	34,25	2,5300	mw	32,88	2,5400	s	19,18
1 1 2 ^(a,b)	2,4390	40	38,89	2,4600 ⁽¹⁾	m	19,44	2,4600	m	19,44
1 3 0 ^(a,b,2)	2,4060	32	44,83	2,4300 ⁽¹⁾	s-	24,14	2,4300	vs	24,14
0 2 2 ^(a)									
2 1 1 ^(a,b)	2,2340	4	41,02	2,2500	vw	19,57	2,2500	vw	19,57
2 2 0 ^(a,b,2)	2,1510	13	42,74	2,1600	mw	30,76	2,1650	m	24,10
0 4 0 ^(a,b)				2,0700	vw	/	2,0750	vw	/
2 2 1 ^(a,b,2)	2,0210	50	42,02	2,0400	s	16,76	2,0400	s	16,76
0 4 1 ^(a,b,2)	1,9390	15	45,24	1,9600	mw	25,02	1,9600	m	25,02
2 0 2 ^(a,b,2)	1,9220	19	37,68	1,9300	mw	26,47	1,9350	mw	19,47
1 3 2 ^(a,b,2)	1,8670	27	42,37	1,8800	m	27,99	1,8850	m	22,46
1 4 1 ^(a)									
1 1 3 ^(a,b)	1,7930	5	39,25	1,8100	mw	18,59	1,8100	m	18,59
2 3 1 ^(a)									
0 2 3 ^(a,b)	1,7780	19	40,36	1,7900	w	26,68	1,8000	mw	15,28
2 2 2 ^(a,b,2)	1,7400	3	40,66	1,7500	vw	26,39	1,7500	vw	26,39
0 4 2 ^(a,b)	1,6860	3	44,46	1,7000	vw	28,62	1,7050	vw	22,96
3 1 0 ^(a,b)	1,6500	2	37,86	1,6500	vw-	37,86	1,6600	vw	17,28
2 4 0 ^(a)									
3 1 1 ^(a,b)	1,5880	8	40,65	1,6000	mw	16,26	1,6000	mw	16,26
0 5 1 ^(a)									
1 5 0 ^(a)									
2 4 1 ^(a,b,2)	1,5370	6	44,80	1,5500	mw	25,77	1,5500	mw	25,77
1 5 1 ^(a,b,2)	1,5090	6	46,06	1,5300	w	18,97	1,5300	vw	18,97
0 0 4 ^(a,b)				1,4900	vw	24,16	1,4900	vw	24,16
2 2 3 ^(a)	1,4550	3	37,72						
3 1 2 ^(a)	1,4400	3	40,08						

Таблица II.

	$(\text{Sr}_{0,530}\text{Ca}_{0,470})\text{CO}_3$ (JCPDS 44-1421)			$(\text{Sr}_{0,743}\text{Ca}_{0,256})_{0,999}\text{C}_{1,000}\text{O}_3^{(1)}$ (Mitchell и Pharr, 1961)			$(\text{Sr}_{0,800}\text{Ca}_{0,200})_{1,000}\text{C}_{1,000}\text{O}_3^{(1)}$ (Dietrich, 1960)		
3 3 0 ^(a)				1,4400	vw	29,55			
0 4 3 ^(a)							1,4400	vw	/
2 4 2 ^(a)				1,4100	vw	30,63			
1 1 4 ^(a)	1,4000	5	40,00				1,4100	vw	22,32
0 2 4 ^(a)									
1 5 2 ^(a)									
0 6 0 ^(a)				1,3800	vw	30,52			
3 3 2 ^(a,b)	1,2900	5	41,60	1,3000	mw	21,11	1,3000	vw	21,11
2 0 4 ^(a)	1,2760	3	39,45						
3 1 3 ^(a)				1,2700	mw	29,47			
4 0 0 ^(a)	1,2630	10	37,78						
1 3 4 ^(a)							1,2700	mw	/
0 6 2 ^(a)									
2 4 3 ^(a)									
1 5 3 ^(a)									
2 2 4 ^(a)									
2 6 0 ^(a)									
0 4 4 ^(a)									
4 2 1 ^(a)									
$a_0^{(a,b,2,3)}$	5,054	36,55		5,069(4) ⁽¹⁾		26,21	5,080(3) ⁽¹⁾		18,62
$b_0^{(a,b,2,3)}$	8,209	45,96		8,285(7) ⁽¹⁾		28,92	8,312(6) ⁽¹⁾		22,87
$c_0^{(a,b,2,3)}$	5,916	39,51		5,967(4) ⁽¹⁾		21,68	5,969(3) ⁽¹⁾		20,98
$V_0^{(a,b,2,3)}$	245,44	42,65		250,6(2) ⁽¹⁾		26,50	252,0(2) ⁽¹⁾		22,12
$D_x^{(a,b)}$	3,352	50,47		3,590 ⁽¹⁾		22,73	3,650 ⁽¹⁾		15,73
sr. vr. I ⁽²⁾	42,39			25,04			22,13		
sr. vr. II ⁽²⁾	41,17			25,83			21,15		

(b) - кристалографски параметар који је заједнички за већину минерала у табели 5.

(1) - овај рад

(2) - коришћени параметри за средњу вредност (I)

(3) - коришћени параметри за средњу вредност (II)

Из табеле 5 може се видети да вредности добијене помоћу a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , d_{130} , d_{220} , d_{221} , d_{041} , d_{202} , d_{132} , d_{222} , d_{241} , и d_{151} , углавном задовољавају услове који су поменути у претходном поглављу, тј. који су потребни да би се помоћу њих вршили прорачуни. Такође, може се видети да су добијене средње вредности (I и II) за CaCO_3 прилично блиске саставима добијеним из хемијских анализа, с обзиром да су калциостронцијанити Dietrich-a (1960) и Mitchell-a и Pharr-a (1961) давно урађени мање прецизним инструментима, док (Ca,Sr)-карбонат Vasil'ev-a и Chesnokov-a, (1992) нема ознаку висококвалитетног JCPDS узорка (*).

Одређивање састава чврстих расивоа ромбичних карбоната ...

Speer и Hensley-Dunn (1976) приказали су следеће једначине за одређивање састава стронцијанита:

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-2116,24 + 1162,84 * d_{132}) \pm 0,95;$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-3886,02 + 702,03 * a_0) \pm 2,37;$$

Овде морамо да нагласимо да смо приметили да је у овој једначини (стр. 1003) вероватно дошло до штампарске грешке, јер се добијају немогуће вредности, тако да би, по нашем мишљењу, ова једначина требало да буде:

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-3486,02 + 702,03 * a_0) \pm 2,37;$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-1746,35 + 219,41 * b_0) \pm 1,00;$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-2156,62 + 373,83 * c_0) \pm 2,26;$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-734,63 + 3,219 * V_0) \pm 0,79;$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-367,47 + 123,18 * D_{\text{nat}}) \pm 0,29; i$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-381,35 + 127,33 * D_{\text{syn}}) \pm 0,45.$$

Ове једначине ће бити употребљене да би се одредио садржај SrCO₃, односно CaCO₃ (100 – SrCO₃) (Ca,Sr) карбоната који су испитивани у табели 5. Ови резултати су, заједно са нашим израчунатим CaCO₃ (у mol.%) и средњим вредностима, приказани у табели 6.

Табела 6: Израчунајни садржаји SrCO₃ и CaCO₃ помоћу једначина Speer и Hensley-Dunn (1976), заједно са нашим израчунајним CaCO₃ и средњим вредностима (у mol. %).

	(Sr _{0,530} Ca _{0,470})CO ₃ (JCPDS 44-1421)			(Sr _{0,743} Ca _{0,256}) _{0,999} C _{1,000} O ₃ ⁽¹⁾ (Mitchell и Pharr, 1961)			(Sr _{0,800} Ca _{0,200}) _{1,000} C _{1,000} O ₃ ⁽¹⁾ (Dietrich, 1960)		
	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾
d ₁₃₂	54,78	45,22	42,37	69,90	30,10	27,99	75,71	24,29	22,46
a ₀	62,04	37,96	36,55	72,57	27,43	26,21	80,29	19,71	18,62
b ₀	54,79	45,21	45,96	71,46	28,54	28,92	77,39	22,61	22,87
c ₀	54,96	45,04	39,51	74,02	25,98	21,68	74,77	25,23	20,98
V ₀	55,44	44,56	42,65	72,05	27,95	26,50	76,56	23,44	22,12
D _x	45,43	54,57	50,47	74,75	25,25	22,73	82,14	17,86	15,73
sred. vr.	54,57	45,43	42,92	72,46	27,54	25,67	77,81	22,19	20,46

(1) - овај рад

(4) - једначине (Speer и Hensley-Dunn, 1976)

Таблица II.

Из табеле 6 може се видети да су нашим прорачунима добијене боље средње вредности за карбонате састава $(\text{Sr}_{0,743}\text{Ca}_{0,256})_{0,999}\text{C}_{1,000}\text{O}_3$ и $(\text{Sr}_{0,800}\text{Ca}_{0,200})_{1,000}\text{C}_{1,000}\text{O}_3$, а лошије за $(\text{Sr}_{0,530}\text{Ca}_{0,470})\text{CO}_3$.

Speer и Hensley-Dunn (1976) испитали су 12 калциостронцијанита из разних локалности. Вредности садржаја SrCO_3 који су израчунати преко њихових једначина су, заједно са израчунатим CaCO_3 ($100 - \text{SrCO}_3$) и израчунатим CaCO_3 (у mol. %) преко наше једначине, приказани су у Табелама 7-14.

Табела 7: Израчунајши садржаји SrCO_3 и CaCO_3 помоћу једначине за d_{132} -измерено (Speer и Hensley-Dunn, 1976), заједно са нашим израчунајшим CaCO_3 (у mol. %).

Sr	Ca	Pb	Ba	$d_{132\text{meas}}$	$\text{SrCO}_3^{(4)}$	$\text{CaCO}_3^{(4)}$	$\text{CaCO}_3^{(1)}$
0,9655	0,0287	0,0005	0,0028	1,9017	95,13	4,87	3,98
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	1,8984	91,30	8,70	7,63
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	/	/	/	/
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	1,8954	87,81	12,19	10,95
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	/	/	/	/
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	1,8922	84,09	15,91	14,49
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	1,8905	82,11	17,89	16,37
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	1,8891	80,48	19,52	17,92
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	1,8879	79,09	20,91	19,25
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	1,8850	75,71	24,29	22,46
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	/	/	/	/
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	1,8830	73,39	26,61	24,67

⁽¹⁾ - овај рад

⁽⁴⁾ - једначина (Speer и Hensley-Dunn, 1976)

Табела 8: Израчунајши садржаји SrCO_3 и CaCO_3 помоћу једначине за d_{132} -израчунајшо (Speer и Hensley-Dunn, 1976), заједно са нашим израчунајшим CaCO_3 (у mol. %).

Sr	Ca	Pb	Ba	$d_{132\text{calc}}$	$\text{SrCO}_3^{(4)}$	$\text{CaCO}_3^{(4)}$	$\text{CaCO}_3^{(1)}$
0,9655	0,0287	0,0005	0,0028	1,9022	95,71	4,29	3,43
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	1,8985	91,41	8,59	7,52
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	1,8954	87,81	12,19	10,95
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	1,8957	88,16	11,84	10,62
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	1,8922	84,09	15,91	14,49
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	1,8916	83,39	16,61	15,15
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	1,8906	82,22	17,78	16,26
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	1,8897	81,18	18,82	17,26
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	1,8881	79,32	20,68	19,03
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	1,8861	76,99	23,01	21,24
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	1,8853	76,06	23,94	22,12
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	1,8839	74,43	25,57	23,67

⁽¹⁾ - овај рад

⁽⁴⁾ - једначина (Speer и Hensley-Dunn, 1976)

Одређивање састава чврстих решења

**Табела 9: Израчунајни садржаји $SrCO_3$,
(Speer и Hensley-Dunn, 1976),
 $CaCO_3$ (у mol.%).**

Sr	Ca	Pb	Ba	a_0
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	5,1028
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	5,0984
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	5,0944
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	5,0936
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	5,0888
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	5,0881
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	5,0854
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	5,0841
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	5,0834
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	5,0763
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	5,0789
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	5,0746

⁽¹⁾ - овај рад

⁽⁴⁾ - једначина (Speer и Hensley-Dunn, 1976)

**Табела 10: Израчунајни садржаји $SrCO_3$,
(Speer и Hensley-Dunn, 1976),
 $CaCO_3$ (у mol.%).**

Sr	Ca	Pb	Ba	b_0
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	8,3992
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	8,3759
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	8,3602
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	8,3619
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	8,3440
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	8,3389
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	8,3361
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	8,3317
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	8,3211
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	8,3059
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	8,3154
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	8,3005

⁽¹⁾ - овај рад

⁽⁴⁾ - једначина (Speer и Hensley-Dunn, 1976)

Танчић II.

Табела 11: Израчунајни садржаји $SrCO_3$ и $CaCO_3$ помоћу једначине за c_0 (Speer и Hensley-Dunn, 1976), заједно са нашим израчунајним $CaCO_3$ (у mol. %).

Sr	Ca	Pb	Ba	c_0	$SrCO_3^{(4)}$	$CaCO_3^{(4)}$	$CaCO_3^{(1)}$
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	6,0197	93,72	6,28	3,25
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	6,0115	90,66	9,34	6,12
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	6,0012	86,81	13,19	9,72
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	6,0027	87,37	12,63	9,20
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	5,9917	83,26	16,74	13,04
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	5,9920	83,37	16,63	12,94
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	5,9869	81,46	18,54	14,72
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	5,9847	80,64	19,36	15,49
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	5,9806	79,11	20,89	16,92
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	5,9743	76,75	23,25	19,13
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	5,9716	75,74	24,26	20,07
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	5,9687	74,66	25,34	21,08

⁽¹⁾ - овај рад

⁽⁴⁾ - једначина (Speer и Hensley-Dunn, 1976)

Табела 12: Израчунајни садржаји $SrCO_3$ и $CaCO_3$ помоћу једначине за V_0 (Speer и Hensley-Dunn, 1976), заједно са нашим израчунајним $CaCO_3$ (у mol. %).

Sr	Ca	Pb	Ba	V_0	$SrCO_3^{(4)}$	$CaCO_3^{(4)}$	$CaCO_3^{(1)}$
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	258,00	95,87	4,13	3,35
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	256,71	91,72	8,28	7,38
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	255,59	88,11	11,89	10,89
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	255,66	88,34	11,66	10,67
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	254,42	84,35	15,65	14,55
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	254,24	83,77	16,23	15,11
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	253,80	82,35	17,65	16,49
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	253,51	81,42	18,58	17,40
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	252,97	79,68	20,32	19,09
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	251,90	76,24	23,76	22,43
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	252,20	77,20	22,80	21,50
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	251,41	74,66	25,34	23,97

⁽¹⁾ - овај рад

⁽⁴⁾ - једначина (Speer и Hensley-Dunn, 1976)

Одређивање састава чврстих раси

Табела 13: Израчунајни садржаји SrCO₃ (Speer и Hensley-Dunn, 1976) CaCO₃ (у mol. %).

Sr	Ca	Pb	Ba	D
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	3,7
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	3,7
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	3,7
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	/
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	/
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	3,6
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	3,6
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	3,6
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	3,5
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	/
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	/
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	3,5

⁽¹⁾ - овај рад

⁽⁴⁾ - једначина (Speer и Hensley-Dunn, 1

Табела 14: Израчунајни садржаји SrCO₃ (Speer и Hensley-Dunn, 1976) CaCO₃ (у mol. %).

Sr	Ca	Pb	Ba	D
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	3,77
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	3,71
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	3,70
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	3,70
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	3,66
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	3,66
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	3,64
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	3,64
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	3,62
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	3,61
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	3,59
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	3,59

⁽¹⁾ - овај рад

⁽⁴⁾ - једначина (Speer и Hensley-Dunn, 1

Из табела 7-14 може се видети садржај CaCO₃ из наше једначине, у односу на једначину Speer и Hensley-Dunn (1976)

лавном у корелацији, тј. неке наше вредности су нешто боље, а неке нешто лошије. Вредности за CaCO_3 добијене преко a_0 , c_0 и D_x мање су.

Из резултата свих ових испитивања за систем ромбичних карбоната CaCO_3 - SrCO_3 , може се утврдити да постоји линеарност кристалографских параметара у односу на састав. Та линеарност можда није у потпуности идеална у смислу поклапања са линијом која спаја крајње чланове, али је врло блиска за $d_{132\text{meas}}$, $d_{132\text{calc}}$, b_0 , V_0 и D_m . С друге стране, највероватније да је за a_0 , c_0 и D_x то одступање мало више изражено.

ЗАКЉУЧАК

Испитиване су могућности одређивања састава чврстих раствора ромбичних карбоната (арагонита, стронцијанита, церузита и витерита) помоћу кристалографских параметара.

На основу литературних података претпостављено је да се кристалографски параметри мењају линеарно са саставом, и да је та зависност дуж линије која спаја крајње чланове. Самим тим, могла је да се примени следећа једначина:

$$x_A = 100((C_B - C_{AB}) / (C_B - C_A)).$$

Помоћу ове једначине испитиван је систем CaCO_3 - SrCO_3 , а као основ за та испитивања и математичке прорачуне, узети су кристалографски подаци који су приказани у табели 1.

Претпостављени хемијски састави Dietrich-a (1960) и Mitchell-a и Phag-a (1961), хемијски састав Vasil'ev-a и Chesnokov-a (1992), и израчунате кристалохемијске формуле ових узорака, приказане су у табелама 2-4.

Кристалографски подаци које је приказао Dietrich (1960) непотпуни су, због тога што су дате само d -вредности и интензитети, па је овај минерал индексован и израчунате су димензије јединичне ћелије. Такође, неке d -вредности које су приказали Mitchell и Phag (1961) нису регуларне, односно d -вредности 2,4600 и 2,4300 припадају Милеровим индексима 112 и 130, тако да су и овде израчунате димензије јединичне ћелије.

Ови подаци су, заједно са подацима Vasil'ev-a и Chesnokov-a (1992), као и са израчунатим вредностима за CaCO_3 , приказани у табели 5.

Из табеле 5 може се видети да вредности добијене помоћу a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , d_{130} , d_{220} , d_{221} , d_{041} , d_{202} , d_{132} , d_{222} , d_{241} , и d_{151} , углавном задовољавају теоретске услове, тј. који су потребни да би се помоћу њих вршили прорачуни. Такође, може се видети да су добијене средње вредности (I и II) за CaCO_3 прилично блиске саставима добијеним из хемијских анализа, с обзиром да су калциостронцијанити Dietrich-a (1960) и Mitchell-a и Pharr-a (1961) давно урађени мање прецизним инструментима, док (Ca,Sr)-карбонат Vasil'ev-a и Chesnokov-a (1992) нема ознаку висококвалитетног JCPDS узорка (*).

Speer и Hensley-Dunn (1976) приказали су неколико једначина за одређивање састава стронцијанита, и те једначине су употребљене за одређивање садржаја SrCO_3 , односно CaCO_3 (100 - SrCO_3) карбоната који су испитивани у табели 5. Ови резултати су, заједно са израчунатим CaCO_3 (у mol. %) преко наше једначине и средњим вредностима, приказани у табели 6.

Из табеле 6 може се видети да су нашим прорачунима добијене боље средње вредности за карбонате састава $(\text{Sr}_{0,743}\text{Ca}_{0,256})_{0,999}\text{C}_{1,000}\text{O}_3$ и $(\text{Sr}_{0,800}\text{Ca}_{0,200})_{1,000}\text{C}_{1,000}\text{O}_3$, а лошије за $(\text{Sr}_{0,530}\text{Ca}_{0,470})\text{CO}_3$.

Speer и Hensley-Dunn (1976) испитали су 12 калциостронцијанита из разних локалности. Вредности садржаја SrCO_3 који су израчунати преко њихових једначина су, заједно са израчунатим CaCO_3 (100 - SrCO_3) и израчунатим CaCO_3 (у mol. %) преко наше једначине, приказани у табелама 7-14.

Из табела 7-14 може се видети да су добијени садржаји CaCO_3 из наше једначине, у односу на резултате добијене из једначина Speer и Hensley-Dunn (1976), за $d_{132\text{meas}}$, $d_{132\text{calc}}$, b_0 , V_0 и D_m углавном у корелацији, тј. неке наше вредности су нешто боље, а неке нешто лошије. Вредности за CaCO_3 , добијене преко a_0 , c_0 и D_m мање су.

Из резултата свих ових испитивања за систем ромбичних карбоната CaCO_3 - SrCO_3 , може се утврдити да постоји линеарност кристалографских параметара у односу на састав. Та линеарност

можда није у потпуности идеална, у смислу поклапања са линијом која спаја крајње чланове, али је врло блиска за $d_{132\text{meas}}$, $d_{132\text{calc}}$, b_0 , V_0 и D_m . С друге стране, највероватније да је за a_0 , c_0 и D_x то одступање мало више изражено.

Због тога, претпостављамо да би се могла користити наша једначина за одређивање састава из кристалографских параметара, са вероватно нешто мало већом грешком него што је то случај код једначина Speer и Hensley-Dunn (1976), а нарочито зато што је једноставна и може да се користи и за остале системе.

Изгледа да су за израчунавања најпогоднији следећи кристалографски параметри: a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , d_{130} , d_{220} , d_{221} , d_{041} , d_{202} , d_{132} , d_{222} , d_{241} , и d_{151} , а ипак је најбоље користити средње вредности добијене из свих прорачуна.

ЛИТЕРАТУРА

- Baldasari, A. and Speer, J. A., 1979: Witherite composition, physical properties, and genesis, *Am. Mineral.* 64, 742-747.
- Brice, W. R. and Chang, L. L. Y., 1973: Subsolidus phase relations in aragonite-type carbonates III, The systems MgCO_3 - CaCO_3 - SrCO_3 and MgCO_3 - SrCO_3 - BaCO_3 , *Am. Mineral.* 58, 979-985.
- Chang, L. L. Y., 1965: Subsolidus phase relations in the systems BaCO_3 - SrCO_3 , SrCO_3 - CaCO_3 , and BaCO_3 - CaCO_3 , *J. Geol.* 73, 346-368.
- Chang, L. L. Y., 1971: Subsolidus phase relations in the aragonite-type carbonates I, The system CaCO_3 - SrCO_3 - BaCO_3 , *Am. Mineral.* 56, 1660-1673.
- Chang, L. L. Y. and Brice, W. R., 1972: Subsolidus phase relations in aragonite-type carbonates II, The systems CaCO_3 - SrCO_3 - PbCO_3 and CaCO_3 - BaCO_3 - PbCO_3 , *Am. Mineral.* 57, 155-168.
- Dana, E. S., 1955: A textbook of mineralogy, IV edition, New York.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J., 1962: Rock-forming minerals, Vol. 5: Non-silicates, London.
- Dietrich, R. V. 1960: Calciostrontianite from Pulaski and Rockingham Counties, Virginia *Am. Mineral.*, 45, 1119-1124.

Одређивање састава чврстих расивога ромбичних карбоната ...

- Holland, H. D., Borcsik, M., Munoz, J. and Oxburgh, U. M., 1963: The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite and of Ca^{2+} with strontianite between 90° and 100°C , *Geochim. et Cosmochim. Acta* 27, 957-977.
- Илић М. и Карамата С., 1978: Специјална минералогија, I део, Београд.
- Јањић, С. и Ристић, П., 1989: Минералогија, Београд.
- Keller, L., Rask, J. and Buseck, P., 1989: Aragonite, JCPDS 41-1475, Arizona State Univ., Tempe, AZ, USA, ICDD Grant-In-Aid.
- Kern, A., Geyer, A. and Eysel, W., 1993: Witherite, JCPDS 45-1471, Miner.-Petrog. Inst., Univ. Heidelberg Germany, USA, ICDD Grant-In-Aid.
- Martin, K. and McCarthy, G., 1993: Cerussite, JCPDS 47-1734, North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-In-Aid.
- Mitchell, R. S. and Pharr, R. F., 1961: Celestite and calciostrontianite from Wise County, Virginia, *Am. Mineral.*, 46, 189-195.
- Reeder, R. J., 1983: Carbonates: Mineralogy and chemistry, *Reviews in Mineralogy*, Vol. 11, Blacksburg.
- Speer, J. A. and Hunsley-Dunn, M. L., 1976: Strontianite composition and physical properties, *Am. Mineral.* 61, 1001-1004.
- Swanson, H. E. and Fuyat, R. K., 1954: Strontianite, JCPDS 05-0418, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 56.
- Танчић, П., 2002: Кристалографско-минералогске карактеристике арагонита и Mg-калцита из доње-меотских ламинита Ђердапа II, Гласник Природњачког музеја (у штампи).
- Танчић П., Софронијевић, Ж. и Симић, М., 2003: Појава церузита из рудног поља Рупља (ЈИ Србија), *Весник*, (књига 52, с. 263-294, Београд).
- Томић, З., 1999: Студија II: Карбонати лежишта Стари Трг-Трепча, ФСД Министарства за рударство и енергетику Републике Србије, Београд.
- Vasil'ev, E. and Chesnokov, B., 1992: JCPDS 44-1421, Institute of the Earth's Crust, Lermontov, Irkutsk, Russia, Private Communication.
- Вујановић, В. и Теофиловић, М., 1978: Арагонит из Сијаринске Бање, Записници СГД за 1977, 85-90.

Johnson, J. L. 1987. The effects of...
 Johnson, J. L. 1988. The effects of...
 Johnson, J. L. 1989. The effects of...
 Johnson, J. L. 1990. The effects of...
 Johnson, J. L. 1991. The effects of...
 Johnson, J. L. 1992. The effects of...
 Johnson, J. L. 1993. The effects of...
 Johnson, J. L. 1994. The effects of...
 Johnson, J. L. 1995. The effects of...
 Johnson, J. L. 1996. The effects of...
 Johnson, J. L. 1997. The effects of...
 Johnson, J. L. 1998. The effects of...
 Johnson, J. L. 1999. The effects of...
 Johnson, J. L. 2000. The effects of...
 Johnson, J. L. 2001. The effects of...
 Johnson, J. L. 2002. The effects of...
 Johnson, J. L. 2003. The effects of...
 Johnson, J. L. 2004. The effects of...
 Johnson, J. L. 2005. The effects of...
 Johnson, J. L. 2006. The effects of...
 Johnson, J. L. 2007. The effects of...
 Johnson, J. L. 2008. The effects of...
 Johnson, J. L. 2009. The effects of...
 Johnson, J. L. 2010. The effects of...
 Johnson, J. L. 2011. The effects of...
 Johnson, J. L. 2012. The effects of...
 Johnson, J. L. 2013. The effects of...
 Johnson, J. L. 2014. The effects of...
 Johnson, J. L. 2015. The effects of...
 Johnson, J. L. 2016. The effects of...
 Johnson, J. L. 2017. The effects of...
 Johnson, J. L. 2018. The effects of...
 Johnson, J. L. 2019. The effects of...
 Johnson, J. L. 2020. The effects of...

<p>ГеоЗаво Карађорђева 48, БЕОГРАД  Karadjordjeva 48, BELGRADE, YUGOSLAVIA</p>	<p>ВЕСНИК – BULLETIN ГЕОЛОГИЈА, ХИДРОГЕОЛОГИЈА И ИНЖЕЊЕРСКА ГЕОЛОГИЈА GEOLOGIE, HYDROGEOLOGIE ET GEOLOGIE D'INGENIEUR</p>	<p>Књига 53, 2003. Томе 53, 2003 159 - 182</p>
--	--	--

**DETERMINATION OF THE COMPOSITION
 OF THE ORTHORHOMBIC CARBONATE SOLID
 SOLUTIONS USING CRYSTALLOGRAPHIC PARAMETERS,
 PART I: THEORY, POSSIBILITIES AND MATHEMATICAL
 CALCULATIONS FOR THE CaCO₃-SrCO₃ SYSTEM**

Pavle TANČIĆ¹

Key words: theory, possibilities, linear dependence of the crystallographic parameters variation regard to the composition, equation, a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , d_{130} , d_{220} , d_{221} , d_{041} , d_{202} , d_{132} , d_{222} , d_{241} , d_{151} , calculated CaCO₃, calculated SrCO₃, comparison.

Abstract: There were investigated possibilities of determination of the composition of the orthorhombic carbonate solid solutions using crystallographic parameters. If crystallographic parameters vary linearly with composition, and if that dependence is along the line which join the end members, than it can be applied following equation:

$$x_A = 100((C_B - C_{AB}) / (C_B - C_A)).$$

By this equation it was investigated CaCO₃ - SrCO₃ system. There were calculated compositions of the known (Ca,Sr)CO₃ carbonates, which were compared with their chemical compositions. Also, there were compared calculated and actual chemical compositions which were obtained through equations from the literature data.

¹ *Pavle Tančić*, "Geoinstitut", Rovinjska 12, 11000 Belgrade,
 e-mail: geoins@beotel.yu, Serbia and Montenegro.

From the results of investigations for sistem of the orthorhombic carbonates CaCO_3 - SrCO_3 , it was established that there is linearity of crystallographic parameters by composition. That linearity is maybe not completely ideal, meaning to coincide with the line which join the end members, but it is very similar for $d_{132\text{meas}}$, $d_{132\text{calc}}$, b_0 , V_0 and D_m . On the other hand, for a_0 , c_0 and D_x deviation is more noticeable.

It was established that for calculations there are most useful following crystallographic parameters: a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , d_{130} , d_{220} , d_{221} , d_{041} , d_{202} , d_{132} , d_{222} , d_{241} , and d_{151} , and best is to use the average values obtained from all of the calculations.

INTRODUCTION

To the orthorhombic carbonate group belongs aragonite (CaCO_3), strontianite (SrCO_3), cerussite (PbCO_3) and witherite (BaCO_3). Literature datas (Dana, 1955; Deer et al., 1962; Ilić and Karamata, 1978; Reeder, 1983; Janjić and Ristić, 1989; etc.), indicate that they are very rare in the nature, and that they are usually with the composition which is near to the composition of the end members. Solid solutions with bigger percent of the ionic exchanges are furthermore rare, and especially their intermediate members.

As a consequence, foreign authors also investigated synthetic orthorhombic carbonates, and their solid solutions, at different temperatures and pressures.

Holland et al. (1963), Chang (1965 and 1971), Chang and Brice (1972), Brice and Chang (1973), Speer and Hensley-Dunn (1976) and Baldasari and Speer (1979) investigated dependence of the crystallographic parameters with composition.

Holland et al. (1963) established that unit cell parameters (a_0 , b_0 , c_0 and V_0) of the solid solution CaCO_3 - SrCO_3 increase toward strontianite, but only a_0 varies linearly with SrCO_3 molcul content, while b_0 and V_0 are somewhat below, and c_0 is somewhat above the line which joining the end members. As a consequence, they believe that Vegard's law isn't exactly obeyed. Also, at 96 °C it was established gap in the solid solution series of about 30 mol. % (from about 35-40 mol. % to about 65-70 mol. %).

Determination of the composition of the orthorhombic carbonate solid ...

Chang (1965) investigated solid solution phase relationships in BaCO_3 - SrCO_3 , SrCO_3 - CaCO_3 and BaCO_3 - CaCO_3 systems at temperatures from 400 to 1000 °C.

In orthorhombic BaCO_3 - SrCO_3 system there is a complete series solid solutions above 400 °C. Orthorhombic carbonates transformed into rhombohedral at 806 °C at BaCO_3 and at 912 °C at SrCO_3 . There were established variation diagrams of the unit cell dimensions (a_0 , b_0 and c_0) by composition at 550 °C, which manifested linear dependence.

In the system SrCO_3 - CaCO_3 there is two-phase region consisting of both orthorhombic and rhombohedral solid solutions. Maximum calcium content determined at orthorhombic $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3$ is about 47 mol. % at 550 °C.

In the system BaCO_3 - CaCO_3 complete solid solution exists above 850 °C. Solubility of CaCO_3 in BaCO_3 is 3,5 mol. % at 400 °C and rise to approximately 5 mol. % at 700 °C. Solubility of BaCO_3 in CaCO_3 is very small at temperature below 600 °C.

Chang (1971) investigated subsolidus phase relations in the systems SrCO_3 - BaCO_3 , CaCO_3 - SrCO_3 , CaCO_3 - BaCO_3 and CaCO_3 - SrCO_3 - BaCO_3 in the temperature range between 400 and 750 °C and at pressures at 10 and 35 kbars. In this paper there were affirmed some of the observations from the previous work (Chang, 1965).

A complete series of aragonite-type solid solutions exists in the system SrCO_3 - BaCO_3 , and variation of lattice parameters as a function of composition shows a linear relationship.

In the system CaCO_3 - SrCO_3 there is a two-phase region consisting of both aragonite- and calcite-type solid solutions. With the increasing pressure, calcite region diminishes, and no calcite-type phase was found in the system at 25 kbars. The larger Sr ion tends to stabilize aragonite-type phase to a higher temperature at a constant pressure. The solubility of CaCO_3 in strontianite decreases with increasing temperature. The variation of lattice parameters (a_0 , b_0 and c_0) as a function of composition shows a linear relationship. The range of the orthorhombic solid solutions decreases with increasing temperature from a complete series below 420 °C

to a limited series between Sr_{100} and $\text{Ca}_{65}\text{Sr}_{35}$ at 750 °C, while the solubility of SrCO_3 in calcite increase up to nearly 15 mol. % at 750 °C.

Mutual solubilities between the end members of the system CaCO_3 - BaCO_3 are very limited.

In the ternary system at 550 °C and 10 kbars the solubility of barium in the Ca-rich part is less than 3 mol. %, while the solubility of CaCO_3 in Ba-rich part is limited to 5 mol. %, and SrCO_3 can take approximately 30 mol. % combined Ca and Ba carbonates. At 550 °C and 15 kbars aragonite is the stable form of CaCO_3 , and there is complete series from BaCO_3 through SrCO_3 to CaCO_3 .

Chang and Brice (1972) investigated binary and ternary phase relations in the systems CaCO_3 - SrCO_3 - PbCO_3 and CaCO_3 - BaCO_3 - PbCO_3 in the temperature range 400-750 °C and at 10 and 15 kbars.

Complete series of solid solutions exist in the systems SrCO_3 - PbCO_3 and BaCO_3 - PbCO_3 , and linear relationship between unit cell parameters (a_0 , b_0 and c_0) and composition were established.

In the system CaCO_3 - PbCO_3 there is a two-phase region of both aragonite- and calcite-type solid solutions at 10 kbars, whereas at 15 kbars no calcite-type phase was found. At 550 °C and 15 kbars, there are complete solid solution series CaCO_3 - PbCO_3 of aragonite-type. In nature, lead is commonly found in aragonite, substituting for calcium, although its ionic radius is approximately 20 % larger than that of calcium. The solubility of CaCO_3 in cerussite, on the other hand, increases with decreasing temperature.

System CaCO_3 - SrCO_3 - PbCO_3 was investigated at 550 °C and 10 kbars. Solid solution of the calcite-type with saturation limits of 38 mol. % PbCO_3 and 6 mol. % SrCO_3 is separated from the solid solution of the aragonite-type by a two-phase region of the solid solutions both calcite- and aragonite-type. Same system at 550 °C and 15 kbars shows no calcite-type phase. All samples with more than 10 mol. % SrCO_3 produced single phase of the aragonite-type structure. Variation of spacings of reflections (111) and (221) was calculated as a function of composition. Linear relationships were observed in both cases, and few lines of equally interplanar spacings d_{221} were represented in this three-component diagram.

Determination of the composition of the orthorhombic carbonate solid ...

In the system CaCO_3 - BaCO_3 - PbCO_3 at 550 °C and 15 kbars there are two single-phase regions. One of them is aragonite-type, and the other is a disordered calcite-type solid solution which is stable only in the central portion of the system. Also, there are two two-phase regions and one three-phase region.

Chang and Brice (1972) also established that occurrences of natural carbonate of an intermediate composition in the systems SrCO_3 - PbCO_3 and BaCO_3 - PbCO_3 has not yet been reported, although their experiments shows that complete series of solid solutions should be at least to 400 °C. That was explained with that lead prefers S or SO_4 which rise to lead sulfide or sulfate, while Ba and Sr form carbonates.

Brice and Chang (1973) confirmed the existence of the complete solid solutions CaCO_3 - SrCO_3 and SrCO_3 - BaCO_3 .

Speer and Hensley-Dunn (1976) investigated natural strontianites from 12 localities and established that they lie along the CaCO_3 - SrCO_3 join between $\text{Sr}_{0,968}\text{Ca}_{0,029}$ and $\text{Sr}_{0,753}\text{Ca}_{0,244}$.

Lattice parameters, d_{132} and density vary linearly regard to the composition. There were determined equations for determination of the SrCO_3 content (in mol.%) through d_{132} , a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , D_{nat} , and D_{syn} .

Baldasari and Speer (1979) investigated 17 natural witherites from various localities and established that they have substitution of Sr (up to 11 mol. %), lesser amounts of Ca (< 1 mol. %) and that they are without Pb. Most witherites contain less than 4 mol. % Sr and 0,5 mol. % Ca.

Lattice parameters and density vary linearly with composition in the entire investigated range. There were determined equations for determination of the SrCO_3 content (in mol. %) through d_{220} and D .

Dependence of the mean ionic radius regard to the volume for natural witherites lies above the plane connecting the pure end members BaCO_3 - SrCO_3 - CaCO_3 , which suggesting to a small positive excess volume of mixing.

In our Country there is only a few crystallographic data for orthorhombic carbonates. For aragonite there are represented incomplete datas (by Vujanović and Teofilović, 1978) and complete (Tomić, 1999; and Tančić, 2002), and complete for cerussite (Tomić, 1999; and Tančić et al., 2002).

In this paper we will consider problematic of determination of the composition of the solid solution between the end members of the orthorhombic carbonates (aragonite, strontianite, cerussite and witherite).

Mathematical calculations through various crystallographic parameters will be accomplished whereby we will establish the compositions of the known solid solutions.

Our mathematical calculations will be compared with all the calculations which are known in the literature datas.

At that way we will establish the connection between the composition of the orthorhombic carbonates and certain crystallographic parameters.

With this established connection between the composition and certain crystallographic parameters, we will calculate relationships for two, and later for three (four) component, which would be a fundament for making a twocomponent and threecomponent (fourcomponent) diagrams.

According to the extensive calculations, in the first part of this investigations we will perform calculations for the CaCO_3 - SrCO_3 system, and later for the other systems.

THEORY AND POSSIBILITIES

The requirement which is necessary for the eventually mathematical calculation of the composition of the solid solutions through crystallographic parameters is, before all, to establish the type of the dependence between the crystallographic parameters and composition. That is priorly relate to deducing if that dependence is linear or not. If the dependence is linear, we should establish if it coincide with the line which join the end members, and what parameters are most suitable.

For this purpose we should by known compositions of the solid solutions of the orthorhombic carbonates, which are crystallographically defined, to establish the connection between their compositions and crystallographic parameters.

From crystallographic parameters we could use unit cell dimensions and reflections which satisfied following conditions:

Determination of the composition of the orthorhombic carbonate solid ...

- that they are present in most of the orthorhombic carbonates,
- that they are in good correlation with the chemical composition,
- that they are with enough high intensity,
- that they are not diffuse,
- that they are in the angle range 2θ bigger than e.g. 35° , when comes to the splitting of the α_1 and α_2 radiation.

As we can see in the introduction, Holland et al. (1963) established for the CaCO_3 - SrCO_3 solid solution that a_0 parameter of the unit cell is changing linearly, while b_0 and V_0 are something below, and c_0 is something above the line which coincide the end members.

With the investigations which were performed by Chang (1965 and 1971), Chang and Brice (1972), and Brice and Chang (1973), it was established linear dependence between the unit cell parameters (a_0 , b_0 and c_0) and compositions in the systems CaCO_3 - SrCO_3 , CaCO_3 - PbCO_3 , CaCO_3 - BaCO_3 , SrCO_3 - PbCO_3 , SrCO_3 - BaCO_3 and PbCO_3 - BaCO_3 . That linear dependence, depend on the system, occurs at different temperatures and pressures.

Speer and Hensley-Dunn (1976) established for strontianites of the solid solutions CaCO_3 - SrCO_3 that unit cell dimensions, d_{132} and density vary linearly regard to the composition.

Baldasari and Speer (1979) established for the system BaCO_3 - SrCO_3 - (CaCO_3) that unit cell dimensions, d_{220} and density vary linearly with composition in the entire investigated range. Dependence of the mean ionic radius regard to the volume for natural witherites lies above the plane connecting the pure end members, which suggesting to a small positive excess volume of mixing.

If the linearity requirement is satisfied, and if that linearity coincide with the line which join the end members, than we can use following equation for linear exchanging of the crystallographical parameters regard to the composition:

$$C_{AB} = x_A C_A + x_B C_B,$$

where are:

x_A - content of the phase A (in 1/100 mol.%),

- x_B – content of the phase B (in 1/100 mol.%),
 C_A – value of the adequate crystallographic parameter of the phase A,
 C_B – value of the adequate crystallographic parameter of the phase B, and
 C_{AB} – value of the adequate crystallographic parameter of the solid solution of the phase A and phase B,

nevertheless $C_B > C_A$, i.e. phase B have bigger ionic radius than phase A.

Since:

$$x_B = 1 - x_A$$

then,

$$C_{AB} = x_A C_A + (1 - x_A) C_B,$$

$$C_{AB} = x_A C_A + C_B - x_A C_B,$$

$$C_{AB} = x_A (C_A - C_B) + C_B,$$

$$C_{AB} - C_B = x_A (C_A - C_B),$$

$$x_A (C_B - C_A) = C_B - C_{AB},$$

$$x_A = (C_B - C_{AB}) / (C_B - C_A),$$

and in order to obtain content x_A in mol. %, it should be multiple with 100, e.g.:

$$x_A = 100((C_B - C_{AB}) / (C_B - C_A)).$$

Quality crystallographical datas (with sign * JCPDS) for the end members of the orthorhombic carbonates, was represented by:

- for aragonite Keller et al. (1989, JCPDS 41-1475),
- for strontianite Swanson and Fuyat (1954, JCPDS 05-0418),
- for cerussite Martin and McCarthy (1993, JCPDS 47-1734), and
- for witherite Kern et al. (1993, JCPDS 45-1471).

As fundament for our investigations and mathematical calculations we will use this crystallographical datas, which are represented at Table 1.

Determination of the composition of the orthorhombic carbonate

Table 1: *Crystallographic data and calculated density for strontianite, cerussite and witherite.*

h k l	aragonit (JCPDS 41-1475)		stroncijanit (JCPDS 05-0418)		ceruzit (JCPDS 47-1734)		v (JCPD
	d	I	d	I	d	I	d
1 1 0 ^(a)	4,2120	3	4,3670	14	4,4180	15	4,5629
0 2 0 ^(a)	3,9840	1	4,2070	6	4,2520	5	4,4520
1 1 1 ^(a)	3,3970	100	3,5350	100	3,5900	100	3,7215
0 2 1 ^(a)	3,2740	50	3,4500	70	3,5000	37	3,6603
0 0 2 ^(a)	2,8720	6	3,0140	22	3,0730	21	3,2164
1 2 1 ^(a)	2,7330	9	2,8590	5	2,9000	2	3,0145
0 1 2 ^(a)	2,7020	60	2,8380	20	2,8910	2	3,0251
1 0 2 ^(a)			2,5960	12	2,6430	1	2,7518
0 3 1							2,6948
2 0 0 ^(a)	2,4810	40	2,5540	23	2,5880	9	2,6571
1 1 2 ^(a)	2,3730	45	2,4810	34	2,5230	19	2,6290
1 3 0 ^(a)	2,3420	25	2,4580	40	2,4900	23	2,5912
0 2 2 ^(a)	2,3300	25	2,4511	33	2,4900	23	2,6074
2 1 1 ^(a)	2,1900	12	2,2646	5			2,3681
1 3 1	2,1680	2					
1 2 2	2,1080	20					
2 2 0 ^(a)	2,1080	20	2,1831	16	2,2130	5	2,2817
0 4 0 ^(a)			2,1035	7	2,1270	1	2,2260
2 2 1 ^(a)	1,9774	55	2,0526	50	2,0820	21	2,1505
0 3 2	1,9500	1					
0 4 1 ^(a)	1,8821	25	1,9860	26	2,0100	6	2,1035
2 0 2 ^(a)	1,8775	25	1,9489	21	1,9803	7	2,0487
0 1 3	1,8616	2					
2 1 2	1,8275	4					
1 3 2 ^(a)	1,8149	20	1,9053	35	1,9340	15	2,0179
1 4 1 ^(a)	1,7598	3	1,8514	3			1,9554
1 1 3 ^(a)	1,7430	25	1,8253	31	1,8590	15	1,9407
2 3 1 ^(a)	1,7290	12	1,8023	4			1,8924
0 2 3 ^(a)	1,7257	16	1,8134	16	1,8461	8	1,9319
2 2 2 ^(a)	1,6984	2	1,7685	7	1,7956	3	1,8610
0 4 2 ^(a)	1,6369	3	1,7253	5	1,7498	1	1,8304
1 2 3	1,6300	1					1,8162
3 1 0 ^(a)	1,6198	2	1,6684	3	1,6921	1	1,7376
2 4 0 ^(a)			1,6236	4	1,6442	1	1,7064
3 1 1 ^(a)	1,5588	4	1,6080	13	1,6312	4	1,6774
0 5 1 ^(a)	1,5357	2			1,6408	1	1,7165
1 5 0 ^(a)			1,5981	3	1,6172	1	1,6884
2 4 1 ^(a)	1,4993	4	1,5676	13	1,5883	4	1,6492
2 1 3	1,4891	1					

Tančić P.

	aragonit (JCPDS 41-1475)		stroncijanit (JCPDS 05-0418)		ceruzit (JCPDS 47-1734)		viterit (JCPDS 45-1471)	
3 2 1	1,4764	2					1,5948	<1
1 5 1 ^(a)	1,4672	4	1,5447	11	1,5633	3	1,6331	12
0 0 4 ^(a)	1,4360	1	1,5072	3	1,5366	1	1,6082	3
2 2 3 ^(a)	1,4167	1	1,4782	6	1,5032	3	1,5626	6
0 1 4	1,4132	3					1,5826	<1
3 1 2 ^(a)	1,4107	4	1,4596	4	1,4819	2	1,5287	3
3 3 0 ^(a)	1,4040	3	1,4551	9	1,4754	4	1,5211	7
0 4 3 ^(a)	1,3804	<1			1,4751	4	1,5443	2
2 4 2 ^(a)	1,3663	2	1,4293	6	1,4496	3	1,5074	3
3 3 1	1,3639	2						
1 1 4 ^(a)	1,3592	5	1,4246	7	1,4515	2	1,5168	5
0 2 4 ^(a)	1,3507	2			1,4455	2	1,5126	2
3 2 2	1,3487	3						
1 5 2 ^(a)	1,3416	2	1,4120	5	1,4307	1	1,4950	3
1 4 3	1,3290	1						
0 6 0 ^(a)	1,3290	1	1,4024	4	1,4186	1	1,4839	3
2 5 1	1,3058	1						
1 2 4	1,3035	1						
3 3 2 ^(a)	1,2615	5	1,3103	10	1,3296	2	1,3753	12
1 6 1	1,2521	1						
2 0 4 ^(a)	1,2427	3	1,2977	4	1,3214	1		
3 4 1	1,2427	3						
3 1 3 ^(a)	1,2365	6	1,2840	13	1,3044	4		
4 0 0 ^(a)	1,2406	4	1,2766	4	1,2951	1	1,3286	4
0 5 3	1,2245	3						
1 3 4 ^(a)	1,2245	3			1,3071	3	1,3664	10
2 5 2	1,2149	2						
0 6 2 ^(a)	1,2059	4			1,2885	2	1,3474	14
2 4 3 ^(a)	1,2059	4			1,2823	2	1,3352	7
1 5 3 ^(a)	1,1890	3			1,2693	1	1,3266	8
2 2 4 ^(a)	1,1864	2			1,2620	<1	1,3145	2
1 6 2	1,1711	3						
2 6 0 ^(a)	1,1711	3			1,2439	1	1,2956	6
0 4 4 ^(a)	1,1642	1			1,2459	1	1,3035	1
3 4 2	1,1642	1						
0 1 5								
4 2 0							1,2732	<1
3 5 0					1,2385	1	1,2732	<1
4 2 1 ^(a)	1,1600	2					1,2559	<1
a ₀ ^(a)	4,962				1,2146	1	1,2489	5
b ₀ ^(a)	7,968		5,107		5,178		5,314	
c ₀ ^(a)	5,743		8,414		8,515		8,903	
			6,029		6,146		6,433	

Determination of the composition of the orthorhombic carbonate solid ...

	aragonit (JCPDS 41-1475)	stroncijanit (JCPDS 05-0418)	ceruzit (JCPDS 47-1734)	viterit (JCPDS 45-1471)
$V_0^{(a)}$	227,11	259,07	270,98	304,42
$D_x^{(a)}$	2,927	3,785	6,550	4,306

^(a) - crystallographic parameter which is common for most of the minerals in Table 1.

As we can see from Table 1, some crystallographical parameters are present only for one phase of the orthorhombic carbonates. Therefore, that parameters are not necessary and because of that they will be reject from the calculations. This are following hkl reflections: 031, 131, 122, 032, 013, 212, 213, 331, 322, 143, 251, 124, 161, 341, 053, 252, 162, 342, 015 and 350. Also we will reject reflections with hkl: 123, 321, 014 and 420, which are also very rare.

Since it was established that dependence between the crystallographic parameters and composition is linear, and that for all of the four end member of this isomorphous series there are initial crystallographic datas, that will be basis for our mathematical calculations.

RESULTS OF THE MATHEMATICAL CALCULATIONS AND DISCUSSION

System CaCO_3 - SrCO_3

In the literature datas there are some of the solid solutions from the CaCO_3 - SrCO_3 system.

Dietrich (1960) investigated calciostrontianite from Virginia (USA) with 8,10 % CaO. Since chemical datas are incomplete, it can be presumed following chemical composition which is represented at Table 2.

Table 2: *Presumed chemical composition and crystallochemical formula of the calciostrontianite by Dietrich (1960) at 3 O basis.*

oxides	%	number of atoms at 3 O basis ⁽¹⁾
CaO	8,10	0,200 Ca
SrO	60,10 ⁽¹⁾	0,800 Sr
CO₂	31,80 ⁽¹⁾	1,000 C
Σ	100,00 ⁽¹⁾	3,000 O

⁽¹⁾ - this paper

Mitchell and Pharr (1961) also investigated calciostrontianite from Virginia, but with 10,60% CaO. Since chemical datas are also incomplete, it can be presumed following chemical composition which is represented at Table 3.

Table 3: Presumed chemical composition and crystallochemical formula of the calciostrontianite by Mitchell and Pharr (1961) at 3 O basis.

oxides	%	number of atoms at 3 O basis ⁽¹⁾
CaO	10,60	0,256 Ca
SrO	56,95 ⁽¹⁾	0,743 Sr
CO ₂	32,45 ⁽¹⁾	1,000 C
Σ	100,00 ⁽¹⁾	3,000 O

⁽¹⁾ - this paper

Vasil'ev and Chesnokov (1992) investigated solid solution (Sr,Ca)CO₃ from Siberia (Russia) with almost equal ratio of the CaCO₃ and SrCO₃. Chemical composition and calculated crystallochemical formula of this sample is represented at Table 4.

Table 4: Chemical composition and crystallochemical formula of the sample by Vasil'ev and Chesnokov (1992) at 3 O basis.

oxides	%	calculation at 100% ⁽¹⁾	number of atoms at 3 O basis ⁽¹⁾
CaO	19,60	20,04	0,457 Ca
SrO	42,79	43,75	0,539 Sr
PbO	1,10	1,12	0,006 Pb
BaO	0,82	0,84	0,007 Ba
CO ₂	33,50	34,25	0,995 C
Σ	97,81	100,00	3,000 O

⁽¹⁾ - this paper

Crystallographic datas which were represented by Dietrich (1960) are incomplete, because there were represented only d-values and intensities, thus in this paper this mineral was indexed and there were calculated unit cell dimensions. Also, some of the d-values which were represented by Mitchell and Pharr (1961) are not regular, respectively d-values 2,4600 and 2,4300 which belong to the Miller's indices 112 and 130, thus here we calculated unit cell dimensions. These datas are together with the datas by Vasil'ev and Chesnokov (1992), and also with the calculated values for CaCO₃, represented at Table 5.

Determination of the composition of the orthorhombic carbonate sol.

Table 5: *Crystallographic parameters for (Sr,Ca)CO₃ carbonates (L 1960; Mitchell and Pharr, 1961; and Vasil'ev and Che 1992) and calculated values for CaCO₃ (in mol. %).*

h k l	(Sr _{0,530} Ca _{0,470})CO ₃ (JCPDS 44-1421)			(Sr _{0,743} Ca _{0,256}) _{0,999} C _{1,000} O ₃ ⁽¹⁾ (Mitchell & Pharr, 1961)			(Sr _{0,800} Ca _{0,200}) _{1,000} C _{1,000} O ₃ (Dietrich, 1961)	
	d	I	CaCO ₃	d	I	CaCO ₃	d	I
1 1 0 ^(a,b)				4,3300	vw	23,87	4,3400	w
0 2 0 ^(a,b)				4,1600	vw	21,08	4,1700	vw
1 1 1 ^(a,b)	3,4870	100	34,78	3,5100	vvs	18,12	3,5100	vvs
0 2 1 ^(a,b)	3,3820	60	38,64	3,4000	vs	28,41	3,4100	vs
0 0 2 ^(a,b)	2,9680	13	32,39	2,9800	mw	23,94	2,9800	w
1 2 1 ^(a)								
0 1 2 ^(a,b)	2,7890	27	36,03	2,8100	m	20,59	2,8150	w
1 0 2 ^(a,b)	2,5540	16	/	2,5800	w	/	2,5800	vw
2 0 0 ^(a,b)	2,5290	16	34,25	2,5300	mw	32,88	2,5400	s
1 1 2 ^(a,b)	2,4390	40	38,89	2,4600 ⁽¹⁾	m	19,44	2,4600	m
1 3 0 ^(a,b,2)	2,4060	32	44,83	2,4300 ⁽¹⁾	s-	24,14	2,4300	vs
0 2 2 ^(a)								
2 1 1 ^(a,b)	2,2340	4	41,02	2,2500	vw	19,57	2,2500	vw
2 2 0 ^(a,b,2)	2,1510	13	42,74	2,1600	mw	30,76	2,1650	m
0 4 0 ^(a,b)				2,0700	vw	/	2,0750	vw
2 2 1 ^(a,b,2)	2,0210	50	42,02	2,0400	s	16,76	2,0400	s
0 4 1 ^(a,b,2)	1,9390	15	45,24	1,9600	mw	25,02	1,9600	m
2 0 2 ^(a,b,2)	1,9220	19	37,68	1,9300	mw	26,47	1,9350	mw
1 3 2 ^(a,b,2)	1,8670	27	42,37	1,8800	m	27,99	1,8850	m
1 4 1 ^(a)								
1 1 3 ^(a,b)	1,7930	5	39,25	1,8100	mw	18,59	1,8100	m
2 3 1 ^(a)								
0 2 3 ^(a,b)	1,7780	19	40,36	1,7900	w	26,68	1,8000	mw
2 2 2 ^(a,b,2)	1,7400	3	40,66	1,7500	vw	26,39	1,7500	vw
0 4 2 ^(a,b)	1,6860	3	44,46	1,7000	vw	28,62	1,7050	vw
3 1 0 ^(a,b)	1,6500	2	37,86	1,6500	vw-	37,86	1,6600	vw
2 4 0 ^(a)								
3 1 1 ^(a,b)	1,5880	8	40,65	1,6000	mw	16,26	1,6000	mw
0 5 1 ^(a)								
1 5 0 ^(a)								
2 4 1 ^(a,b,2)	1,5370	6	44,80	1,5500	mw	25,77	1,5500	mw
1 5 1 ^(a,b,2)	1,5090	6	46,06	1,5300	w	18,97	1,5300	vw
0 0 4 ^(a,b)				1,4900	vw	24,16	1,4900	vw
2 2 3 ^(a)	1,4550	3	37,72					
3 1 2 ^(a)	1,4400	3	40,08					
3 3 0 ^(a)				1,4400	vw	29,55		
0 4 3 ^(a)							1,4400	vw
2 4 2 ^(a)				1,4100	vw	30,63		
1 1 4 ^(a)	1,4000	5	40,00				1,4100	vw
0 2 4 ^(a)								
1 5 2 ^(a)								
0 6 0 ^(a)				1,3800	vw	30,52		

Tančić P.

	(Sr _{0,530} Ca _{0,470})CO ₃ (JCPDS 44-1421)			(Sr _{0,741} Ca _{0,259}) _{0,999} C _{1,000} O ₃ ⁽¹⁾ (Mitchell & Pharr, 1961)			(Sr _{0,800} Ca _{0,200}) _{1,000} C _{1,000} O ₃ ⁽¹⁾ (Dietrich, 1960)		
3 3 2 ^(a,b)	1,2900	5	41,60	1,3000	mw	21,11	1,3000	vw	21,11
2 0 4 ^(a)	1,2760	3	39,45						
3 1 3 ^(a)				1,2700	mw	29,47			
4 0 0 ^(a)	1,2630	10	37,78						
1 3 4 ^(a)							1,2700	mw	/
0 6 2 ^(a)									
2 4 3 ^(a)									
1 5 3 ^(a)									
2 2 4 ^(a)									
2 6 0 ^(a)									
0 4 4 ^(a)									
4 2 1 ^(a)									
a ₀ ^(a,b,2,3)	5,054	36,55	5,069(4) ⁽¹⁾	26,21	5,080(3) ⁽¹⁾	18,62			
b ₀ ^(a,b,2,3)	8,209	45,96	8,285(7) ⁽¹⁾	28,92	8,312(6) ⁽¹⁾	22,87			
c ₀ ^(a,b,2,3)	5,916	39,51	5,967(4) ⁽¹⁾	21,68	5,969(3) ⁽¹⁾	20,98			
V ₀ ^(a,b,2,3)	245,44	42,65	250,6(2) ⁽¹⁾	26,50	252,0(2) ⁽¹⁾	22,12			
D ₀ ^(a,b)	3,352	50,47	3,590 ⁽¹⁾	22,73	3,650 ⁽¹⁾	15,73			
av. val. I (°)	42,39			25,04			22,13		
av. val. II (°)	41,17			25,83			21,15		

(b) - crystallographic parameter which is common for most of the minerals in Table 5.

(1) - this paper

(2) - used parameters for average value (I)

(3) - used parameters for average value (II)

From Table 5 it can be seen that values obtained through a₀, b₀, c₀, V₀, d₁₃₀, d₂₂₀, d₂₂₁, d₀₄₁, d₂₀₂, d₁₃₂, d₂₂₂, d₂₄₁, and d₁₅₁, mainly satisfied conditions which were mentioned in the previous chapter, i.e. which are necessary to support the calculations. Also, it can be seen that obtained average values (I and II) for CaCO₃ are considerable close to the compositions which were obtained through chemical analysis, regard that calciostrotrianites by Dietrich (1960) and Mitchell and Pharr (1961) are done long time ago with the less precise instruments, while (Ca,Sr)-carbonate by Vasil'ev and Chesnokov (1992) don't have sign of the high-quality JCPDS sample (°).

Speer and Hensley-Dunn (1976) represented following equations for determination of the strontianite composition:

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-2116,24 + 1162,84 * d_{132}) \pm 0,95;$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-3886,02 + 702,03 * a_0) \pm 2,37;$$

Here we must emphasize that we noticed that in this equation (p. 1003) is probably errata, because we obtained impossible values, and thus, by our opinion, this equation should actually be:

Determination of the composition of the orthorhombic carbonate solid ...

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-3486,02 + 702,03 * a_0) \pm 2,37;$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-1746,35 + 219,41 * b_0) \pm 1,00;$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-2156,62 + 373,83 * c_0) \pm 2,26;$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-734,63 + 3,219 * V_0) \pm 0,79;$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-367,47 + 123,18 * D_{\text{nat}}) \pm 0,29; \text{ and}$$

$$\text{SrCO}_3 \text{ (mol. \%)} = (-381,35 + 127,33 * D_{\text{syn}}) \pm 0,45.$$

These equations will be used in order to establish the SrCO₃ content, respectively CaCO₃ (100 - SrCO₃) of the (Ca,Sr) carbonates which were investigated at Table 5. These results are, together with our calculated CaCO₃ (in mol.%) and average values, represented at Table 6.

Table 6: *Calculated SrCO₃ and CaCO₃ contents with equations by Speer and Hensley-Dunn (1976), together with ours calculated CaCO₃ and average values (in mol.%).*

	(Sr _{0,530} Ca _{0,470})CO ₃ (JCPDS 44-1421)			(Sr _{0,743} Ca _{0,256}) _{0,999} C _{1,000} O ₃ ⁽¹⁾ (Mitchell & Pharr, 1961)			(Sr _{0,800} Ca _{0,200}) _{1,000} C _{1,000} O ₃ ⁽¹⁾ (Dietrich, 1960)		
	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾
d₁₃₂	54,78	45,22	42,37	69,90	30,10	27,99	75,71	24,29	22,46
a₀	62,04	37,96	36,55	72,57	27,43	26,21	80,29	19,71	18,62
b₀	54,79	45,21	45,96	71,46	28,54	28,92	77,39	22,61	22,87
c₀	54,96	45,04	39,51	74,02	25,98	21,68	74,77	25,23	20,98
V₀	55,44	44,56	42,65	72,05	27,95	26,50	76,56	23,44	22,12
D_x	45,43	54,57	50,47	74,75	25,25	22,73	82,14	17,86	15,73
a. value	54,57	45,43	42,92	72,46	27,54	25,67	77,81	22,19	20,46

⁽¹⁾ - this paper

⁽⁴⁾ - equations (Speer and Hensley-Dunn, 1976)

From Table 6 it can be seen that with our calculations there were obtained better average values for carbonates with composition (Sr_{0,743}Ca_{0,256})_{0,999}C_{1,000}O₃ and (Sr_{0,800}Ca_{0,200})_{1,000}C_{1,000}O₃, and poorer for (Sr_{0,530}Ca_{0,470})CO₃.

Speer and Hensley-Dunn (1976) investigated 12 calciostronianites from different localities. Values of the SrCO₃ contents which were calculated through their equations are, together with calculated CaCO₃ (100 - SrCO₃) and calculated CaCO₃ (in mol.%) through our equation, represented at Tables 7-14.

Table 7: *Calculated SrCO₃ and CaCO₃ contents (in mol.%) with equation for d₁₃₂-measured (Speer and Hensley-Dunn 1976), together with ours calculated CaCO₃ (in mol.%).*

Sr	Ca	Pb	Ba	d _{132meas.}	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	1,9017	95,13	4,87	3,98
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	1,8984	91,30	8,70	7,63
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	/	/	/	/
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	1,8954	87,81	12,19	10,95
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	/	/	/	/
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	1,8922	84,09	15,91	14,49
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	1,8905	82,11	17,89	16,37
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	1,8891	80,48	19,52	17,92
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	1,8879	79,09	20,91	19,25
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	1,8850	75,71	24,29	22,46
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	/	/	/	/
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	1,8830	73,39	26,61	24,67

⁽¹⁾ - this paper

⁽⁴⁾ - equation (Speer and Hensley-Dunn, 1976)

Table 8: *Calculated SrCO₃ and CaCO₃ contents (in mol.%) with equation for d₁₃₂-calculated (Speer and Hensley-Dunn 1976), together with ours calculated CaCO₃ (in mol.%).*

Sr	Ca	Pb	Ba	d _{132calc.}	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	1,9022	95,71	4,29	3,43
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	1,8985	91,41	8,59	7,52
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	1,8954	87,81	12,19	10,95
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	1,8957	88,16	11,84	10,62
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	1,8922	84,09	15,91	14,49
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	1,8916	83,39	16,61	15,15
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	1,8906	82,22	17,78	16,26
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	1,8897	81,18	18,82	17,26
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	1,8881	79,32	20,68	19,03
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	1,8861	76,99	23,01	21,24
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	1,8853	76,06	23,94	22,12
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	1,8839	74,43	25,57	23,67

⁽¹⁾ - this paper

⁽⁴⁾ - equation (Speer and Hensley-Dunn, 1976)

Table 9: *Calculated SrCO₃ and CaCO₃ contents (in mol.%) with equation for a₀ (Speer and Hensley-Dunn 1976), together with ours calculated CaCO₃ (in mol.%).*

Sr	Ca	Pb	Ba	a ₀	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	5,1028	96,30	3,70	2,90
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	5,0984	93,21	6,79	5,93
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	5,0944	90,40	9,60	8,69
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	5,0936	89,84	10,16	9,24
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	5,0888	86,47	13,53	12,55
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	5,0881	85,98	14,02	13,03
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	5,0854	84,08	15,92	14,90
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	5,0841	83,17	16,83	15,79
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	5,0834	82,68	17,32	16,28
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	5,0763	77,69	22,31	21,17
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	5,0789	79,52	20,48	19,38
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	5,0746	76,50	23,50	22,34

⁽¹⁾ - this paper

⁽⁴⁾ - equation (Speer and Hensley-Dunn, 1976)

Table 10: *Calculated SrCO₃ and CaCO₃ contents (in mol.%) with equation for b₀ (Speer and Hensley-Dunn 1976), together with ours calculated CaCO₃ (in mol.%).*

Sr	Ca	Pb	Ba	b ₀	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	8,3992	96,52	3,48	3,32
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	8,3759	91,41	8,59	8,54
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	8,3602	87,96	12,04	12,06
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	8,3619	88,33	11,67	11,68
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	8,3440	84,41	15,59	15,70
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	8,3389	83,29	16,71	16,84
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	8,3361	82,67	17,33	17,47
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	8,3317	81,71	18,29	18,45
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	8,3211	79,38	20,62	20,83
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	8,3059	76,05	23,95	24,24
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	8,3154	78,13	21,87	22,11
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	8,3005	74,86	25,14	25,45

⁽¹⁾ - this paper

⁽⁴⁾ - equation (Speer and Hensley-Dunn, 1976)

Table 11: *Calculated SrCO₃ and CaCO₃ contents (in mol.%) with equation for c₀ (Speer and Hensley-Dunn 1976), together with ours calculated CaCO₃ (in mol.%).*

Sr	Ca	Pb	Ba	c ₀	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	6,0197	93,72	6,28	3,25
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	6,0115	90,66	9,34	6,12
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	6,0012	86,81	13,19	9,72
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	6,0027	87,37	12,63	9,20
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	5,9917	83,26	16,74	13,04
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	5,9920	83,37	16,63	12,94
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	5,9869	81,46	18,54	14,72
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	5,9847	80,64	19,36	15,49
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	5,9806	79,11	20,89	16,92
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	5,9743	76,75	23,25	19,13
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	5,9716	75,74	24,26	20,07
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	5,9687	74,66	25,34	21,08

⁽¹⁾ - this paper

⁽⁴⁾ - equation (Speer and Hensley-Dunn, 1976)

Table 12: *Calculated SrCO₃ and CaCO₃ contents (in mol.%) with equation for V₀ (Speer and Hensley-Dunn 1976), together with ours calculated CaCO₃ (in mol.%).*

Sr	Ca	Pb	Ba	V ₀	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	258,00	95,87	4,13	3,35
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	256,71	91,72	8,28	7,38
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	255,59	88,11	11,89	10,89
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	255,66	88,34	11,66	10,67
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	254,42	84,35	15,65	14,55
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	254,24	83,77	16,23	15,11
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	253,80	82,35	17,65	16,49
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	253,51	81,42	18,58	17,40
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	252,97	79,68	20,32	19,09
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	251,90	76,24	23,76	22,43
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	252,20	77,20	22,80	21,50
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	251,41	74,66	25,34	23,97

⁽¹⁾ - this paper

⁽⁴⁾ - equation (Speer and Hensley-Dunn, 1976)

Table 13: *Calculated SrCO₃ and CaCO₃ contents (in mol.%) with equation for D_m (Speer and Hensley-Dunn 1976), together with ours calculated CaCO₃ (in mol.%).*

Sr	Ca	Pb	Ba	D _m	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	3,77	96,92	3,08	1,75
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	3,73	91,99	8,01	6,41
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	3,71	89,53	10,47	8,74
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	/	/	/	/
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	/	/	/	/
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	3,64	80,90	19,10	16,90
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	3,66	83,37	16,63	14,57
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	3,63	79,67	20,33	18,06
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	3,59	74,75	25,25	22,73
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	/	/	/	/
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	/	/	/	/
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	3,59	74,75	25,25	22,73

⁽¹⁾ - this paper

⁽⁴⁾ - equation (Speer and Hensley-Dunn, 1976)

Table 14: *Calculated SrCO₃ and CaCO₃ contents (in mol.%) with equation for D_x (Speer and Hensley-Dunn 1976), together with ours calculated CaCO₃ (in mol.%).*

Sr	Ca	Pb	Ba	D _x	SrCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽⁴⁾	CaCO ₃ ⁽¹⁾
0,9685	0,0287	0,0005	0,0028	3,771	97,04	2,96	1,63
0,9094	0,0873	0,0006	0,0030	3,718	90,51	9,49	7,81
0,8895	0,1081	0,0001	0,0025	3,706	89,04	10,96	9,21
0,8834	0,1134	0,0006	0,0028	3,700	88,30	11,70	9,91
0,8420	0,1544	0,0003	0,0036	3,668	84,35	15,65	13,64
0,8378	0,1598	0,0003	0,0027	3,663	83,74	16,26	14,22
0,8178	0,1791	0,0001	0,0032	3,645	81,52	18,48	16,32
0,8153	0,1817	0,0004	0,0028	3,646	81,64	18,36	16,20
0,7926	0,2040	0,0002	0,0034	3,626	79,18	20,82	18,53
0,7681	0,2286	0,0002	0,0033	3,610	77,21	22,79	20,40
0,7586	0,2385	0,0004	0,0027	3,594	75,24	24,76	22,26
0,7531	0,2438	0,0003	0,0029	3,598	75,73	24,27	21,79

⁽¹⁾ - this paper

⁽⁴⁾ - equation (Speer and Hensley-Dunn, 1976)

From Tables 7-14 it can be seen that obtained CaCO_3 contents from our equation, regard to the results obtained through equations by Speer and Hensley-Dunn (1976), for $d_{132\text{meas}}$, $d_{132\text{calc}}$, b_0 , V_0 and D_m are mostly in correlation, i.e. some of our values are something better, and some are something poorer. Values for CaCO_3 obtained through a_0 , c_0 and D_x are smaller.

From the results of all of these investigations for CaCO_3 - SrCO_3 system of the orthorhombic carbonates, it can be deduce that there is present linearity of the crystallographic parameters regard to the composition. That linearity maybe isn't completely ideal, meaning to coincide with the line which join the end members, but it is very similar for $d_{132\text{meas}}$, $d_{132\text{calc}}$, b_0 , V_0 and D_m . On the other hand, most probably that for a_0 , c_0 and D_x deviation is more noticable.

CONCLUSION

There were investigated possibilities of determination of the solid solutions compositions of the orthorhombic carbonates (aragonite, strontianite, cerussite and witherite) with crystallographic parameters.

At basis of the literature datas it was supposed that crystallographic parameters vary linearly with composition, and that dependence is along the line which join the end members. According to that, it can be applied following equation:

$$x_A = 100((C_B - C_{AB}) / (C_B - C_A)).$$

By this equation it was investigated CaCO_3 - SrCO_3 system, and as basis for that investigations and mathematical calculations, there were taken crystallographic parameters which are represented at Table 1.

Presumed chemical compositions by Dietrich (1960) and Mitchell and Pharr (1961), chemical composition by Vasil'ev and Chesnokov (1992), and calculated crystallochemical formulas of these samples, are represented at Tables 2-4.

Crystallographic datas which were represented by Dietrich (1960) are incomplete, because there were represented only d-values and intensi-

Determination of the composition of the orthorhombic carbonate solid ...

ties, thus this mineral was indexed and there were calculated unit cell dimensions. Also, some of the d-values which were represented by Mitchell and Pharr (1961) are not regular, respectively d-values 2,4600 and 2,4300 which belong to the Miller's indices 112 and 130, thus here we calculated unit cell dimensions.

These data are, together with the data by Vasil'ev and Chesnokov (1992), and also with calculated values for CaCO_3 , represented at Table 5.

From Table 5 it can be seen that values obtained through the a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , d_{130} , d_{220} , d_{221} , d_{041} , d_{202} , d_{132} , d_{222} , d_{241} , and d_{151} , mainly satisfied theoretical conditions, i.e. which were required in order to service the calculations. Also, it can be seen that obtained average values (I and II) for CaCO_3 are considerable close to the compositions which were obtained through chemical analysis, regard that calciostromianites by Dietrich (1960) and Mitchell and Pharr (1961) are done long time ago with the less precise instruments, while (Ca,Sr)-carbonate by Vasil'ev and Chesnokov, (1992) don't have sign of the high-quality JCPDS sample (*).

Speer and Hensley-Dunn (1976) represented several equations for determination of the strontianite composition, and that equations were used for determination of the SrCO_3 content, respectively CaCO_3 (100 - SrCO_3) of the carbonates which were investigated at Table 5. These results are, together with calculated CaCO_3 (in mol. %) with our equation and average values, represented at Table 6.

From Table 6 it can be seen that with our calculations there were obtained better average values for carbonates with composition $(\text{Sr}_{0,743}\text{Ca}_{0,256})_{0,999}\text{C}_{1,000}\text{O}_3$ and $(\text{Sr}_{0,800}\text{Ca}_{0,200})_{1,000}\text{C}_{1,000}\text{O}_3$, and poorer for $(\text{Sr}_{0,530}\text{Ca}_{0,470})\text{CO}_3$.

Speer and Hensley-Dunn (1976) investigated 12 calciostromianites from different localities. Values of the SrCO_3 contents which were calculated through their equations are, together with calculated CaCO_3 (100 - SrCO_3) and calculated CaCO_3 (in mol.%) through our equation, represented at Tables 7-14.

From Tables 7-14 it can be seen that obtained CaCO_3 contents from our equation, regard to the results obtained through equations by

Speer and Hensley-Dunn (1976), for $d_{132\text{meas}}$, $d_{132\text{calc}}$, b_0 , V_0 and D_m are mostly in correlation, i.e. some of our values are something better, and some are something poorer. Values for CaCO_3 obtained through a_0 , c_0 and D_x , are smaller.

From the results of all of these investigations for CaCO_3 - SrCO_3 system of the orthorhombic carbonates, it can be deduce that there is present linearity of the crystallographic parameters regard to the composition. That linearity maybe isn't completely ideal, meaning to coincide with the line which join the end members, but it is very similar for $d_{132\text{meas}}$, $d_{132\text{calc}}$, b_0 , V_0 and D_m . On the other hand, most probably that for a_0 , c_0 and D_x deviation is more noticeable.

Because of that, we suppose that our equation could be used for determination of the compositions from crystallographic parameters, with probably something bigger error than it is at equations by Speer and Hensley-Dunn (1976), and especially because it is simple and it can be used for other systems.

It seems that for calculations there are most useful the following crystallographic parameters: a_0 , b_0 , c_0 , V_0 , d_{130} , d_{220} , d_{221} , d_{041} , d_{202} , d_{132} , d_{222} , d_{241} , and d_{151} , and best is to use average values obtained from all of the calculations.

REFERENCES

- Baldasari, A. and Speer, J. A., 1979: Witherite composition, physical properties, and genesis, *Am. Mineral.* 64, 742-747.
- Brice, W. R. and Chang, L. L. Y., 1973: Subsolidus phase relations in aragonite-type carbonates III, The systems MgCO_3 - CaCO_3 - SrCO_3 and MgCO_3 - SrCO_3 - BaCO_3 , *Am. Mineral.* 58, 979-985.
- Chang, L. L. Y., 1965: Subsolidus phase relations in the systems BaCO_3 - SrCO_3 , SrCO_3 - CaCO_3 , and BaCO_3 - CaCO_3 , *J. Geol.* 73, 346-368.
- Chang, L. L. Y., 1971: Subsolidus phase relations in the aragonite-type carbonates I, The system CaCO_3 - SrCO_3 - BaCO_3 , *Am. Mineral.* 56, 1660-1673.

Determination of the composition of the orthorhombic carbonate solid ...

- Chang, L. L. Y. and Brice, W. R., 1972: Subsolidus phase relations in aragonite-type carbonates II, The systems $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-PbCO}_3$ and $\text{CaCO}_3\text{-BaCO}_3\text{-PbCO}_3$, *Am. Mineral.* 57, 155-168.
- Dana, E. S., 1955: A textbook of mineralogy, IV edition, New York.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J., 1962: Rock-forming minerals, Vol. 5: Non-silicates, London.
- Dietrich, R. V. 1960: Calciostrontianite from Pulaski and Rockingham Counties, Virginia *Am. Mineral.*, 45, 1119-1124.
- Holland, H. D., Borcsik, M., Munoz, J. and Oxburgh, U. M., 1963: The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite and of Ca^{2+} with strontianite between 90° and 100°C , *Geochim. et Cosmochim. Acta* 27, 957-977.
- Илић М. и Карамата С., 1978: Специјална минералогија, I део, Београд.
- Јањић, С. и Ристић, П., 1989: Минералогија, Београд.
- Keller, L., Rask, J. and Buseck, P., 1989: Aragonite, JCPDS 41-1475, Arizona State Univ., Tempe, AZ, USA, ICDD Grant-In-Aid.
- Kern, A., Geyer, A. and Eysel, W., 1993: Witherite, JCPDS 45-1471, Miner.-Petrog. Inst., Univ. Heidelberg Germany, USA, ICDD Grant-In-Aid.
- Martin, K. and McCarthy, G., 1993: Cerussite, JCPDS 47-1734, North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-In-Aid.
- Mitchell, R. S. and Pharr, R. F., 1961: Celestite and calciostrontianite from Wise County, Virginia, *Am. Mineral.*, 46, 189-195.
- Reeder, R. J., 1983: Carbonates: Mineralogy and chemistry, *Reviews in Mineralogy*, Vol. 11, Blacksburg.
- Speer, J. A. and Hunsley-Dunn, M. L., 1976: Strontianite composition and physical properties, *Am. Mineral.* 61, 1001-1004.
- Swanson, H. E. and Fuyat, R. K., 1954: Strontianite, JCPDS 05-0418, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Circ. 539, III, 56.
- Танчић, П., 2002: Кристалографско-минераложке карактеристике арагонита и Mg-калцита из доње-меотских ламинита Ђердапа II, Гласник Природњачког музеја (у штампи).

- Танчић П., Софронијевић, Ж. и Симић, М., 2003: Појава церузита из рудног поља Рупља (ЈИ Србија), Весник, (књига 52, с. 263-294, Београд).
- Томић, З., 1999: Студија II: Карбонати лежишта Стари Трг-Трепча, ФСД Министарства за рударство и енергетику Републике Србије, Београд.
- Vasil'ev, E. and Chesnokov, V., 1992: JCPDS 44-1421, Institute of the Earth's Crust, Lermontov, Irkutsk, Russia, Private Communication.
- Вујановић, В. и Теофиловић, М., 1978: Арагонит из Сијаринске Бање, Записници СГД за 1977, 85-90.