

UDK 55
YU ISSN 0537-846X

 **GEOINSTITUT**

R A D O V I

Redakcioni odbor:

Prof. dr Aleksandar Grubić
Prof. dr Adam Dangić
Mr Branko Miladinović, istraživač saradnik
Dr Svetlana Polavder, naučni saradnik
Dr Radule Popović, naučni savetnik
Dr Milosav Simić, viši naučni saradnik
Dr Velizar Štrumberger, naučni saradnik

Glavni i odgovorni urednik:

Dr Radule Popović

Vodeći naučni časopis nacionalnog značaja – R₆₁

Autori su naučno odgovorni za svoja izlaganja

U troškovima izdavanja ovog broja časopisa "RADOVI" učestvovalo je:
MINISTARSTVO NAUKE I ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE, Beograd, Nemanjina 22-24

SADRŽAJ

Strana
Page

Pregledni radovi

1. **Slobodan VUKAŠINOVIĆ: OSNOVNE GEOLOŠKE IMPLIKACIJE AEROMAGNETSKIH PODATAKA ISTOČNE BOSNE I HERCEGOVINE..... 11**
Slobodan VUKAŠINOVIĆ: BASIC GEOLOGICAL IMPLICATIONS OF AEROMAGNETIC DATA OF EASTERN BOSNIA AND HERZEGOVINA 16

Originalni naučni radovi

2. **Milosav SIMIĆ: GEOLOŠKO-STRUKTURNE I METALOGENETSKE KARAKTERISTIKE PODRUČJA PROLESJE – RADOVNICA 21**
2. **Milosav SIMIĆ: GEOLOGICAL-STRUCTURAL AND METALLOGENETIC CHARACTERISTICS OF PROLESJE-RADOVNICA AREA 33**
3. **Jovan KOVAČEVIĆ, Milosav SIMIĆ, Dušan NIKOLIĆ, Željko SOFRONIJEVIĆ: GEOLOŠKO-STRUKTURNE I METALOGENETSKE KARAKTERISTIKE RUDNOG POLJA GRADIŠTE-STARO KORITO, STARA PLANINA 35**
3. **Jovan KOVAČEVIĆ, Milosav SIMIĆ, Dušan NIKOLIĆ, Željko SOFRONIJEVIĆ: GEOLOGICAL, STRUCTURAL AND METALLOGENIC CHARACTERISTICS OF GRADISTE-STARO KORITO MINE FIELD IN EASTERN SERBIA 50**
4. **Veljko OMALJEV, Slađan TIMOTIJEVIĆ: RASPODELA URANA, TORIJUMA I KALIJUMA U BOKSITIMA MAČKATA..... 51**
4. **Veljko OMALJEV, Slađan TIMOTIJEVIĆ: DISTRIBUTION OF URANIUM, THORIUM AND POTASSIUM IN BAUXITE OF MAČKAT AREA..... 65**
5. **Veljko OMALJEV, Slađan TIMOTIJEVIĆ: RASPODELA Al_2O_3 , Fe_2O_3 i SiO_2 PO KONCENTRACIJAMA U, TH I K U BOKSITIMA MAČKATA 67**
5. **Veljko OMALJEV, Slađan TIMOTIJEVIĆ: THE DISTRIBUTION OF Al_2O_3 , Fe_2O_3 AND SiO_2 VERSUS OF U, TH AND K CONCENTRATION IN BAUXITE OF MAČKAT AREA 77**
6. **Aleksandar GRUBIĆ: GEOLOGIJA U "FISICI" ATANASIJA STOJKOVIĆA..... 79**
6. **Aleksandar GRUBIĆ: GEOLOGY IN THE "PHYSICA" BY ATANASIJE STOJKOVIĆ 94**
7. **Smiljka PANTIĆ - PRODANOVIĆ: STRATIGRAFIJA TRIJASA NA LISTU "ROŽAJE" 95**
7. **Smiljka PANTIĆ - PRODANOVIĆ: TRIASSIC STRATIGRAPHY OF THE "ROŽAJE" SHEET AREA 104**

8. **Pavle TANČIĆ, Slobodanka SUDAR:** KRISTALOHEMIJSKA ISPITIVANJA SFALERITA IZ POLIMETALIČNOG PB - ZN RUDNOG LEŽIŠTA KIŽEVAK 107
8. **Pavle TANČIĆ, Slobodanka SUDAR:** CRYSTALLOCHEMICALY INVESTIGATIONS OF THE SPHALERITES FROM THE POLYMETALLIC PB - ZN ORE DEPOSIT KIŽEVAK 123

Stručni radovi

9. **Gojko RONČEVIĆ:** LEZIŠTA I RUDNE POJAVE URANA U NEOGENIM SEDIMENTIMA BELANOVIČKOG BASENA 141
9. **Gojko RONČEVIĆ:** URANIUM ORE DEPOSITS AND OCCURRENCES IN THE BELANOVICA NEOGENE SEDIMENTS 154
10. **Dragoljub TOPALOVIĆ:** METALOGENIJA KREMIČKOG GRANITOIDA 155
10. **Dragoljub TOPALOVIĆ:** METALLOGENY OF THE KREMIČI GRANITOID 168
11. **Slađan TIMOTIJEVIĆ:** POJAVE BOKSITIČNIH GLINA SA POVEĆANIM SADRŽAJEM CIRKONIJUMA U PODRINJSKO-VALJEVSKIM PLANINAMA 169
11. **Slađan TIMOTIJEVIĆ:** OCCURRENCES OF THE BAUXITIC CLAYS WITH THE HIGHLY CONTAIN OF ZIRCONIUM IN PODRINJE-VALJEVO MOUNTAINS 178
12. **Vladan KAŠIĆ, Jovica STOJANOVIĆ, Ana RADOSAVLJEVIĆ-MIHAJLOVIĆ:** KOMPARATIVNA ANALIZA REZULTATA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA ZLATONOSNIH NANOSA VOLUJSKOG KLJUČA I UJEVCA U DOLINI PEKA 179
12. **Vladan KAŠIĆ, Jovica STOJANOVIĆ, Ana RADOSAVLJEVIĆ-MIHAJLOVIĆ:** COMPARATIVE ANALYSIS OF UPDATED RESEARCHES ON GOLD-BEARING DETRITUSES OF THE RIVER PEK IN THE VOLUJSKI KLJUC AND UJEVAC LOCALITY 190
13. **Ana RADOSAVLJEVIĆ-MIHAJLOVIĆ, Jovica STOJANOVIĆ, Vladan KAŠIĆ:** UPOREDNE MINERALOŠKE, KRISTALOHEMIJSKE I TERMIČKE OSOBINE LEŽIŠTA ZEOLITSKIH TUFOVA SRBIJE BOGATIH MINERALIMA HEU-TIPA 191
13. **Ana RADOSAVLJEVIĆ-MIHAJLOVIĆ, Jovica STOJANOVIĆ, Vladan KAŠIĆ:** COMPARATIVE MINERALOGICAL, CRYSTALLOCHEMICAL AND THERMAL FEATURES OF SERBIAN ZEOLITIC TUFFS RICH IN HEU-TYPE MINERALS . 200
14. **Pavle TANČIĆ.** MG-KALCIT I DOLOMIT IZ BELOG MERMERA LEŽIŠTA KREČANA - VENČAC, DEO I: RENDGENSKA ISPITIVANJA 201
14. **Pavle TANČIĆ.** MG-CALCITE AND DOLOMITE FROM THE WHITE MARBLE KREČANA - VENČAC ORE DEPOSIT, PART I: X-RAY INVESTIGATIONS..... 213
15. **Damnjan PROTIĆ, Slađan TIMOTIJEVIĆ, Mirko ANĐELKOVIĆ:** GEOCHEMICAL CONDITIONS OF FORMATION OF GEOTHERMAL WATER IN VRANJSKA BANJA (SPA), SERBIA 225
15. **Damnjan PROTIĆ, Slađan TIMOTIJEVIĆ, Mirko ANĐELKOVIĆ:** GEOHEMIJSKI USLOVI FORMIRANJA GEOTERMALNE VODEVVRANJSKE BANJE, SRBIJA..... 231
16. **Goran MARINKOVIĆ, Dušan STOJADINOVIĆ:** VODNA MIGRACIJA RADIONUKLIDA U GRANODIORITSKOM MASIVU KOPAONIKA 233
16. **Goran MARINKOVIĆ, Dušan STOJADINOVIĆ:** WATER MIGRATION OF THE RADIONUCLIDES THROUGH THE GRANODIORITE MASSIVE OF THE KOPAONIK 237

17. **RADULE POPOVIĆ, GOJKO RONČEVIĆ: INICIJATIVA ZA OBNOVU PROGRAMA RAZVOJA NUKLEARNE ENERGETIKE U SRBIJI** 239
17. **RADULE POPOVIĆ, GOJKO RONČEVIĆ: PROPOSAL FOR RENEWAL OF NUCLEAR ENERGY DEVELOPMENT PROGRAMME IN SERBIA** 244

Istorijat

18. **Radule POPOVIĆ: RAZVOJ RUDARSTVA U GACKU (REPUBLIKA SRPSKA) DO PRVIH GODINA ŠESTE DECENIJE 20. VEKA**..... 245

Osvrti i kritike

19. **Slobodan VUKAŠINOVIĆ: PUBLIKACIJE SA PRIKRIVANJEM ILI IGNORISANJEM RELEVANTNIH RADOVA PRETHODNIH ISTRAŽIVANJA**..... 257

In memoriam

20. **Prof. Radosav PANTIĆ: RADENKO NEDIMOVIĆ dipl. inž. geofizike**..... 261

JUBILARNA, 40. KNJIGA RADOVA GEOINSTITUTA

Kao što je poznato, naučni časopis RADOVI Geoinstituta, pokrenut je januara meseca 1961. god. Relativno kasno pojavljivanje ovog glasila je posledica zabrane objavljivanja bilo kakvih rezultata istraživanja nuklearnih sirovina na teritoriji SFRJ. U to vreme ceo svet je imao istovetan stav. Posledica ovakvog stanja bila je veoma niska afirmisanost istraživača Geoinstituta, što se manifestovalo izuzetno malim broju uradjenih doktorskih disertacija i magistarskih teza. Tek kada je održana Prva međunarodna konferencija o primeni atomske energije u mirnodopske svrhe, 1955. u Ženevi, a ubrzo i Druge (održane 1958. god), stvoreni su svi preduslovi za otvaranje i na tom planu. Veoma brzo dolazi do izlaska u javnost sve većeg broja saradnika Geoinstituta sa svojim rezultatima ispitivanja i istraživanja. To je izazvalo veliku pažnju kod rukovodećeg kadra ne samo u Geoinstitutu već i u odgovarajućim državnim organima (Direkcija za nuklearnu energiju i Komisija za nuklearnu energiju), te je na osnovu njihove saglasnosti došlo do pokretanja naučnog glasila RADOVI Geoinstituta.

Od prvog broja ovaj časopis je bio otvoren za sve istraživače, iz zemlje i inostranstva, koji su želeli da u njemu saopštavaju svoje rezultate istraživanja, o čemu je u prethodnim brojevima časopisa više pisano.

Na organizaciji i pripremi časopisa za štampu, tokom prethodnih 58 godina, veliki broj istraživača je učestvovao u radu redakcionog odbora. Na čelu redakcionih odbora promenilo se devet (9) glavnih i odgovornih urednika. Prvi je bio Radosav Pantić, redovni profesor Univerziteta, a najduže na čelu redakcionog odbora bio je Dr. Veljko Omaljev, naučni savetnik. On je priredio sve brojeve počev od broja 16, zaključno sa brojem 35. Ujedno on je i najzaslužniji što je časopis RADOVI bio od strane Ministarstva za nauku Srbije kategorisan kao vodeći nacionalni časopis. Ostali glavni i odgovorni urednici su bili: Dr. Boris Sikošek, naučni savetnik, Dr. Milorad Teofilović, naučni savetnik, Mr. Momčilo Vukasović, istraživač saradnik, Slavomir Milovanović, istraživač, Dr. Nadežda Krstić, naučni savetnik, Dr. Vlado Milićević, naučni saradnik i Dr. Radule Popović, naučni savetnik.

Kako su se tokom 2005. god. stekli svi uslovi za reorganizaciju geološke delatnosti u Srbiji, usledilo je ujedinjavanje Geoinstituta sa svih pet organizacija koje su se nalazile u sastavu Geozavoda (Geozavo – Gemini, Geozavod – HIG, Geozavod – IMS, Geozavod – Nemetali i Geozavod – Inženjering). Nova organizacija za sada nosi ime Geoinstitut (jer su se organizacije Geozavoda pripojile Geoinstitutu, kao već postojećoj državnoj naučnoj instituciji), koja će nakon odgovarajuće odluke Vlade Republike Srbije promeniti ime u GEOLOŠKI INSTITUT SRBIJE. Imajući sve to u vidu, ovaj, tj. broj 40, istovremeno je i jubilarni, a po svemu sudeći biće i poslednji broj, pošto će verovatno novi Geološki institut Srbije, pokrenuti i novi naučni časopis, čije ima još nije utvrđeno.

Inače, ovaj broj RADOVA, odnosi se na 2005. god. i sva saopštenja u njemu, tokom 2005. god. su recenzirana, a Redakcioni odbor je usvojio recenzije i doneo odluku o

njihovom štampanju. U vezi sa tim, početkom decembra meseca 2005. god, predat je zahtev Ministarstvu nauke i zaštite životne sredine za finansijsku pomoć namenjenu štampanju ovog broja Radova. Tražena novčana sredstva su odobrene tako da će jubilaran broj časopisa izaći iz štampe na vreme.

S druge strane očekuje se da će i VESNIK Geozavoda, takodje, biti ugašen, čime će se stvoriti svi potrebni preduslovi za pokretanje novog naučnog časopisa Geološkog instituta Srbije. Taj novi časopis će u svakom slučaju biti sledbenik i korisnik bogatih tradicija RADOVA Geoinstituta i VESNIKA Geozavoda. Novo naučno glasilo bi trebalo da ima međunarodni Redakcioni odbor sastavljen od eminentnih stručnjaka. U njemu bi trebalo da svi naučni radovi budu publikovani na engleskom jeziku, i ako finansijske mogućnosti budu dozvoljavale, paralelno da se štampa i na srpskom jeziku. Treba upotrebiti sve neophodne napore kako bi to naučno glasilo bilo kategorisano kao MEDJUNARODNI ČASOPIS, da bude otvoreno istraživačima ne samo iz Srbije već i iz drugih krajeva sveta, kako bi na najbolji mogući način reprezentovao svoj nivo i nivo srpske geološke nauke.

Glavni i odgovorni urednik
vodećeg nacionalnog naučnog
časopisa RADOVI Geoinstituta



Dr. Radule Popović, dipl. inž.
geologije, naučni savetnik

Pavle TANČIĆ* i Slobodanka SUDAR*

KRISTALOHEMIJSKA ISPITIVANJA SFALERITA IZ POLIMETALIČNOG Pb - Zn RUDNOG LEŽIŠTA KIŽEVAK

(sa 4 slike i 10 tabela)

Ključne reči: Kiževak, horizonti, sfaleriti, rendgenska ispitivanja, dimenzije jediničnih ćelija, hemijski sastavi, uticaj Fe, Mn, Cd i Cu.

Izvod: Rendgenskom, hemijskom i spektrohemijskom metodom ispitani su monomineralni koncentracije mrkih i žutih varijeteta sfalerita iz polimetaličnog Pb-Zn rudnog ležišta Kiževak sa različitim horizonata od 670, 690 i 710m.

Izračunate su dimenzije jediničnih ćelija sfalerita za koje je potvrđeno da rastu sa porastom sadržaja Fe, FeS i $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ i da opadaju sa porastom sadržaja Cu.

Sastavi sfalerita i njihove dimenzije jediničnih ćelija su u većoj ili manjoj meri različiti na različitim dubinama, a takođe se razlikuju kod mrkih i žutih varijeteta.

Ove razlike se manifestuju takođe i u međusobno različitim nagibima linija koja predstavljaju zavisnost dimenzija jediničnih ćelija od sastava sfalerita na različitim horizontima, kao i kod sfalerita različitih boja.

Ovi međusobno različiti nagibi ukazuju na različite hemijske sastave (od kojih je najznačajniji sadržaj Fe), ali verovatno i na različite uslove postanka sfalerita, a samim tim i na različite uslove postanka pojedinih horizonata i varijeteta ovog ležišta.

Sadržaji $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ najverovatnije nisu pogodni za objektivnije zaključke u kristalografskom smislu, jer pokazuju značajno niže "krajnje" dimenzije jediničnih ćelija nego sadržaji Fe i FeS, koji pokazuju iste.

Izračunate dimenzije jediničnih ćelija iz rendgenskih ispitivanja su značajno veće u odnosu na one koje su izračunate iz jednačina iz literaturnih podataka, pri čemu se ta razlika smanjuje sa porastom Fe i FeS sadržaja.

UVOD

Sfalerit je cink-sulfid sa 67,06% Zn i 32,94% S (J a n j i ć i R i s t i ć, 1989). Može da sadrži Fe (do 20%), Mn (do 8,4%), Ca (do 2,5%), Cd, In, Ga, Cu, Co, Ge, Se, Sn, Ni, Tl, Hg, Ag, itd.

* Geoinstitut, Beograd, Rovinjska 12, e-mail: geoins@beotel.yu.

Usled različitog sadržaja Fe, najčešće su žute, medno-žute, svetlo-mrke, mrke do crne boje (marmatit), a ponekad zbog sadržaja Co, Cu i As, mogu biti i zelenkasti, žuti i narandžasti.

Sfaleriti koji su nastali na višim temperaturama hidrotermalne faze su obogaćeni sa Fe, Cu, In, Se i Sn, dok sfaleriti nastali na nižim temperaturama hidrotermalne faze sadrže Cd, Ga, Ge, Ni, Hg i Tl. Takođe je utvrđeno da su sfaleriti iz karbonatnih stena obogaćeni sa Ge, dok su iz silikatnih stena obogaćeni In.

Interesovanje za sfalerite je posebno počelo da raste pre oko 50 godina kada je K u l l e r u d (1953) na osnovu eksperimentalnih podataka utvrdio da rastvorljivost FeS u ZnS raste sa temperaturom i da sa sadržajem FeS rastu i dimenzije jediničnih ćelija a_0 .

Međutim, kasnija ispitivanja sintetičkih i prirodnih sfalerita su dovela do prilično velikih neslaganja, pa čak i do nekih kontradiktornih rezultata.

Ova neslaganja se manifestuju kako u pogledu međusobnog odnosa kristalografskih podataka i hemijskog sastava, tako i u pogledu pitanja postanka sfalerita, zatim da li sfalerit može biti koristan kao geotermometar, kao geobarometar, itd.

Pošto se do danas i dalje vode polemike oko većine ovih pitanja, mi ćemo se u ovom delu ispitivanja zadržati samo na odnosima između kristalografskih parametara i hemijskog sastava i uporediti literaturne podatke sa podacima koji su dobijeni za sfalerite iz Kiževaka.

S tim u vezi, navešćemo neke od najznačajnijih radova koji razmatraju ovu problematiku.

S k i n n e r et al. (1959) su modifikovali podatke i dijagrame K u l l e r u d-a (1953), pri čemu su dobijene veće dimenzije jediničnih ćelija a_0 za iste sadržaje FeS.

Za razliku od S k i n n e r-a et al. (1959) koji su utvrdili pravolinijsku zavisnost dimenzija jediničnih ćelija a_0 od sadržaja FeS, B a r t o n i T o u l m i n (1966) su utvrdili krivolinijsku zavisnost i još veće vrednosti za a_0 . Oni smatraju da su dimenzije jediničnih ćelija od male koristi za određivanje sastava prirodnih sfalerita.

S k i n n e r (1961) je ispitivao prirodne i sintetičke sfalerite i ustanovio porast dimenzija jediničnih ćelija a_0 sa sadržajem FeS, MnS i CdS. Ova zavisnost je pravolinijska.

S k i n n e r et al. (1959), S k i n n e r (1961) i B a r t o n i T o u l m i n (1966) su svoja istraživanja predstavili takođe i matematičkim jednačinama koje prikazuju odnos između dimenzije jedinične ćelije a_0 i hemijskog sastava.

Sa druge strane, neki drugi autori (npr. S c o t t, 1973) navode podatke da sfaleritski fazni odnosi ostaju nepromenjeni čak i sa nekoliko wt.% CdS.

T o u l m i n et al. (1991) su zaključili da prisustvo geološki normalnih koncentracija komponenata kao što su CdS, MnS, ZnSe, CoS i sličnih ne utiču na molarnu zapreminu FeS u sfaleritu.

Od drugih elemenata koji mogu da udju u strukturu sfalerita i da utiču na promenu kristalografskih parametara, izgleda da je najznačajniji Cu.

Istraživanja koje je sproveo T o u l m i n (1960) ukazuju da zamena Cu u Fe-sfaleritima smanjuje dimenzije jediničnih ćelija.

Kasnije su W i g g i n s i C r a i g (1980) potvrdili ovo zapažanje i predstavili empirijsku jednačinu koja opisuje promenu ose a_0 sa sastavom sfalerita u sistemu ZnS-FeS-CuS.

Da CuS ima mnogo značajniji efekat na molarnu zapreminu FeS u sfaleritu potvrđeno je i u radu T o u l m i n-a et al. (1991), tako da bi trebalo prisustvo ove komponente uzeti u obzir.

U vezi sa kristalografsko-mineraloškim proučavanjima sfalerita u našoj zemlji, pronašli smo samo nekoliko podataka koji su uglavnom starijeg datuma: J a n k o v i ć i J a n k o v i ć - M i l o s a v l j e v i ć (1955), K r s t a n o v i ć i K r s t a n o v i ć (1962) i Nikolić et al. (1978).

U ovom radu su prikazani rezultati prvog dela ispitivanja koji su dobijeni rendgenskom, hemijskom i spektrohemijskom metodom.

Detaljna hemijsko-spektrohemijska ispitivanja sfalerita iz Kiževaka sa dubine od 650 do 830m uradila je S u d a r (2001 i 2003), tako da ćemo ovom prilikom ispitivati uticaj samo nekih elemenata (Fe, Mn, Cd i Cu i delimično In i Ga).

Na ovaj način su detaljno proučene i ispitane kristalografske karakteristike, promene hemijskog sastava i njihovi međusobni odnosi kod sfalerita različitih boja i sa različitim horizonata iz rudnog ležišta Kiževak.

Ovi rezultati će u drugom delu ispitivanja biti upotrebljeni za upoređenje sa rezultatima nekih drugih ležišta, a takođe će se razmatrati i pitanje njihove geneze.

PRIPREMA MATERIJALA I PRIMENJENE METODE ISPITIVANJA

Sfaleriti su prvo ručno izdvajani pod mikroskopom.

Da bi se dobili monomineralni koncentracije, ovi ručno izdvajani sfaleriti su pročišćavani elektromagnetnom separacijom i teškim tečnostima.

Kontrola svih izdvojenih frakcija je urađena pod mikroskopom, pri čemu su odstranjivane sve nečistoće.

Rendgenska ispitivanja uzoraka su izvršena na rendgenskom difraktometru za prah "PHILIPS", tip PW 1009 i PW 1051.

Upotrebljeno je kobaltno zračenje talasnih dužina $\lambda_{CoK\alpha_1}=1,78897\text{Å}$ i $\lambda_{CoK\alpha_2}=1,79284\text{Å}$, koje je filtrirano β -filtrom od gvožđa.

Anodno opterećenje je iznosilo: $U=38\text{ kV}$ i $I=8\text{ mA}$. Brzina kretanja goniometra je iznosila $V_g=1/8^\circ 2\theta/\text{min}$, a brzina kretanja papira 400 mm/h . Korišćen je GM brojač sa sredinom platoa na 1550V . Osetljivost je bila 640 imp/s puna skala, a RC konstanta 4 s .

Uzorci su sprašeni, a preparati napravljeni u standardnom aluminijumskom ramu dimenzija $20 \times 10 \times 1,5\text{ mm}$, a zatim su snimljena sledeća ugaona područja 2θ : $32,5^\circ-34^\circ$; $38^\circ-39^\circ$; $55^\circ-56,5^\circ$; $65,5^\circ-67^\circ$; $69^\circ-70^\circ$; $81,5^\circ-83^\circ$; $91^\circ-92,5^\circ$; $94^\circ-96^\circ$; $107^\circ-108,5^\circ$; i $117^\circ-119^\circ$.

Obavljeno je merenje Bragg-ovih uglova (2θ), i na osnovu tih vrednosti izračunata su međupljosna rastojanja (d).

Preciznost difraktometra je kontrolisana pre i posle eksperimenata pomoću metalnog Si standarda.

Računanje dimenzija jediničnih ćelija izvršeno je pomoću programa LSUCRI adaptiranog za personalni računar.

Sadržaji Fe, Mn i Cd određeni su atomsko-absorpcionom metodom pomoću instrumenta PERKIN-ELMER, model 306.

Sadržaji Cu, In i Ga određeni su spektrografom visoke disperzije "LITROU-HILGER", model E-478, sa kvarcnom i staklenom prizmom.

Izmereni spektralni opseg je od 2700 do 5000Å . Sagorevanje uzorka se obavlja u jednosmernom luku, pri jačini struje od 8 A , uz potpuno sagorevanje mešavine spektralno čistog ugljenikovog praha i uzorka u odnosu $1:1$.

Snimanje spektra je vršeno uz korišćenje desetostepenog rotirajućeg sektora.

Kao unutrašnji standardi koriste se germanijum i paladijum. Kontrola radnih grafika dobijenih na osnovu veštačkih standarda izvodi se pomoću međunarodnih standarda (USGS, ZGI).

REZULTATI I DISKUSIJA

I Kristalografsko-hemijske karakteristike

U ovom delu ispitivanja predstavljene su kristalografsko-hemijske karakteristike ispitivanih monomineralnih koncentrata sfalerita sa različitih horizonata, t.j. sa dubine od 670, 690 i 710m.

Kao najvažniji polazni parametri za ovakvu vrstu ispitivanja, predstavljeni su difraktogrami praha, hemijski sastavi (Fe, Mn, Cd, Cu, In i Ga), izračunate dimenzije jediničnih ćelija i sadržaji Fe, FeS i $\Sigma(\text{Fe, Mn, Cd})\text{S}$.

Na ovakav način mogu se pregledno, ali detaljno, videti sve karakteristike, međusobne sličnosti i razlike između ovih sfalerita.

Preračunavanje atomskih (Fe, Mn, Cd i Cu) u molekulske (FeS^1 , MnS^1 , CdS^1 i CuS^1) sadržaje urađeno je po standardnoj analitičkoj proceduri za sulfide.

Preračunavanje molekulskih (FeS^1 , MnS^1 i CdS^1) u molekulske (FeS^2 , MnS^2 i CdS^2) sadržaje urađeno je po proceduri koju su predložili K o p p i K e r r (1958), odnosno da 1 mol% CdS = 3,6 mol.% MnS = 11,5 mol.% FeS, kao što su primenili N i k o l i ć et al. (1978) u svom radu na primeru sfalerita iz ležišta Crnac.

1. Horizont 670m

Difraktogrami praha uzoraka 15.611 mrko-žutog i 15.611 mrko-crvenog sfalerita, sa odgovarajućim iz literature (Swanson i Fuyat, 1953), prikazani su zajedno u Tabeli 1.

Tabela 1: Difraktogrami praha uzoraka 15.611 mrko-žutog i 15.611 mrko-crvenog sfalerita.

| JCPDS 05-0566 | | 15.611 mrko-žut | | 15.611 mrko-crven | |
|------------------|--------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| hkl | d | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} |
| 1 1 1 α_1 | 3,1230 | 3,1335 | 3,1284 | 3,1369 | 3,1290 |
| 2 0 0 α_1 | 2,7050 | 2,7140 | 2,7093 | 2,7165 | 2,7098 |
| 2 0 0 α_2 | 2,7050 | 2,7155 | 2,7093 | 2,7155 | 2,7098 |
| 2 2 0 α_1 | 1,9120 | 1,9168 | 1,9158 | 1,9184 | 1,9161 |
| 2 2 0 α_2 | 1,9120 | 1,9174 | 1,9158 | 1,9186 | 1,9161 |
| 3 1 1 α_1 | 1,6330 | 1,6344 | 1,6338 | 1,6352 | 1,6340 |
| 3 1 1 α_2 | 1,6330 | 1,6355 | 1,6338 | 1,6348 | 1,6340 |
| 2 2 2 α_1 | 1,5610 | 1,5648 | 1,5642 | 1,5655 | 1,5645 |
| 2 2 2 α_2 | 1,5610 | 1,5652 | 1,5642 | 1,5656 | 1,5645 |
| 4 0 0 α_1 | 1,3510 | 1,3550 | 1,3547 | 1,3552 | 1,3549 |
| 4 0 0 α_2 | 1,3510 | 1,3552 | 1,3547 | 1,3553 | 1,3549 |
| 3 3 1 α_1 | 1,2400 | 1,2434 | 1,2431 | 1,2435 | 1,2433 |
| 3 3 1 α_2 | 1,2400 | 1,2433 | 1,2431 | 1,2435 | 1,2433 |
| 4 2 0 α_1 | 1,2090 | 1,2114 | 1,2116 | 1,2117 | 1,2118 |
| 4 2 0 α_2 | 1,2090 | 1,2115 | 1,2116 | 1,2116 | 1,2118 |
| 4 2 2 α_1 | 1,1034 | 1,1058 | 1,1061 | 1,1059 | 1,1063 |
| 4 2 2 α_2 | 1,1034 | 1,1060 | 1,1061 | 1,1060 | 1,1063 |

| JCPDS 05-0566 | | 15.611 mrko-žut | | 15.611 mrko-crven | |
|------------------|--------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| h k l | d | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} |
| 5 1 1 α_1 | 1,0403 | 1,0423 | 1,0428 | 1,0426 | 1,0430 |
| 5 1 1 α_2 | 1,0403 | 1,0425 | 1,0428 | 1,0426 | 1,0430 |

Hemijski sastavi uzoraka 15.611 mrko-žutog i 15.611 mrko-crvenog sfalerita, zajedno sa vrednostima za Fe, FeS i $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$, prikazani su u Tabeli 2.

Tabela 2: Hemijski sastavi uzoraka 15.611 mrko-žutog i 15.611 mrko-crvenog sfalerita.

| Hemijski sastav | 15.611 mrko-žut | | 15.611 mrko-crven | |
|------------------|-----------------|------|-------------------|-------|
| | % | | | |
| Fe | 1,41 | | 7,80 | |
| Mn | 0,06 | | 0,13 | |
| Cd | 0,24 | | 0,21 | |
| Cu | 0,0300 | | 0,0316 | |
| In | 0,0018 | | 0,0450 | |
| Ga | 0,0008 | | 0,0050 | |
| FeS ¹ | 2,22 | | 12,28 | |
| MnS ¹ | 0,10 | | 0,21 | |
| CdS ¹ | 0,31 | | 0,27 | |
| CuS ¹ | 0,0451 | | 0,0475 | |
| FeS ² | 2,22 | 6,10 | 12,28 | 16,05 |
| MnS ² | 0,32 | | 0,67 | |
| CdS ² | 3,56 | | 3,10 | |

2. Horizont 690m

Difraktogrami praha uzoraka 15.623 žutog i 15.604 mrkog sfalerita, sa odgovarajućim iz literature (Swanson i Fuyat, 1953), prikazani su zajedno u Tabeli 3.

Tabela 3: Difraktogrami praha uzoraka 15.623 žutog i 15.604 mrkog sfalerita.

| JCPDS 05-0566 | | 15.623 žut | | 15.604 mrk | |
|------------------|--------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| h k l | d | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} |
| 1 1 1 α_1 | 3,1230 | 3,1332 | 3,1284 | 3,1322 | 3,1286 |
| 2 0 0 α_1 | 2,7050 | 2,7124 | 2,7093 | 2,7128 | 2,7095 |
| 2 0 0 α_2 | 2,7050 | 2,7133 | 2,7093 | 2,7104 | 2,7095 |
| 2 2 0 α_1 | 1,9120 | 1,9168 | 1,9158 | 1,9156 | 1,9159 |
| 2 2 0 α_2 | 1,9120 | 1,9177 | 1,9158 | 1,9168 | 1,9159 |
| 3 1 1 α_1 | 1,6330 | 1,6342 | 1,6338 | 1,6341 | 1,6339 |
| 3 1 1 α_2 | 1,6330 | 1,6349 | 1,6338 | 1,6354 | 1,6339 |
| 2 2 2 α_1 | 1,5610 | 1,5646 | 1,5642 | 1,5644 | 1,5643 |
| 2 2 2 α_2 | 1,5610 | 1,5644 | 1,5642 | 1,5644 | 1,5643 |
| 4 0 0 α_1 | 1,3510 | 1,3548 | 1,3546 | 1,3550 | 1,3547 |
| 4 0 0 α_2 | 1,3510 | 1,3547 | 1,3546 | 1,3550 | 1,3547 |
| 3 3 1 α_1 | 1,2400 | 1,2429 | 1,2431 | 1,2428 | 1,2432 |
| 3 3 1 α_2 | 1,2400 | 1,2430 | 1,2431 | 1,2433 | 1,2432 |
| 4 2 0 α_1 | 1,2090 | 1,2113 | 1,2116 | 1,2113 | 1,2117 |
| 4 2 0 α_2 | 1,2090 | 1,2122 | 1,2116 | 1,2119 | 1,2117 |
| 4 2 2 α_1 | 1,1034 | 1,1058 | 1,1061 | 1,1058 | 1,1061 |
| 4 2 2 α_2 | 1,1034 | 1,1059 | 1,1061 | 1,1059 | 1,1061 |
| 5 1 1 α_1 | 1,0403 | 1,0426 | 1,0428 | 1,0427 | 1,0429 |
| 5 1 1 α_2 | 1,0403 | 1,0427 | 1,0428 | 1,0430 | 1,0429 |

Hemijski sastavi uzoraka 15.623 žutog i 15.604 mrkog sfalerita, zajedno sa vrednostima za Fe, FeS i $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$, prikazani su u Tabeli 4.

Tabela 4: Hemijski sastavi uzoraka 15.623 žutog i 15.604 mrkog sfalerita.

| Hemijski sastav | 15.623 žut | | 15.604 mrk | |
|------------------|------------|------|------------|-------|
| | % | | | |
| Fe | 1,35 | | 5,19 | |
| Mn | 0,05 | | 0,07 | |
| Cd | 0,25 | | 0,18 | |
| Cu | 0,0170 | | 0,2000 | |
| In | 0,0006 | | 0,0130 | |
| Ga | 0,0032 | | 0,0025 | |
| FeS ¹ | 2,12 | | 8,17 | |
| MnS ¹ | 0,08 | | 0,11 | |
| CdS ¹ | 0,32 | | 0,23 | |
| CuS ¹ | 0,0256 | | 0,3009 | |
| FeS ² | 2,12 | 6,06 | 8,17 | 11,16 |
| MnS ² | 0,26 | | 0,35 | |
| CdS ² | 3,68 | | 2,64 | |

3. Horizont 710m

Difraktogrami praha uzoraka 15.635 žutog, 15.633 žutog, 15.634 mrkog i 15.629 mrkog sfalerita, sa odgovarajućim iz literature (S w a n s o n i F u y a t, 1953), prikazani su zajedno u Tabeli 5.

Tabela 5: Difraktogrami praha uzoraka 15.635 žutog, 15.633 žutog, 15.634 mrkog i 15.629 mrkog sfalerita.

| JCPDS 05-0566 | | 15.635 žut | | 15.633 žut | | 15.634 mrk | | 15.629 mrk | |
|------------------|--------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| h k l | d | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} |
| 1 1 1 α_1 | 3,1230 | 3,1352 | 3,1283 | 3,1356 | 3,1284 | 3,1351 | 3,1285 | 3,1356 | 3,1287 |
| 1 1 1 α_2 | 3,1230 | 3,1356 | 3,1283 | | | 3,1354 | 3,1285 | | |
| 2 0 0 α_1 | 2,7050 | 2,7140 | 2,7092 | 2,7140 | 2,7092 | 2,7145 | 2,7093 | 2,7153 | 2,7095 |
| 2 0 0 α_2 | 2,7050 | 2,7145 | 2,7092 | 2,7127 | 2,7092 | 2,7121 | 2,7093 | 2,7136 | 2,7095 |
| 2 2 0 α_1 | 1,9120 | 1,9166 | 1,9157 | 1,9167 | 1,9157 | 1,9173 | 1,9158 | 1,9174 | 1,9159 |
| 2 2 0 α_2 | 1,9120 | 1,9169 | 1,9157 | 1,9177 | 1,9157 | 1,9168 | 1,9158 | 1,9174 | 1,9159 |
| 3 1 1 α_1 | 1,6330 | 1,6345 | 1,6337 | 1,6347 | 1,6337 | 1,6344 | 1,6338 | 1,6346 | 1,6339 |
| 3 1 1 α_2 | 1,6330 | 1,6352 | 1,6337 | 1,6353 | 1,6337 | 1,6351 | 1,6338 | 1,6348 | 1,6339 |
| 2 2 2 α_1 | 1,5610 | 1,5650 | 1,5642 | 1,5646 | 1,5642 | 1,5649 | 1,5642 | 1,5648 | 1,5643 |
| 2 2 2 α_2 | 1,5610 | 1,5649 | 1,5642 | 1,5651 | 1,5642 | 1,5654 | 1,5642 | 1,5656 | 1,5643 |
| 4 0 0 α_1 | 1,3510 | 1,3545 | 1,3546 | 1,3547 | 1,3546 | 1,3548 | 1,3547 | 1,3548 | 1,3548 |
| 4 0 0 α_2 | 1,3510 | 1,3551 | 1,3546 | 1,3547 | 1,3546 | 1,3545 | 1,3547 | 1,3542 | 1,3548 |
| 3 3 1 α_1 | 1,2400 | 1,2431 | 1,2431 | 1,2430 | 1,2431 | 1,2429 | 1,2431 | 1,2431 | 1,2432 |
| 3 3 1 α_2 | 1,2400 | 1,2434 | 1,2431 | 1,2428 | 1,2431 | 1,2429 | 1,2431 | 1,2434 | 1,2432 |
| 4 2 0 α_1 | 1,2090 | 1,2112 | 1,2116 | 1,2115 | 1,2116 | 1,2119 | 1,2117 | 1,2115 | 1,2117 |
| 4 2 0 α_2 | 1,2090 | 1,2116 | 1,2116 | 1,2120 | 1,2116 | 1,2118 | 1,2117 | 1,2114 | 1,2117 |
| 4 2 2 α_1 | 1,1034 | 1,1059 | 1,1060 | 1,1057 | 1,1060 | 1,1056 | 1,1061 | 1,1058 | 1,1062 |
| 4 2 2 α_2 | 1,1034 | 1,1060 | 1,1060 | 1,1059 | 1,1060 | 1,1056 | 1,1061 | 1,1064 | 1,1062 |
| 5 1 1 α_1 | 1,0403 | 1,0423 | 1,0428 | 1,0425 | 1,0428 | 1,0425 | 1,0428 | 1,0426 | 1,0429 |
| 5 1 1 α_2 | 1,0403 | 1,0424 | 1,0428 | 1,0426 | 1,0428 | 1,0430 | 1,0428 | 1,0429 | 1,0429 |

Hemijski sastavi uzoraka 15.635 žutog, 15.633 žutog, 15.634 mrkog i 15.629 mrkog sfalerita, zajedno sa vrednostima za Fe, FeS i $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$, prikazani su u Tabeli 6.

Tabela 6: Hemijski sastavi uzoraka 15.635 žutog, 15.633 žutog, 15.634 mrkog i 15.629 mrkog sfalerita.

| Hemijski sastav | 15.635 žut | 15.633 žut | 15.634 mrk | 15.629 mrk |
|------------------|------------|------------|------------|------------|
| | % | | | |
| Fe | 0,82 | 1,06 | 2,88 | 4,06 |
| Mn | 0,05 | 0,05 | 0,11 | 0,05 |
| Cd | 0,22 | 0,21 | 0,21 | 0,21 |
| Cu | 0,0070 | 0,0316 | 0,1200 | 0,0320 |
| In | 0,0300 | 0,0100 | 0,0060 | 0,0600 |
| Ga | 0,0004 | 0,0005 | 0,0008 | 0,0090 |
| FeS ¹ | 1,29 | 1,67 | 4,53 | 6,39 |
| MnS ¹ | 0,08 | 0,08 | 0,17 | 0,08 |
| CdS ¹ | 0,28 | 0,27 | 0,27 | 0,27 |
| CuS ¹ | 0,0105 | 0,0475 | 0,1805 | 0,0481 |
| FeS ² | 1,29 | 1,67 | 4,53 | 6,39 |
| MnS ² | 0,26 | 0,26 | 0,54 | 0,26 |
| CdS ² | 3,22 | 3,10 | 3,10 | 3,10 |
| | 4,77 | 5,03 | 8,17 | 9,75 |

4. Izračunate dimenzije jediničnih ćelija i sadržaji Fe, FeS i $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$

Dimenzije jediničnih ćelija su izračunate u prostornoj grupi F $\bar{4}3m$ uglavnom pomoću 19 i nešto ređe pomoću 20 refleksija koje su prikazane u Tabelama 1, 3 i 5. Ose a_0 su prikazane u Å, dok su zapremine V_0 prikazane u Å³.

Radi poređenja, zajedno sa kristalografskim parametrima prikazane su i vrednosti sadržaja Fe, FeS i $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ (u %) iz Tabela 2, 4 i 6. Ovi rezultati su prikazani u Tabeli 7.

Tabela 7: Izračunate dimenzije jediničnih ćelija i sadržaji Fe, FeS i $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$.

| | JCPDS 05-0566 | 15.635 žut | 15.633 žut | 15.623 žut | 15.611 mrko -žut | 15.634 mrk | 15.629 mrk | 15.604 mrk | 15.611 mrko -crven |
|-----------------------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------------|
| a_0 | 5,406 | 5,4184(6) | 5,4185(5) | 5,4186(4) | 5,4186(6) | 5,4187(5) | 5,4190(5) | 5,4189(4) | 5,4195(6) |
| V_0 | 157,99 | 159,08(5) | 159,09(4) | 159,10(4) | 159,10(5) | 159,10(5) | 159,14(5) | 159,13(3) | 159,18(6) |
| Fe | | 0,82 | 1,06 | 1,35 | 1,41 | 2,88 | 4,06 | 5,19 | 7,80 |
| FeS | | 1,29 | 1,67 | 2,12 | 2,22 | 4,53 | 6,39 | 8,17 | 12,28 |
| $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ | | 4,77 | 5,03 | 6,06 | 6,10 | 8,17 | 9,75 | 11,16 | 16,05 |

Iz Tabela 1-7 može se videti da d-vrednosti i izračunate dimenzije jediničnih ćelija sfalerita rastu sa sadržajem Fe, FeS i $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$.

Jedino se između uzoraka 15.629 i 15.604 mrkih sfalerita može videti manja nepravilnost porasta kristalografskih parametara u odnosu na sastav, ali koja je u okvirima standardne greške.

Iako su u okvirima standardne greške, ove niže dimenzije jedinične ćelije kod uzorka 15.604 mrkog sfalerita su verovatno prouzrokovane značajno većim sadržajem Cu (0,2000 %) u odnosu na druge ispitivane sfalerite, ali će to biti detaljnije razmatrano u Poglavlju II-2.

Takođe, na ovaj način je utvrđeno da su sastavi sfalerita i njihove dimenzije jediničnih ćelija u većoj ili manjoj meri različiti na različitim dubinama, a takođe se razlikuju za mrke i žute varijetete*.

* Kao što se ranije moglo primetiti, iako boja ispitivanih sfalerita varira od žute, mrko-žute, mrko do mrko-crvene, izabrani su termini "mrki" i "žuti" po preovlađujućoj boji.

U odnosu na literaturne podatke (JCPDS 05-0566), svi ispitivani sfaleriti imaju značajno veće dimenzije jediničnih ćelija od čistog ZnS.

II Zavisnost kristalografskog parametra a_0 i hemijskog sastava

1. Zavisnost kristalografskog parametra a_0 i hemijskog sastava kod sfalerita iz Kiževaka

Zavisnost kristalografskog parametra a_0 u odnosu na hemijski sastav kod sfalerita iz Kiževaka je predstavljena u ovom poglavlju na Slikama 1-3.

Ova zavisnost je predstavljena posebno za celo ležište (Slika 1), za različite horizonte (Slika 2) i za različite varijetete po njihovoj boji (Slika 3).

Korišćeni podaci za konstrukciju ovih dvo-komponentnih dijagrama su prikazani u Tabeli 8, pri čemu su na abscisu nanošene vrednosti hemijskog sastava, a na ordinatu vrednosti kristalografskog parametra a_0 .

Tabela 8: Korišćeni podaci za konstrukciju dvo-komponentnih dijagrama.

| | horizont 670m | | horizont 690m | | horizont 710m | | | |
|---|--------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | 15.611 mrko-žut | 15.611 mrko- crven | 15.623 žut | 15.604 mrk | 15.635 žut | 15.633 žut | 15.634 mrk | 15.629 mrk |
| abscisa: hemijski sastav (%) | | | | | | | | |
| Fe | 1,41 | 7,80 | 1,35 | 5,19 | 0,82 | 1,06 | 2,88 | 4,06 |
| FeS | 2,22 | 12,28 | 2,12 | 8,17 | 1,29 | 1,67 | 4,53 | 6,39 |
| $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ | 6,10 | 16,05 | 6,06 | 11,16 | 4,77 | 5,03 | 8,17 | 9,75 |
| ordinata: kristalografski parametar a_0 (Å) | | | | | | | | |
| a_0 | 5,4186(6) | 5,4195(6) | 5,4186(4) | 5,4189(4) | 5,4184(6) | 5,4185(5) | 5,4187(5) | 5,4190(5) |

Sa Slika 1-3 može se uočiti da se linije za $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ pri ekstrapolaciji seku sa ordinatom na značajno nižim "krajnjim" vrednostima dimenzije jediničnih ćelija a_0 nego za Fe i FeS, koji pokazuju iste.

Zbog toga, sadržaji $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ najverovatnije nisu pogodni za objektivnije zaključke u kristalografskom smislu od sadržaja Fe i FeS.

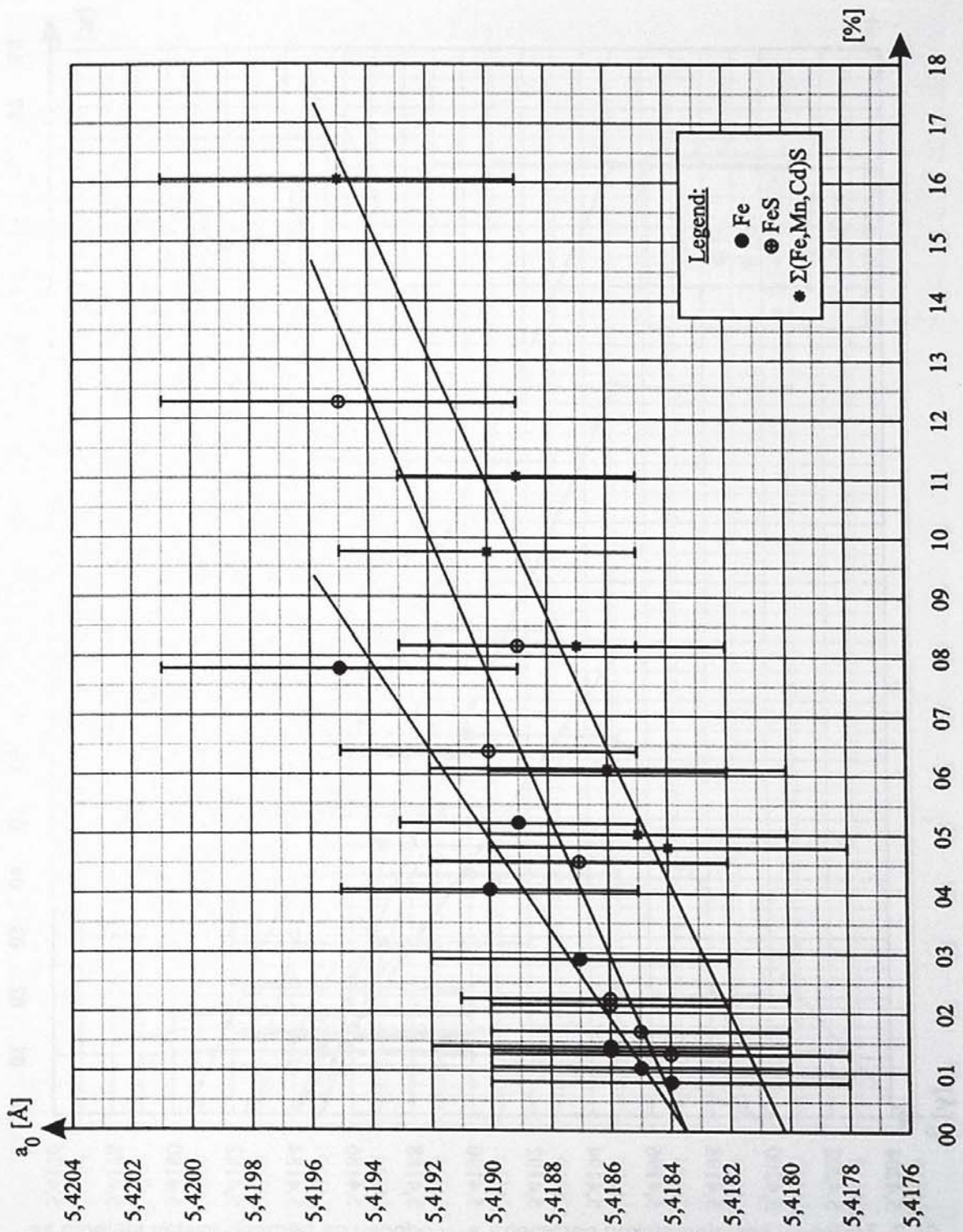
Vrednosti preseka ordinate sa linijama zavisnosti i njihove razlike (u Å) su predstavljene u Tabeli 9.

Tabela 9: Vrednosti preseka ordinate sa linijama zavisnosti i njihove razlike (u Å).

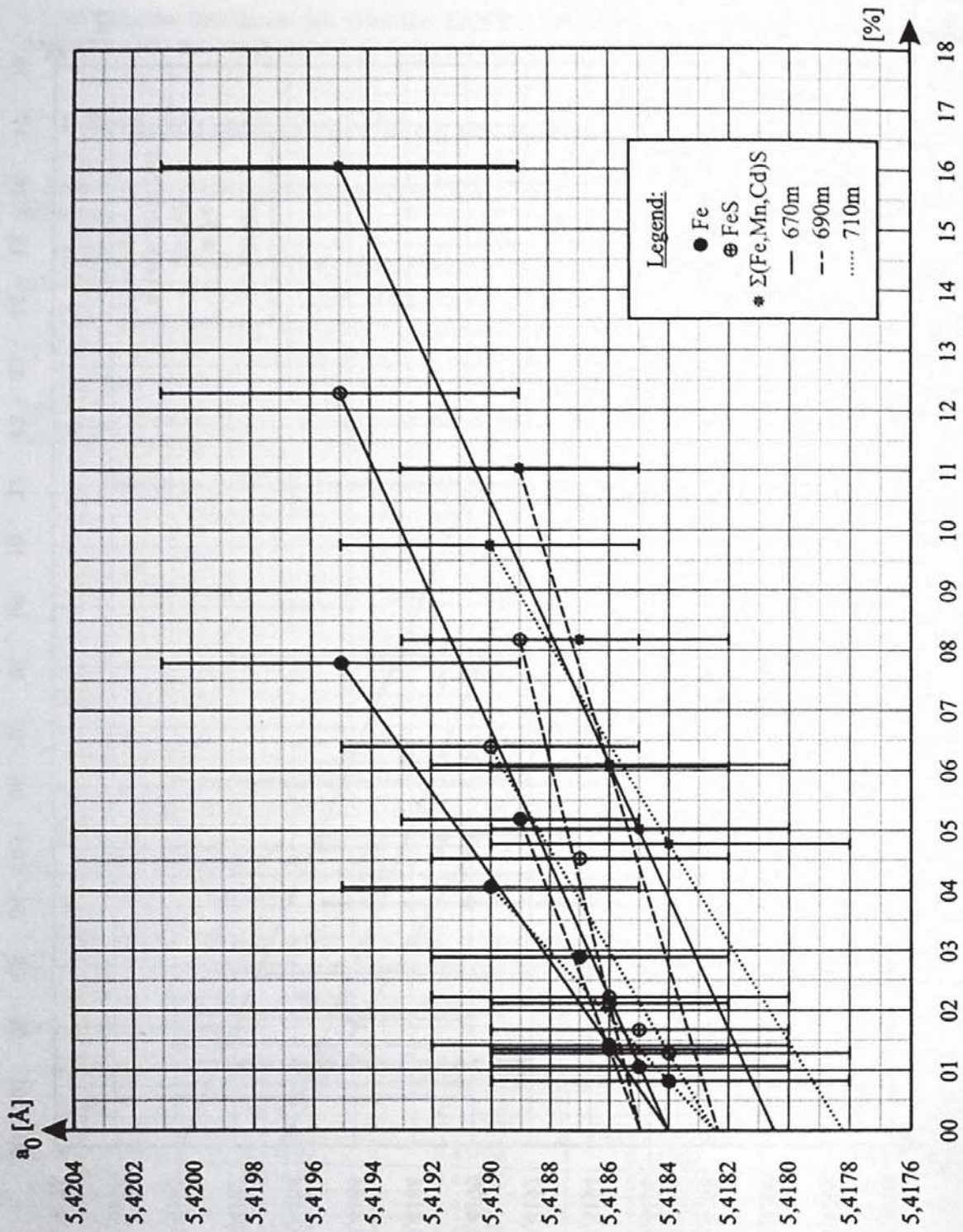
| Slika | a_0^1 (Fe) | a_0^1 (FeS) | a_0^2 ($\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$) | $\Delta a_0 = a_0^1 - a_0^2$ |
|----------------|--------------|---------------|--|------------------------------|
| 1 celo ležište | 5,41835 | 5,41835 | 5,41802 | 0,00033 |
| 2 | 670m | 5,41840 | 5,41805 | 0,00035 |
| | 690m | 5,41850 | 5,41824 | 0,00026 |
| | 710m | 5,41825 | 5,41782 | 0,00043 |
| 3 | mrki | 5,41840 | 5,41808 | 0,00032 |
| | žuti | 5,41810 | 5,41761 | 0,00049 |

Iz Tabele 9 može se videti da su vrednosti $\Delta a_0 = a_0^1 - a_0^2$ za različite horizonte najveće za 710m i da opadaju ka 670m i 690m, dok su kod različitih varijeteta veće za žute nego za mrke sfalerite.

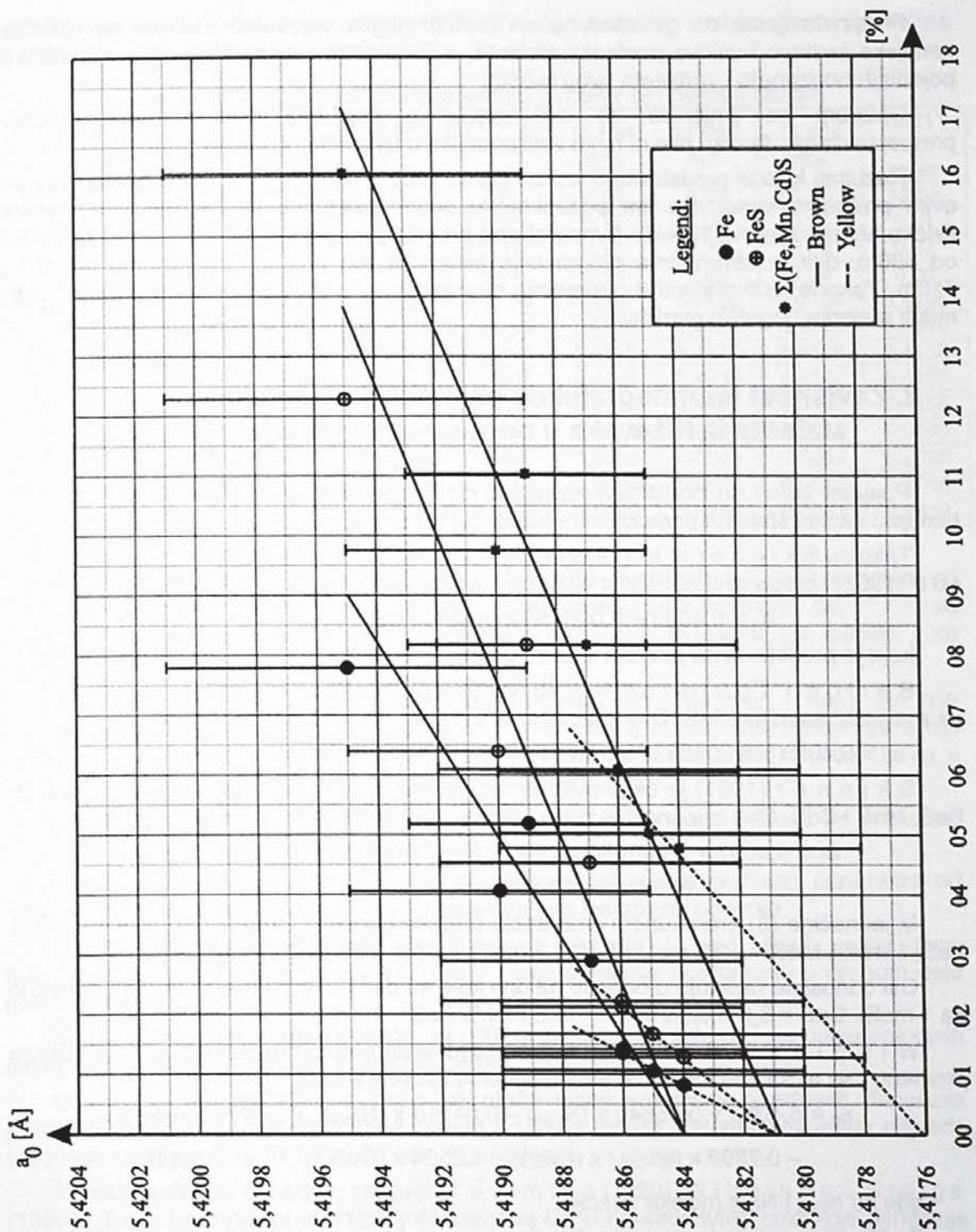
Sa Slika 2 i 3 može se videti da se razlike među sfaleritima manifestuju takođe i u međusobno različitim nagibima linija koja predstavljaju zavisnost dimenzije jedinične ćelije a_0 od sastava sfalerita na različitim horizontima, kao i kod sfalerita različitih boja.



Sl. 1: Zavisnost kristalografskog parametra a_0 u odnosu na hemijski sastav sfalerita cele ispitivane oblasti.



Sl. 2: Zavisnost kristalografskog parametra a_0 u odnosu na hemijski sastav sfalerita za horizonte 670, 690 i 710m.



Sl. 3: Zavisnost kristalografskog parametra a_0 u odnosu na hemijski sastav mrkih i žutih sfalerita.

Najveći nagib u odnosu na abscisu imaju sfaleriti sa horizonta 710m, zatim sa 670m i na kraju sa 690m (Slika 2).

Takođe, veći nagib u odnosu na abscisu imaju žuti u odnosu na mrke sfalerite (Slika 3).

Pretpostavljamo da ovi međusobno različiti nagibi verovatno ukazuju na različite hemijske sastave i uslove postanka sfalerita, a samim tim i na različite uslove postanka pojedinih horizonata i varijeteta ovog ležišta.

Obzirom na činjenicu da ove razlike u nagibima nisu mnogo izražene, pretpostavljamo da nisu bile ni neke velike razlike u uslovima postanka.

Rezultati koje je predstavila S u d a r (2001 i 2003) ukazuju na izvesna poklapanja sa ovim pretpostavkama. Po tim podacima, u ovom ležištu su vladali relativno stabilni fizičko-hemijski uslovi. Najniže temperaturne promene i najstabilniji uslovi su bili na nivou od 690m, dok je obnavljanje magmatske aktivnosti bilo prisutno na nivoima od 670 i 710m. Takođe, žuti sfaleriti II generacije su nastali na višim temperaturama od mnogih mrkih sfalerita bogatijih gvožđem.

2. Zavisnost kristalografskog parametra a_0 i hemijskog sastava sfalerita iz Kiževaka u odnosu na literaturne podatke

Pojedini autori su predstavili zavisnost kristalografskog parametra a_0 u odnosu na hemijski sastav sfalerita pomoću matematičkih jednačina.

Tako su S k i n n e r et al. (1959) korigovali prethodne vrednosti koje je dobio K u l l e r u d (1953) i predstavili zavisnost sledećom jednačinom:

$$a_0 = 5,4093 + 0,000456 \times (\text{mol.\% FeS}) \quad (1),$$

koja je predstavljena pravom linijom, odnosno, linearna je.

B a r t o n i T o u l m i n (1966) su utvrdili krivolinijsku zavisnost i još veće vrednosti za a_0 za iste sadržaje FeS. Ova zavisnost je izražena sledećom jednačinom:

$$a_0 = 5,4093 + 0,0005637 \times (\text{mol.\% FeS}) - 0,000004107 \times (\text{mol.\% FeS})^2 \quad (2).$$

S k i n n e r (1961) je ustanovio porast dimenzija jediničnih ćelija a_0 sa sadržajem FeS, MnS i CdS. Ova zavisnost je pravolinijska i predstavljena je sledećom jednačinom:

$$a_0 = 5,4093 + 0,000456 \times (\text{mol.\% FeS}) + 0,00424 \times (\text{mol.\% CdS}) + \\ + 0,00202 \times (\text{mol.\% MnS}) \quad (3).$$

Iz jednačine (3) preračunom smo dobili sledeće odnose: 1 mol% CdS = 9,30 mol.% FeS; 1 mol% MnS = 4,43 mol.% FeS; i 1 mol% CdS = 2,10 mol.% MnS.

Ovi odnosi se razlikuju u odnosu na one koje su dali K o p p i K e r r (1958), odnosno da 1 mol% CdS = 3,6 mol.% MnS = 11,5 mol.% FeS.

W i g g i n s i C r a i g (1980) su predstavili empirijsku jednačinu koja opisuje promenu ose a_0 sa sastavom sfalerita u sistemu ZnS-FeS-CuS:

$$a_0 = 5,4093 + 0,05640 \times (N_{\text{FeS}}) - 0,04110 \times (N_{\text{FeS}})^2 + 0,02713 \times (N_{\text{CuS}}) - \\ - 0,7005 \times ((N_{\text{CuS}}) \times (N_{\text{FeS}})) + 1,3504 \times (\text{CuS})^2 \quad (4),$$

gde su N_{FeS} i N_{CuS} molske frakcije.

Za "CuS" u ovoj jednačini nije dovoljno jasno o čemu se radi, ali pretpostavljamo da je štamparska greška i da je to takođe molska frakcija "N_{CuS}". Da nije tako, dimenzije a_0 bi imale suviše visoke i neuobičajene vrednosti, a koje smo dobili prilikom matematičkog proveravanja.

U sva ova četiri rada je ista početna vrednost za a_0 (t.j. za čist ZnS bez FeS) koja iznosi 5,4093Å. Ova vrednost je prilično veća od vrednosti koju su dali S w a n s o n i F u y a t (1953), a koja iznosi 5,406Å.

Da bi se videlo koje su razlike između vrednosti izračunatih dimenzija jediničnih ćelija a_0 sfalerita iz Kiževaka (koje su dobijene metodom najmanjih kvadrata preko programa

LSUCRI) sa vrednostima koje su dobijene iz njihovog hemijskog sastava preko jednačina (1), (2), (3) i (4), napravljena je Tabela 10.

Tabela 10: Izračunate dimenzije jediničnih ćelija a_0 i njihove razlike.

| | 15.635 žut | 15.633 žut | 15.623 žut | 15.611 mrko- žut | 15.634 mrk | 15.629 mrk | 15.604 mrk | 15.611 mrko- crven |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------------|
| FeS | 1,29 | 1,67 | 2,12 | 2,22 | 4,53 | 6,39 | 8,17 | 12,28 |
| MnS | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,10 | 0,17 | 0,08 | 0,11 | 0,21 |
| CdS | 0,28 | 0,27 | 0,32 | 0,31 | 0,27 | 0,27 | 0,23 | 0,27 |
| CuS | 0,01 | 0,05 | 0,03 | 0,04 | 0,18 | 0,05 | 0,30 | 0,05 |
| a_0^5 (LSUCRI) | 5,4184 | 5,4185 | 5,4186 | 5,4186 | 5,4187 | 5,4190 | 5,4189 | 5,4195 |
| a_0^1 (jedn. (1)) | 5,4099 | 5,4101 | 5,4103 | 5,4103 | 5,4114 | 5,4122 | 5,4130 | 5,4149 |
| a_0^2 (jedn. (2)) | 5,4100 | 5,4102 | 5,4105 | 5,4105 | 5,4118 | 5,4127 | 5,4136 | 5,4156 |
| a_0^3 (jedn. (3)) | 5,4112 | 5,4114 | 5,4118 | 5,4118 | 5,4128 | 5,4135 | 5,4142 | 5,4165 |
| a_0^4 (jedn. (4)) | 5,4100 | 5,4102 | 5,4105 | 5,4105 | 5,4118 | 5,4127 | 5,4136 | 5,4156 |
| $\Delta a_0^1 = a_0^5 - a_0^1$ | 0,0085 | 0,0084 | 0,0083 | 0,0083 | 0,0073 | 0,0068 | 0,0059 | 0,0046 |
| $\Delta a_0^2 = a_0^5 - a_0^2$ | 0,0084 | 0,0083 | 0,0081 | 0,0081 | 0,0069 | 0,0063 | 0,0053 | 0,0039 |
| $\Delta a_0^3 = a_0^5 - a_0^3$ | 0,0072 | 0,0071 | 0,0068 | 0,0068 | 0,0059 | 0,0055 | 0,0047 | 0,0030 |
| $\Delta a_0^4 = a_0^5 - a_0^4$ | 0,0084 | 0,0083 | 0,0081 | 0,0081 | 0,0069 | 0,0063 | 0,0053 | 0,0039 |

Iz Tabele 10 može se videti da su izračunate vrednosti a_0^5 mnogo veće od izračunatih vrednosti $a_0^{1, 2, 3 i 4}$. Samim tim, razlike između ovih vrednosti $\Delta a_0^{1, 2, 3 i 4}$ su značajne i smanjuju se sa porastom sadržaja FeS, a u jednačini (3) takođe i sa sadržajem MnS i CdS.

Vrednosti za a_0^2 i a_0^4 su podjednake, a samim tim i za Δa_0^2 i Δa_0^4 , što nije iznenađujuće, zbog toga što su W i g g i n s i C r a i g (1980) kao osnovu za svoju jednačinu (4) koristili vrednosti B a r t o n-a i T o u l m i n-a (1966) i zato što su u ispitivanim uzorcima sfalerita vrednosti za CuS relativno niske.

Zavisnost kristalografskog parametra a_0 sfalerita iz Kiževaka u odnosu na jednačine (1) i (2), prikazana je na slici 4.

Sa Slike 4 može se takođe videti da je zavisnost kristalografskog parametra a_0 sfalerita iz Kiževaka prilično različita u odnosu na ove literaturne podatke.

Ove razlike nisu nepoznate jer na njih ukazuju i neki drugi autori (npr. K r s t a n o v i ć i K r s t a n o v i ć, 1962) i biće detaljnije razmatrane u drugom delu naših ispitivanja.

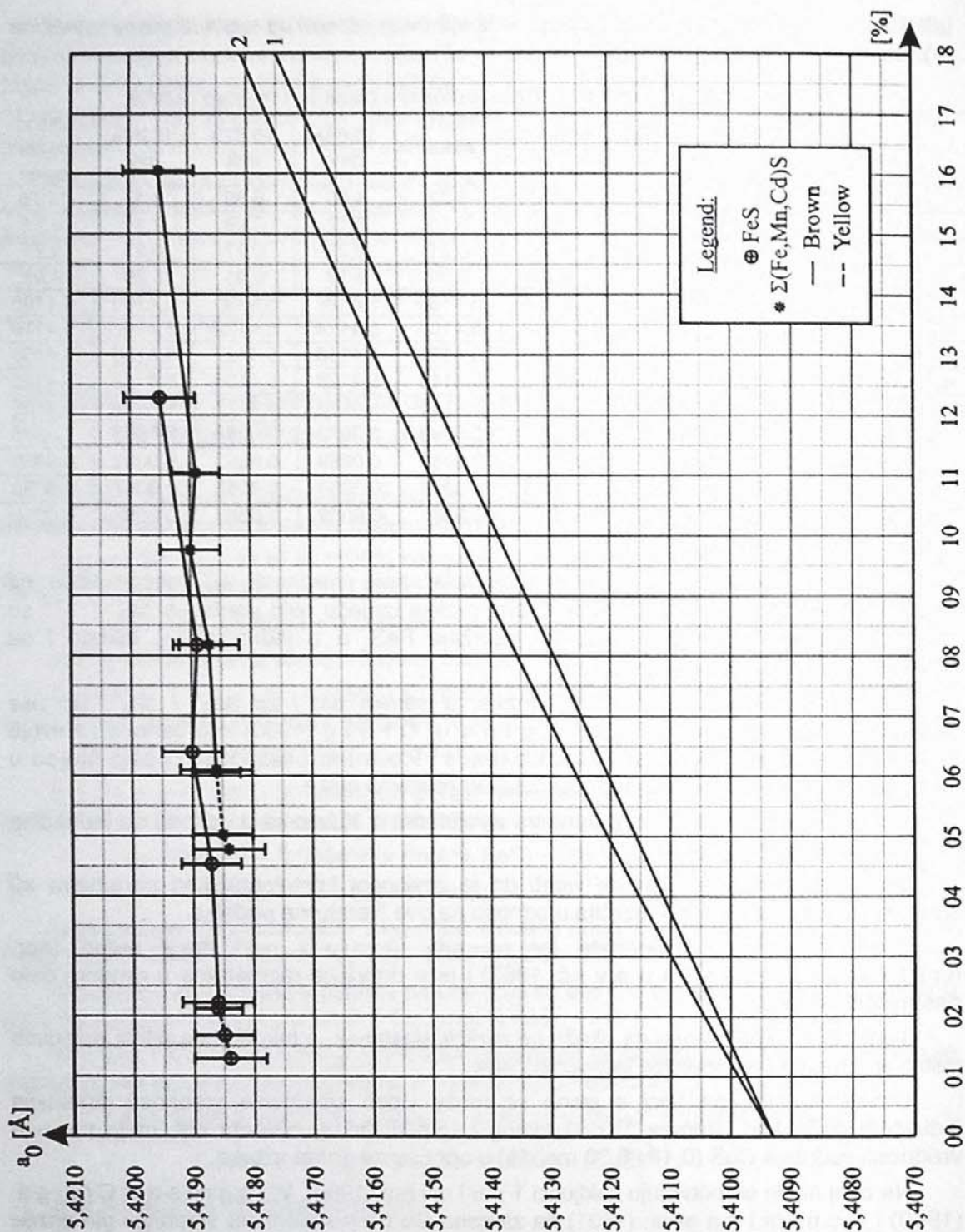
Te razlike takođe mogu da ukažu na različiti postanak, a takođe i na uticaj pojedinih mikro elemenata na dimenzije jediničnih ćelija.

U vezi sa tim, na Slici 4 jasno se može videti smanjenje vrednosti dimenzija jediničnih ćelija kod uzoraka 15.634 mrkog i 15.604 mrkog sfalerita koji imaju najveće vrednosti sadržaja CuS (0,18 i 0,30 mol. %) u odnosu na druge uzorke.

Na ovaj način se potvrđuju zaključci T o u l m i n-a (1960), W i g g i n s-a i C r a i g a (1980) i T o u l m i n-a et al. (1991) da zamena Cu u Fe-sfaleritima smanjuje dimenzije jediničnih ćelija.

Što se tiče uticaja ostalih komponenti, S c o t t (1973) navodi podatke da sfaleritski fazni odnosi ostaju nepromenjeni čak i sa nekoliko wt.% CdS.

T o u l m i n et al. (1991) su došli do zaključka da prisustvo geološki normalnih koncentracija komponenata kao što su CdS, MnS, ZnSe, CoS i sličnih, ne utiču na molarnu zapreminu FeS u sfaleritu.



Sl. 4: Zavisnost kristalografskog parametra a_0 sfalerita iz Kiževaka u odnosu na jednačine (1) i (2). Linije: 1- Skinner et al. (1959); 2- Barton i Toulmin (1966).

Zbog toga, mislimo da sadržaji $\Sigma(\text{Fe, Mn, Cd})\text{S}$ ako se računaju po formulama koje su prikazali K o p p i K e r r (1958) i S k i n n e r (1961), najverovatnije nisu pogodni ni za objektivnije zaključke u kristalografskom smislu, a ni za objektivnije zaključke u smislu geneze, već samo sadržaji Fe i FeS.

Nisu pronađeni nikakvi literaturni podaci koji ukazuju da In i Ga imaju nekog bitnijeg uticaja na dimenzije jediničnih ćelija, a pogotovo što se javljaju u mikro sadržajima (u

ppm). Takođe, ni u ovom radu nisu primećeni neki bitniji uticaji ova dva elementa na kristalografske parametre.

Međutim, obzirom da odnos Ga/In može da ukaže na temperaturne promene stvaranja sfalerita (Arsenić, 1986), više ćemo tome posvetiti pažnju u drugom delu naših ispitivanja koja će biti u vezi sa genezom.

ZAKLJUČAK

U ovom delu ispitivanja rendgenskom, hemijskom i spektrohemijskom metodom ispitani su monomineralni koncentracije mrkih i žutih varijeteta sfalerita iz polimetaličnog Pb-Zn rudnog ležišta Kiževak sa različitih horizonata od 670, 690 i 710m.

Rezultati rendgenskih ispitivanja su prikazani u Tabelama 1, 3 i 5, a rezultati hemijskih i spektrohemijskih sastava u Tabelama 2, 4 i 6.

Izračunate su dimenzije jediničnih ćelija sfalerita za koje je potvrđeno da rastu sa porastom sadržaja Fe, FeS i $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ (Tabela 7 i Slike 1-3), a koje opadaju sa porastom sadržaja Cu (Tabela 10 i Slika 4).

Sastavi sfalerita i njihove dimenzije jediničnih ćelija su u većoj ili manjoj meri različiti na različitim dubinama, a takođe se razlikuju kod mrkih i žutih varijeteta.

Ove razlike se takođe manifestuju i u međusobno različitim nagibima linija koja predstavljaju zavisnost dimenzija jediničnih ćelija od sastava sfalerita na različitim horizontima, kao i kod sfalerita različitih boja, a što može da se vidi na Slikama 2 i 3.

Ovi međusobno različiti nagibi pre svega ukazuju na različite hemijske sastave (od kojih je najznačajniji sadržaj Fe), ali najverovatnije i na različite uslove postanka sfalerita, a samim tim i na različite uslove postanka pojedinih horizonata i varijeteta ovog ležišta.

Obzirom da ove razlike u nagibima nisu mnogo izražene, pretpostavljamo da nisu bile ni velike razlike u uslovima postanka, a što je u saglasnosti sa prethodnim rezultatima (Sudar, 2001 i 2003).

Sadržaji $\Sigma(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}$ najverovatnije nisu pogodni za objektivnije zaključke u kristalografskom smislu, jer pokazuju značajno niže "krajnje" dimenzije jediničnih ćelija nego sadržaji Fe i FeS koji pokazuju iste, a što je prikazano u Tabeli 9.

Izračunate dimenzije jediničnih ćelija iz rendgenskih ispitivanja su značajno veće u odnosu na one koje su izračunate iz jednačina iz literaturnih podataka, pri čemu se ta razlika smanjuje sa porastom Fe i FeS (Tabela 10 i Slika 4).

Na ovakav način su predstavljene kristalografske karakteristike, hemijski sastavi i njihovi međusobni odnosi na primerima sfalerita iz Kiževaka, što predstavlja prvi deo ispitivanja.

Trebalo bi napomenuti da, iako su neke činjenice u vezi sa kristalografsko-hemijskim karakteristikama sfalerita ovde potvrđene, mnoga pitanja u vezi sa ovom problematikom ostaju i dalje otvorena.

U drugom delu ispitivanja ovi rezultati će biti upoređeni sa rezultatima za sfalerite iz drugih ležišta, a takođe će biti razmatrana i pitanja u vezi njihovog nastanka.

Recenzent: Prof. Dr Ljubomir Cvetković

LITERATURA

1. Arsenijević, M., 1986: Korelacija sadržaja gvožđa, indijuma i boje sfalerita iz olovno - cinkovih ležišta Jugoslavije, Radovi Geoinstituta, knj. 19, s. 25-59, Beograd.
2. Barton, P. B., Jr. and Toulmin, P., III, 1966: Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system, *Econ. Geol.*, 61, 815-849.
3. Janković, S. i Janković-Milosavljević, R., 1955: Sadržaj gvožđa i temperatura stvaranja sfalerita u pojedinim jugoslovenskim rudištima, Zbornik Radova Geološkog i Rudarskog Fakulteta, 3, 19-23.
4. Janjić, S. i Ristić, P., 1989: Mineralogija, Beograd.
5. Kopp, O. C. and Kerr, P.F., 1958: Differential thermal analysis of Sphalerite, *Am. Min.*, 43, 732-748.
6. Krstanović, I. i Krstanović, M., 1962: Promena dimenzije elementarne ćelije sfalerita sa sadržajem Fe i temperatura postanka nekih naših rudišta, V Savetovanje Geologa SFRJ, II, 7-10.
7. Kullerud, G., 1953: The FeS-ZnS system: A geological thermometer, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 32, 61-147.
8. Nikolić, D., Cvetković, Lj. i Đurić, S., 1978: Sfalerit iz Pb-Zn ležišta Crnac, Zbornik Radova, IX Kongres Geologa Jugoslavije, 409-415, Sarajevo.
9. Scott, S. D., 1973: Experimental calibration of the sphalerite geobarometer, *Econ. Geol.*, 68, 466-474.
10. Skinner, B. J., 1961: Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites, *Am. Min.*, 46, 1399-1411.
11. Skinner, B. J., Barton, P. B., Jr. and Kullerud, G., 1959: Effect of FeS on the Unit Cell Edge of Sphalerite, *Econ. Geol.*, 54, 1040-1046.
12. Sudar, S., 2001: Sadržaji i raspodela mikroelemenata u rudnim mineralima Pb - Zn ležišta Kiževak, Magistarski rad, Rudarsko - geološki fakultet, Beograd.
13. Sudar, S., 2003: Geochemistry of micro and macro elements in sphalerites of the Pb - Zn ore deposit Kiževak (Raška, Serbia), *Bulletin of Geoinstitute*, vol. 38, p. 87-100, Belgrade.
14. Swanson, H. E. and Fuyat, R. K., 1953: JCPDS 05-0566, Sphalerite, syn, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, II, 16.
15. Toulmin, P., III, 1960: Effect of Cu on sphalerite phase equilibria-a preliminary report (abs.), *Geol. Soc. of Am. Bull.*, 71, 1993.
16. Toulmin, P., III, Barton, P. B., Jr., and Wiggins, L. B., 1991: Commentary on the sphalerite geobarometer, *Am. Min.*, 76, 1038-1051.
17. Wiggins, L. B. and Craig, J. R., 1980: Reconnaissance of the Cu-Fe-Zn-S system: Sphalerite phase relationships, *Econ. Geol.*, 75, 742-751.

Abstract

CRYSTALLOCHEMICALLY INVESTIGATIONS OF THE SPHALERITES FROM THE POLYMETALLIC Pb - Zn ORE DEPOSIT KIŽEVAK

by

Pavle Tančić* and Slobodanka Sudar*

Key words: Kiževak, horizons, sphalerites, X-ray investigations, unit cell dimensions, chemical compositions, influence of the Fe, Mn, Cd and Cu.

Abstract With the X-ray, chemical and spectrochemical method there were investigated monomineral concentrations of the brown and yellow sphalerite varieties from the polymetallic Pb-Zn ore deposit Kiževak from the different horizons at 670, 690 and 710m.

There were calculated sphalerite unit cell dimensions for which it was confirmed that increase with the increasing of the Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ contents and that decrease with the increasing of the Cu content.

Sphalerite compositions and their unit cell dimensions are more or less different at different depths, and also they are different for the brown and yellow varieties.

These differences are also manifested at mutually different slopes of the lines which are representing the dependence of the unit cell dimensions by sphalerite compositions from the different horizons, and also for sphalerites of the different color.

These mutually different slopes indicate to the different chemical compositions (from which is of the most significance the Fe content), but also probably to the different formation conditions of the sphalerite, and according to that to the different formation conditions of the individual horizons and varieties of this ore deposit.

Contents of the $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ most probably are not useful for the objective conclusions at the crystallographical sense, because they show considerable lower "ending" unit cell dimensions than Fe and FeS contents, which are showing the same.

Calculated unit cell dimensions from the X-ray investigations are considerable bigger related to that which are calculated from the equations from the literature data, while that difference decrease with the increasing of the Fe and FeS contents.

INTRODUCTION

Sphalerite is zinc-sulphide with 67,06% Zn and 32,94% S (J a n j i ć and R i s t i ć, 1989). It can contain Fe (up to 20%), Mn (up to 8,4%), Ca (up to 2,5%), Cd, In, Ga, Cu, Co, Ge, Se, Sn, Ni, Tl, Hg, Ag, etc.

* Geoinstitute, Belgrade, Rovinjska 12, e-mail: geoins@beotel.yu

According to the different Fe content, they are most often yellow, honey-yellow, light-brown, brown to black color (marmatite), and sometimes because of the Co, Cu and As content, they could be greenish, yellow and orange.

Sphalerites which were formed at higher temperatures of the hydrothermal phase are enriched with Fe, Cu, In, Se and Sn, while sphalerites which were formed at lower temperatures of the hydrothermal phase contain Cd, Ga, Ge, Ni, Hg and Tl. It is also established that sphalerites from the carbonate rocks are enriched with Ge, while from the silicate rocks are enriched with In.

Interest for sphalerites specially begin to rise before about 50 years when K u l l e r u d (1953) at basis of the experimental data established that solution of FeS in ZnS increase with the temperature and that with the FeS content increase the unit cell dimensions a_0 .

However, later investigations of the synthetic and natural sphalerites arised to the considerable large disagreements, and even to the some contradictory results.

These disagreements manifested as in the view of the mutually relations of the crystallographic datas and chemical compositions, and also in the view of the questions about sphalerite formation, then if sphalerite can be useful as geothermometer, as geobarometer, etc.

Since up to date there are further polemics about the most of these questions, we shall in this part of the investigations retain only at the relations between the crystallographical parameters and chemical compositions and compare the literature datas with the datas which are obtained for sphalerites from Kiževak.

According to that, we shall mention some of the most important papers which considerate this problematic.

S k i n n e r et al. (1959) modified the datas and diagrams of K u l l e r u d (1953), while there were obtained bigger bigger unit cell dimensions a_0 for the same FeS contents.

At contrast of S k i n n e r et al. (1959) which established linear dependence of the unit cell dimensions a_0 by FeS contents, B a r t o n and T o u l m i n (1966) established nonlinear curve dependence and even bigger values for the a_0 . They believe that unit cell dimensions are of little benefit for determination of the natural sphalerite composition.

S k i n n e r (1961) investigated natural and synthetic sphalerites and established the increase of the unit cell dimensions a_0 with the FeS, MnS and CdS contents. This dependence is linear.

S k i n n e r et al. (1959), S k i n n e r (1961) and B a r t o n and T o u l m i n (1966) were their investigations represented also with the mathematical equations which represented the relation between the unit cell dimension a_0 and the chemical compositions.

On the other hand, some other authors (e.g. S c o t t, 1973) cited datas that the sphalerite phase relations are not changed even at the presence of several wt.% CdS.

T o u l m i n et al. (1991) conclude that the presence of geologically normal concentrations of such components as CdS, MnS, ZnSe, CoS and like does do not affect to the partial molar volume of FeS in sphalerite.

From other elements that can enter into the sphalerite structure and to influence to the variation of the crystallographic parameters, it seems that the most significant is Cu.

Investigations which were performed by T o u l m i n (1960) indicate that substitution of Cu in Fe-bearing sphalerites reduces the unit cell dimensions.

Later W i g g i n s and C r a i g (1980) confirmed this observation and represented an empirical equation describing the variation of a_0 axis with composition of sphalerite in the system ZnS-FeS-CuS.

That CuS has much significant effect to the molar volume of the FeS in sphalerite was also confirmed in paper by T o u l m i n et al. (1991), so it should be regard to the presence of this component.

Relative to the crystallographically-mineralogical researches of the sphalerites in our Country, we found a few datas which are mostly of the older date: J a n k o v i ć and J a n k o v i ć-M i l o s a v l j e v i ć (1955), K r s t a n o v i ć and K r s t a n o v i ć (1962) and N i k o l i ć et al. (1978).

In this paper there were represented the results of the first part of the investigations which were obtained with the X-ray, chemical and spectrochemical method.

Detail chemically-spectrochemical investigations of the sphalerites from Kiževak from the depth from 650 to 830m was done by S u d a r (2001 and 2003), so we shall in this occasion investigate the influence of only some elements (Fe, Mn, Cd and Cu, and partialy In and Ga).

At such manner there were in detail researched and investigated the crystallographical characteristics, variations of the chemical compositions and their mutually relations at sphalerites with different colors and from different horizons from the Kiževak ore deposit.

These results will be used in the second part of the investigations for comparison with the results of some other ore deposits, and also it will be consider the question about their genesis.

MATERIAL PREPARATION AND APPLIED INVESTIGATION METHODS

Sphalerites were first hand picked under the microscope.

In order to get monomineral concentrations, these hand picked sphalerites were purified with the electromagnetic separation and with the heavy liquids.

Control of all of the fractions was carried out under the microscope, nevertheless there were eliminated all the impurities.

The X-ray investigations of the samples were performed by the X-ray diffractometer for powder "PHILIPS", type PW 1009 and PW 1051.

There was used cobalt radiation with the wave-lengths $\lambda_{CoK\alpha_1}=1,78897\text{\AA}$ and $\lambda_{CoK\alpha_2}=1,79284\text{\AA}$, which was filtered by iron β -filter.

Anode load was: $U=38\text{ kV}$ and $I=8\text{ mA}$. Goniometer speed was $V_g=1/8^\circ\ 2\theta/\text{min}$, and running paper speed was 400 mm/h . It was used GM counter with mean plateau at 1550V . Sensitivity was 640 imp/s full scale, and RC constant was 4 s .

Samples were powdered, and preparations were made in the standard aluminium frame with dimensions $20 \times 10 \times 1,5\text{mm}$, and then they were recorded in the following 2θ angle ranges: $32,5^\circ-34^\circ$; $38^\circ-39^\circ$; $55^\circ-56,5^\circ$; $65,5^\circ-67^\circ$; $69^\circ-70^\circ$; $81,5^\circ-83^\circ$; $91^\circ-92,5^\circ$; $94^\circ-96^\circ$; $107^\circ-108,5^\circ$; and $117^\circ-119^\circ$.

There were accomplished measurements of the Bragg angles (2θ), and at basis of that values there were calculated interplanar spacings (d).

Precision of the diffractometer was controlled before and after the experiments with the metallic Si standard.

Calculation of the unit cell dimensions was accomplished with the programme LSUCRI for the personal computer.

Contents of the Fe, Mn and Cd were determined with the atomic absorption method with PERKIN-ELMER, model 306.

Contents of the Cu, In and Ga were determined with the spectrograph of high dispersion "LITROU-HILGER", model E-478, with the quartz and glass prism.

The measured spectral range was from 2700 to 5000Å. Fusion of a mixture of spectrally pure carbon powder and sample, in a ratio of 1:1, was carried out in a DC arc with a current of 8 A.

The registration of the spectrum is carried out with a ten step rotating sector.

Germanium and palladium were used as the internal standards. Control of the working graphs obtained at the basis of the synthetic standards, representing a basic intermediate acid rock was carried out with the international geochemical standards (USGS, ZGI).

RESULTS AND DISCUSSION

I Crystallographically-chemical characteristics

In this part of the investigations there are represented crystallographically-chemical characteristics of the investigated monomineral concentrations of sphalerites from the different horizons, i.e. from depth at 670, 690 and 710m.

As the most important starting parameters for this kind of investigations, there are represented powder diffraction patterns, chemical compositions (Fe, Mn, Cd, Cu, In and Ga), calculated unit cell dimensions and Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ contents.

At such manner it could be seen reviewly, but in detail, all the characteristics, mutually similarities and differences between these sphalerites.

Calculation of the atomic (Fe, Mn, Cd and Cu) to the molecule (FeS^1 , MnS^1 , CdS^1 and CuS^1) contents was done by the standard analytical procedure for sulphides.

Calculation of the molecule (FeS^1 , MnS^1 and CdS^1) to the molecule (FeS^2 , MnS^2 and CdS^2) contents was done by the procedure which was suggested by K o p p and K e r r (1958), respectively that 1 mol% $\text{CdS} = 3,6$ mol.% $\text{MnS} = 11,5$ mol.% FeS , and which was applied by N i k o l i ć et al. (1978) in their paper of sphalerite example from the Crnac ore deposit.

1. Horizon 670m

Powder diffraction patterns for the 15.611 brownish-yellow and 15.611 brownish-red sphalerite samples, with responsible from the literature (S w a n s o n and F u y a t, 1953), are represented together at Table 1.

Table 1: Powder diffraction patterns for the 15.611 brownish-yellow and 15.611 brownish-red sphalerite samples.

| JCPDS 05-0566 | | 15.611 brownish-yellow | | 15.611 brownish-red | |
|------------------|--------|------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| h k l | d | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} |
| 1 1 1 α_1 | 3.1230 | 3.1335 | 3.1284 | 3.1369 | 3.1290 |
| 2 0 0 α_1 | 2.7050 | 2.7140 | 2.7093 | 2.7165 | 2.7098 |
| 2 0 0 α_2 | 2.7050 | 2.7155 | 2.7093 | 2.7155 | 2.7098 |
| 2 2 0 α_1 | 1.9120 | 1.9168 | 1.9158 | 1.9184 | 1.9161 |
| 2 2 0 α_2 | 1.9120 | 1.9174 | 1.9158 | 1.9186 | 1.9161 |
| 3 1 1 α_1 | 1.6330 | 1.6344 | 1.6338 | 1.6352 | 1.6340 |
| 3 1 1 α_2 | 1.6330 | 1.6355 | 1.6338 | 1.6348 | 1.6340 |
| 2 2 2 α_1 | 1.5610 | 1.5648 | 1.5642 | 1.5655 | 1.5645 |
| 2 2 2 α_2 | 1.5610 | 1.5652 | 1.5642 | 1.5656 | 1.5645 |
| 4 0 0 α_1 | 1.3510 | 1.3550 | 1.3547 | 1.3552 | 1.3549 |

| JCPDS 05-0566 | | 15.611 brownish-yellow | | 15.611 brownish-red | |
|------------------|--------|------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| h k l | d | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} |
| 4 0 0 α_2 | 1.3510 | 1.3552 | 1.3547 | 1.3553 | 1.3549 |
| 3 3 1 α_1 | 1.2400 | 1.2434 | 1.2431 | 1.2435 | 1.2433 |
| 3 3 1 α_2 | 1.2400 | 1.2433 | 1.2431 | 1.2435 | 1.2433 |
| 4 2 0 α_1 | 1.2090 | 1.2114 | 1.2116 | 1.2117 | 1.2118 |
| 4 2 0 α_2 | 1.2090 | 1.2115 | 1.2116 | 1.2116 | 1.2118 |
| 4 2 2 α_1 | 1.1034 | 1.1058 | 1.1061 | 1.1059 | 1.1063 |
| 4 2 2 α_2 | 1.1034 | 1.1060 | 1.1061 | 1.1060 | 1.1063 |
| 5 1 1 α_1 | 1.0403 | 1.0423 | 1.0428 | 1.0426 | 1.0430 |
| 5 1 1 α_2 | 1.0403 | 1.0425 | 1.0428 | 1.0426 | 1.0430 |

Chemical compositions for the 15.611 brownish-yellow and 15.611 brownish-red sphalerite samples, together with the values for Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$, are represented at Table 2.

Table 2: Chemical compositions for the 15.611 brownish-yellow and 15.611 brownish-red sphalerite samples.

| Chemical composition | 15.611 brownish-yellow | 15.611 brownish-red | | |
|----------------------|------------------------|---------------------|-------|-------|
| | % | | | |
| Fe | 1.41 | 7.80 | | |
| Mn | 0.06 | 0.13 | | |
| Cd | 0.24 | 0.21 | | |
| Cu | 0.0300 | 0.0316 | | |
| In | 0.0018 | 0.0450 | | |
| Ga | 0.0008 | 0.0050 | | |
| FeS ¹ | 2.22 | 12.28 | | |
| MnS ¹ | 0.10 | 0.21 | | |
| CdS ¹ | 0.31 | 0.27 | | |
| CuS ¹ | 0.0451 | 0.0475 | | |
| FeS ² | 2.22 | 6.10 | 12.28 | 16.05 |
| MnS ² | 0.32 | | 0.67 | |
| CdS ² | 3.56 | | 3.10 | |

2. Horizon 690m

Powder diffraction patterns for the 15.623 yellow and 15.604 brown sphalerite samples, with responsible from the literature (Swanson and Fuyat, 1953), are represented together at Table 3.

Table 3: Powder diffraction patterns for the 15.623 yellow and 15.604 brown sphalerite samples.

| JCPDS 05-0566 | | 15.623 yellow | | 15.604 brown | |
|------------------|--------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| h k l | d | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} |
| 1 1 1 α_1 | 3.1230 | 3.1332 | 3.1284 | 3.1322 | 3.1286 |
| 2 0 0 α_1 | 2.7050 | 2.7124 | 2.7093 | 2.7128 | 2.7095 |
| 2 0 0 α_2 | 2.7050 | 2.7133 | 2.7093 | 2.7104 | 2.7095 |
| 2 2 0 α_1 | 1.9120 | 1.9168 | 1.9158 | 1.9156 | 1.9159 |
| 2 2 0 α_2 | 1.9120 | 1.9177 | 1.9158 | 1.9168 | 1.9159 |
| 3 1 1 α_1 | 1.6330 | 1.6342 | 1.6338 | 1.6341 | 1.6339 |
| 3 1 1 α_2 | 1.6330 | 1.6349 | 1.6338 | 1.6354 | 1.6339 |
| 2 2 2 α_1 | 1.5610 | 1.5646 | 1.5642 | 1.5644 | 1.5643 |
| 2 2 2 α_2 | 1.5610 | 1.5644 | 1.5642 | 1.5644 | 1.5643 |
| 4 0 0 α_1 | 1.3510 | 1.3548 | 1.3546 | 1.3550 | 1.3547 |
| 4 0 0 α_2 | 1.3510 | 1.3547 | 1.3546 | 1.3550 | 1.3547 |
| 3 3 1 α_1 | 1.2400 | 1.2429 | 1.2431 | 1.2428 | 1.2432 |

| JCPDS 05-0566 | | 15.623 yellow | | 15.604 brown | |
|------------------|--------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| h k l | d | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} |
| 3 3 1 α_2 | 1.2400 | 1.2430 | 1.2431 | 1.2433 | 1.2432 |
| 4 2 0 α_1 | 1.2090 | 1.2113 | 1.2116 | 1.2113 | 1.2117 |
| 4 2 0 α_2 | 1.2090 | 1.2122 | 1.2116 | 1.2119 | 1.2117 |
| 4 2 2 α_1 | 1.1034 | 1.1058 | 1.1061 | 1.1058 | 1.1061 |
| 4 2 2 α_2 | 1.1034 | 1.1059 | 1.1061 | 1.1059 | 1.1061 |
| 5 1 1 α_1 | 1.0403 | 1.0426 | 1.0428 | 1.0427 | 1.0429 |
| 5 1 1 α_2 | 1.0403 | 1.0427 | 1.0428 | 1.0430 | 1.0429 |

Chemical compositions for the 15.623 yellow and 15.604 brown sphalerite samples, together with the values for Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$, are represented at Table 4.

Table 4: Chemical compositions for the 15.623 yellow and 15.604 brown sphalerite samples.

| Chemical composition | 15.623 yellow | | 15.604 brown | |
|----------------------|---------------|------|--------------|-------|
| | % | | % | |
| Fe | 1.35 | | 5.19 | |
| Mn | 0.05 | | 0.07 | |
| Cd | 0.25 | | 0.18 | |
| Cu | 0.0170 | | 0.2000 | |
| In | 0.0006 | | 0.0130 | |
| Ga | 0.0032 | | 0.0025 | |
| FeS ¹ | 2.12 | | 8.17 | |
| MnS ¹ | 0.08 | | 0.11 | |
| CdS ¹ | 0.32 | | 0.23 | |
| CuS ¹ | 0.0256 | | 0.3009 | |
| FeS ² | 2.12 | 6.06 | 8.17 | 11.16 |
| MnS ² | 0.26 | | 0.35 | |
| CdS ² | 3.68 | | 2.64 | |

3. Horizon 710m

Powder diffraction patterns for the 15.635 yellow, 15.633 yellow, 15.634 brown and 15.629 brown sphalerite samples, with responsible from the literature (S w a n s o n and F u y a t, 1953), are represented together at Table 5.

Table 5: Powder diffraction patterns for the 15.635 yellow, 15.633 yellow, 15.634 brown and 15.629 brown sphalerite samples.

| JCPDS 05-0566 | | 15.635 yellow | | 15.633 yellow | | 15.634 brown | | 15.629 brown | |
|------------------|--------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| h k l | d | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} |
| 1 1 1 α_1 | 3.1230 | 3.1352 | 3.1283 | 3.1356 | 3.1284 | 3.1351 | 3.1285 | 3.1356 | 3.1287 |
| 1 1 1 α_2 | 3.1230 | 3.1356 | 3.1283 | | | 3.1354 | 3.1285 | | |
| 2 0 0 α_1 | 2.7050 | 2.7140 | 2.7092 | 2.7140 | 2.7092 | 2.7145 | 2.7093 | 2.7153 | 2.7095 |
| 2 0 0 α_2 | 2.7050 | 2.7145 | 2.7092 | 2.7127 | 2.7092 | 2.7121 | 2.7093 | 2.7136 | 2.7095 |
| 2 2 0 α_1 | 1.9120 | 1.9166 | 1.9157 | 1.9167 | 1.9157 | 1.9173 | 1.9158 | 1.9174 | 1.9159 |
| 2 2 0 α_2 | 1.9120 | 1.9169 | 1.9157 | 1.9177 | 1.9157 | 1.9168 | 1.9158 | 1.9174 | 1.9159 |
| 3 1 1 α_1 | 1.6330 | 1.6345 | 1.6337 | 1.6347 | 1.6337 | 1.6344 | 1.6338 | 1.6346 | 1.6339 |
| 3 1 1 α_2 | 1.6330 | 1.6352 | 1.6337 | 1.6353 | 1.6337 | 1.6351 | 1.6338 | 1.6348 | 1.6339 |
| 2 2 2 α_1 | 1.5610 | 1.5650 | 1.5642 | 1.5646 | 1.5642 | 1.5649 | 1.5642 | 1.5648 | 1.5643 |
| 2 2 2 α_2 | 1.5610 | 1.5649 | 1.5642 | 1.5651 | 1.5642 | 1.5654 | 1.5642 | 1.5656 | 1.5643 |
| 4 0 0 α_1 | 1.3510 | 1.3545 | 1.3546 | 1.3547 | 1.3546 | 1.3548 | 1.3547 | 1.3548 | 1.3548 |
| 4 0 0 α_2 | 1.3510 | 1.3551 | 1.3546 | 1.3547 | 1.3546 | 1.3545 | 1.3547 | 1.3542 | 1.3548 |
| 3 3 1 α_1 | 1.2400 | 1.2431 | 1.2431 | 1.2430 | 1.2431 | 1.2429 | 1.2431 | 1.2431 | 1.2432 |
| 3 3 1 α_2 | 1.2400 | 1.2434 | 1.2431 | 1.2428 | 1.2431 | 1.2429 | 1.2431 | 1.2434 | 1.2432 |
| 4 2 0 α_1 | 1.2090 | 1.2112 | 1.2116 | 1.2115 | 1.2116 | 1.2119 | 1.2117 | 1.2115 | 1.2117 |

| JCPDS 05-0566 | | 15.635 yellow | | 15.633 yellow | | 15.634 brown | | 15.629 brown | |
|------------------|--------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| h k l | d | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} | d _{obs} | d _{calc} |
| 4 2 0 α_2 | 1.2090 | 1.2116 | 1.2116 | 1.2120 | 1.2116 | 1.2118 | 1.2117 | 1.2114 | 1.2117 |
| 4 2 2 α_1 | 1.1034 | 1.1059 | 1.1060 | 1.1057 | 1.1060 | 1.1056 | 1.1061 | 1.1058 | 1.1062 |
| 4 2 2 α_2 | 1.1034 | 1.1060 | 1.1060 | 1.1059 | 1.1060 | 1.1056 | 1.1061 | 1.1064 | 1.1062 |
| 5 1 1 α_1 | 1.0403 | 1.0423 | 1.0428 | 1.0425 | 1.0428 | 1.0425 | 1.0428 | 1.0426 | 1.0429 |
| 5 1 1 α_2 | 1.0403 | 1.0424 | 1.0428 | 1.0426 | 1.0428 | 1.0430 | 1.0428 | 1.0429 | 1.0429 |

Chemical compositions for the 15.635 yellow, 15.633 yellow, 15.634 brown and 15.629 brown sphalerite samples, together with the values for Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$, are represented at Table 6.

Table 6: Chemical compositions for the 15.635 yellow, 15.633 yellow, 15.634 brown and 15.629 brown sphalerite samples

| Chemical composition | 15.635 yellow | 15.633 yellow | 15.634 brown | 15.629 brown |
|----------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| | % | | | |
| Fe | 0.82 | 1.06 | 2.88 | 4.06 |
| Mn | 0.05 | 0.05 | 0.11 | 0.05 |
| Cd | 0.22 | 0.21 | 0.21 | 0.21 |
| Cu | 0.0070 | 0.0316 | 0.1200 | 0.0320 |
| In | 0.0300 | 0.0100 | 0.0060 | 0.0600 |
| Ga | 0.0004 | 0.0005 | 0.0008 | 0.0090 |
| FeS ¹ | 1.29 | 1.67 | 4.53 | 6.39 |
| MnS ¹ | 0.08 | 0.08 | 0.17 | 0.08 |
| CdS ¹ | 0.28 | 0.27 | 0.27 | 0.27 |
| CuS ¹ | 0.0105 | 0.0475 | 0.1805 | 0.0481 |
| FeS ² | 1.29 | 1.67 | 4.53 | 6.39 |
| MnS ² | 0.26 | 0.26 | 0.54 | 0.26 |
| CdS ² | 3.22 | 3.10 | 3.10 | 3.10 |
| | 4.77 | 5.03 | 8.17 | 9.75 |

4. Calculated unit cell dimensions and Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ contents

Unit cell dimensions were calculated in the space group $F\bar{4}3m$ mostly with the 19 and something rarely with the 20 reflections which are represented at Tables 1, 3 and 5. Axis a_0 are represented in Å, while the volumes V_0 are represented in Å³.

Because of the comparison, together with the crystallographical parameters there are also represented values of the Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ contents (in %) from Tables 2, 4 and 6. These results are represented at Table 7.

Table 7: Calculated unit cell dimensions and Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ contents.

| | JCPDS 05-0566 | 15.635 yellow | 15.633 yellow | 15.623 yellow | 15.611 brownish -yellow | 15.634 brown | 15.629 brown | 15.604 brown | 15.611 brownish -red |
|-----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|
| a_0 | 5.406 | 5.4184(6) | 5.4185(5) | 5.4186(4) | 5.4186(6) | 5.4187(5) | 5.4190(5) | 5.4189(4) | 5.4195(6) |
| V_0 | 157.99 | 159.08(5) | 159.09(4) | 159.10(4) | 159.10(5) | 159.10(5) | 159.14(5) | 159.13(3) | 159.18(6) |
| Fe | | 0.82 | 1.06 | 1.35 | 1.41 | 2.88 | 4.06 | 5.19 | 7.80 |
| FeS | | 1.29 | 1.67 | 2.12 | 2.22 | 4.53 | 6.39 | 8.17 | 12.28 |
| $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ | | 4.77 | 5.03 | 6.06 | 6.10 | 8.17 | 9.75 | 11.16 | 16.05 |

From Tables 1-7 it can be seen that the d-values and calculated unit cell dimensions of sphalerite increase with the Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ contents.

Only between the 15.629 brown and 15.604 brown sphalerite samples it can be seen a small irregularity of increasing of the crystallographic parameters regard to the composition, but it is in the range of the standard error.

Although it is in the range of the standard error, this lower unit cell dimensions for the 15.604 brown sphalerite are probably caused by the considerable bigger Cu content (0,2000 %) regard to the other investigated sphalerites, but it will be in detail reconsider in the Chapter II-2.

Also, at such manner it was established that sphalerite compositions and their unit cell dimensions are more or less different at different depths, and also they are different for the brown and yellow varieties.

As it could be previously noticed, although the color of the investigated sphalerites vary from yellow, brownish-yellow, brown to brownish-red, there were chosen "brown" and "yellow" terms by their predominated color.

Regard to the literature datas (JCPDS 05-0566), all investigated sphalerites has considerable bigger unit cell dimensions than pure ZnS.

II DEPENDENCE OF THE CRYSTALLOGRAPHICAL PARAMETER a_0 AND CHEMICAL COMPOSITION

1. Dependence of the crystallographical parameter a_0 and chemical composition for sphalerites from Kiževak

Dependence of the crystallographical parameter a_0 regard to the chemical composition for sphalerites from Kiževak is represented in this Chapter at Figures 1-3.

This dependence is represented individually for the whole ore deposit (Figure 1), for the different horizons (Figure 2) and for the different varieties by their color (Figure 3).

Used datas for the construction of these two-component diagrams are represented at Table 8, while at abscissa there were applied values of the chemical composition, and at ordinate values of the crystallographical parameter a_0 .

Table 8: Used datas for the construction of the two-component diagrams.

| | horizon 670m | | horizon 690m | | horizon 710m | | | |
|--|-------------------------------|----------------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | 15.611 brownish -yellow | 15.611 brownish -red | 15.623 yellow | 15.604 brown | 15.635 yellow | 15.633 yellow | 15.634 brown | 15.629 brown |
| abscissa: chemical composition (%) | | | | | | | | |
| Fe | 1.41 | 7.80 | 1.35 | 5.19 | 0.82 | 1.06 | 2.88 | 4.06 |
| FeS | 2.22 | 12.28 | 2.12 | 8.17 | 1.29 | 1.67 | 4.53 | 6.39 |
| $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ | 6.10 | 16.05 | 6.06 | 11.16 | 4.77 | 5.03 | 8.17 | 9.75 |
| ordinate: crystallographical parameter a_0 (Å) | | | | | | | | |
| a_0 | 5.4186(6) | 5.4195(6) | 5.4186(4) | 5.4189(4) | 5.4184(6) | 5.4185(5) | 5.4187(5) | 5.4190(5) |

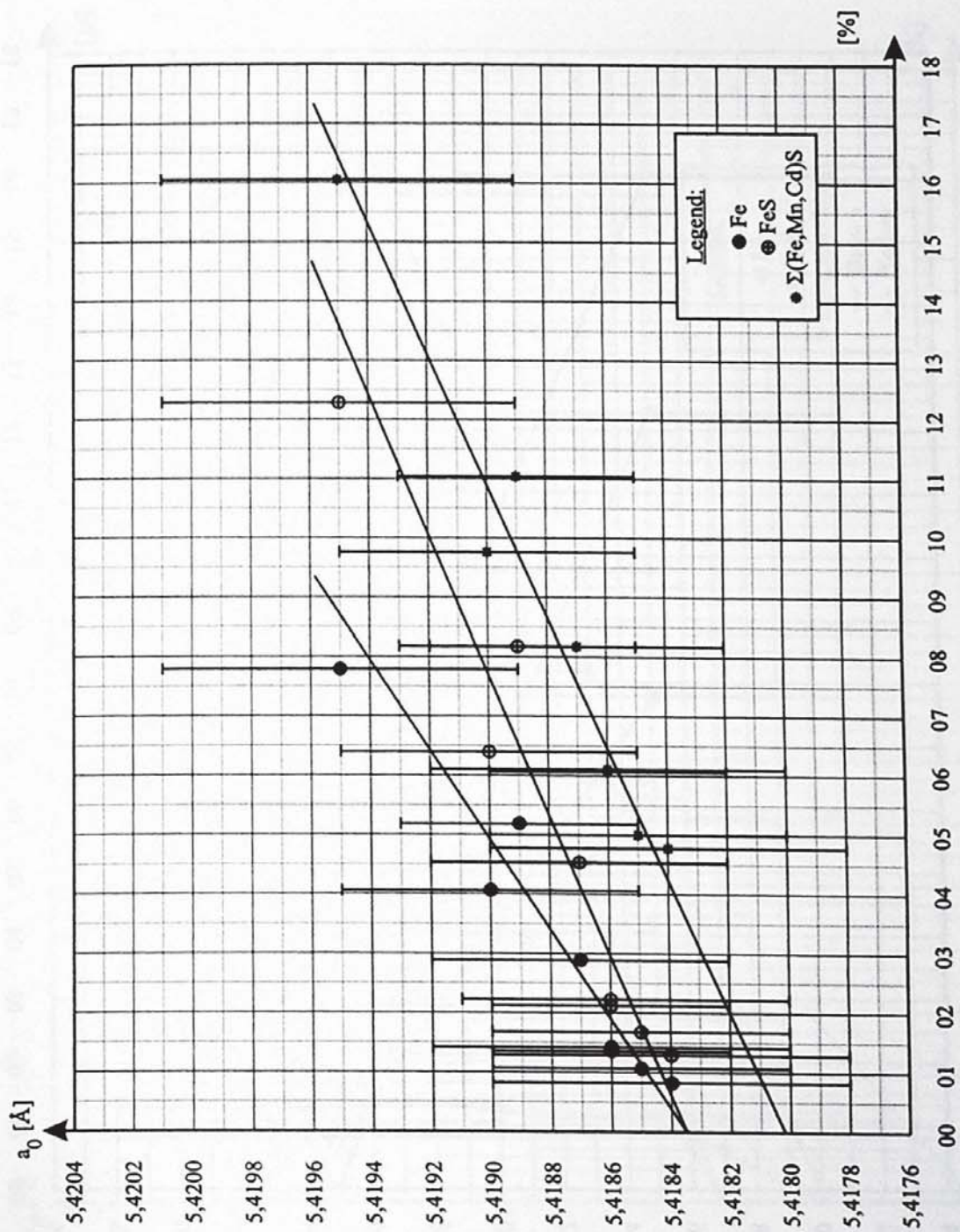


Fig. 1: Dependence of the crystallographical parameter a_0 regard to the chemical composition for the whole ore deposit.

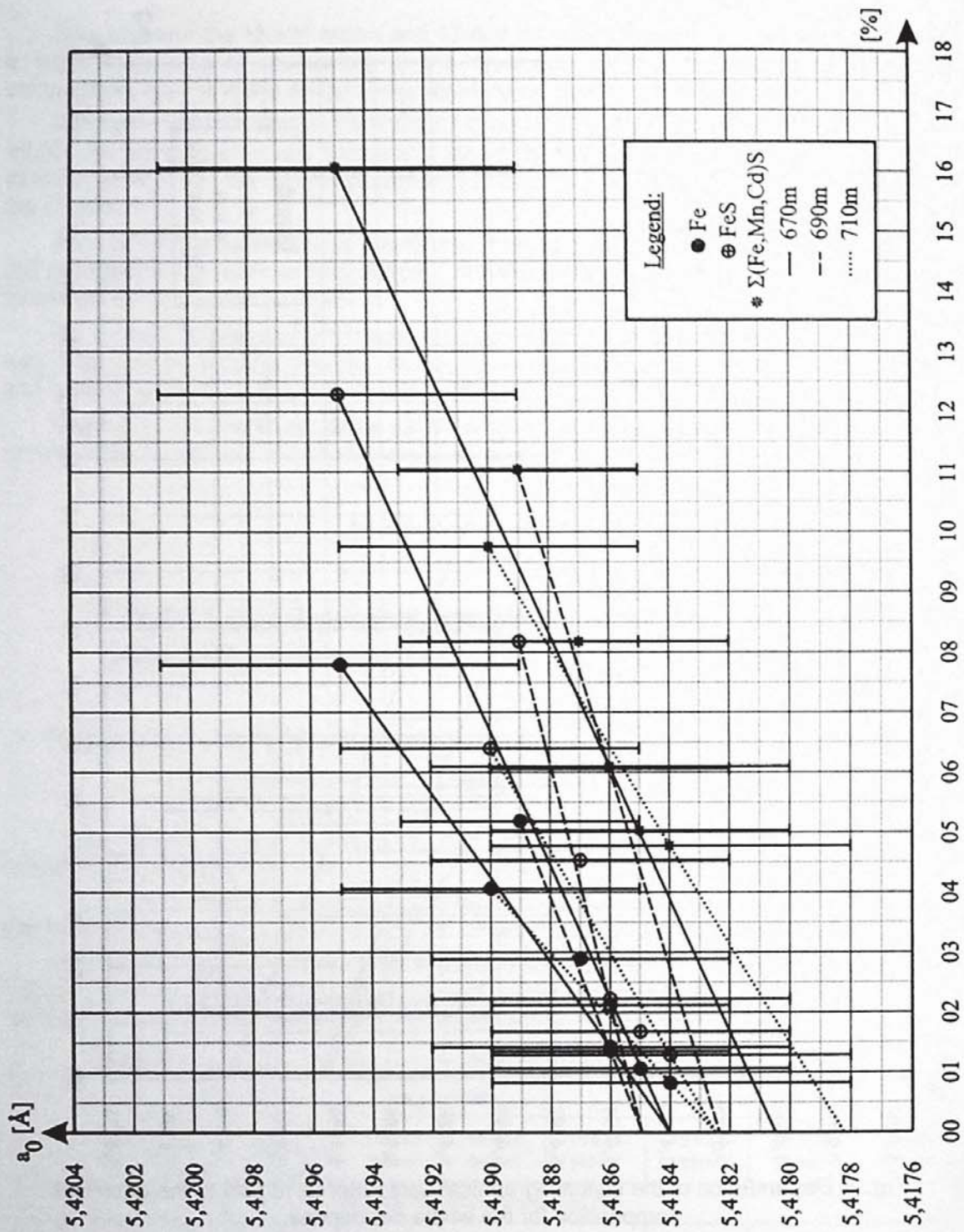


Fig. 2: Dependence of the crystallographical parameter a_0 regard to the chemical composition for the horizons at 670, 690 and 710m.

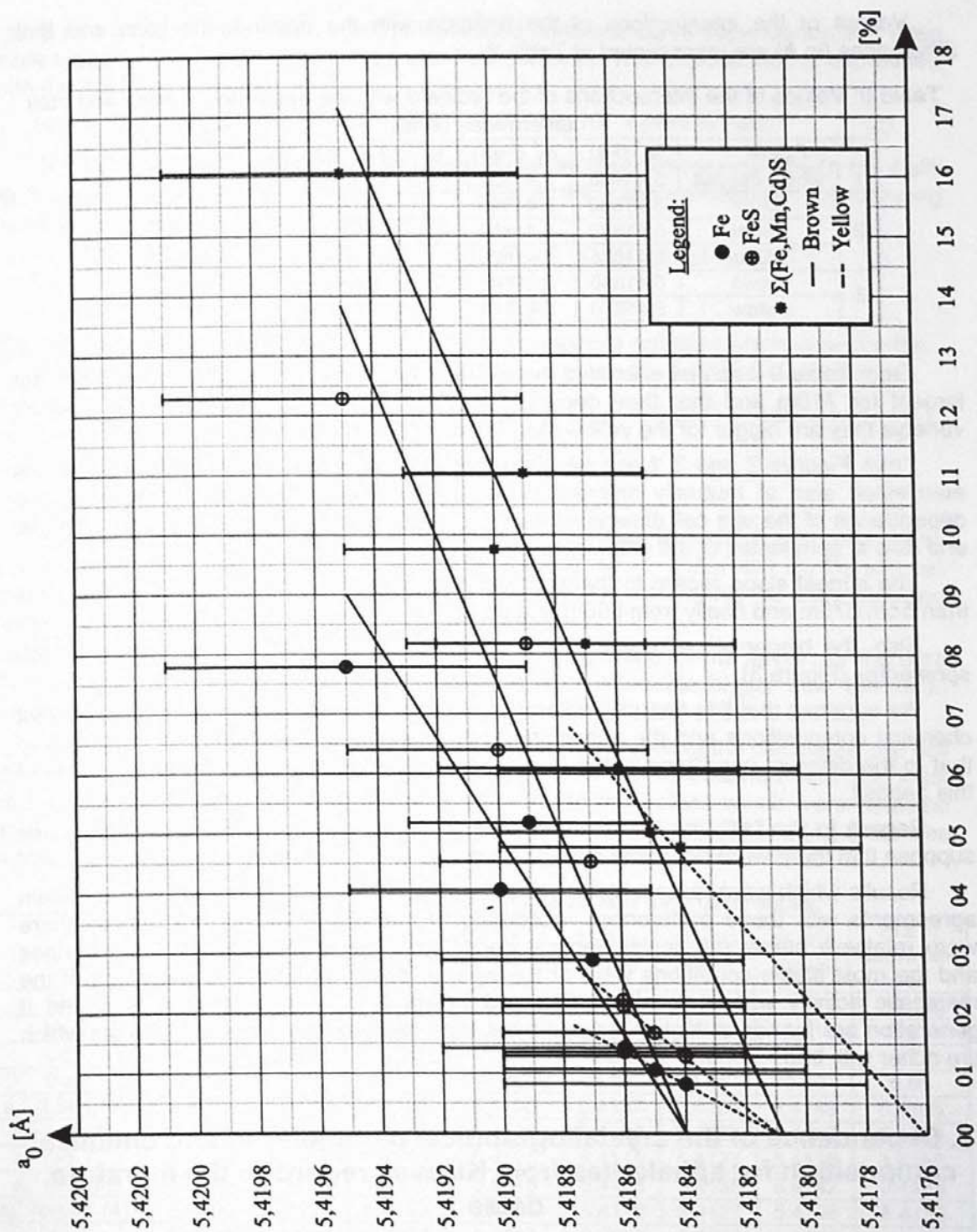


Fig. 3: Dependence of the crystallographical parameter a_0 regard to the chemical composition for the brown and yellow sphalerites.

From the Figures 1-3 it could be noticed that the lines for $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ by extrapolation are intersect the ordinate at considerable lower "ending" values of the unit cell dimensions a_0 than for Fe and FeS, which are showing the same.

Because of that, contents of the $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ most probably are not useful for the objective conclusions at the crystallographical sense than Fe and FeS contents.

Values of the intersections of the ordinate with the dependence lines and their differences (in Å) are represented at Table 9.

Table 9: Values of the intersections of the ordinate with the dependence lines and their differences (in Å).

| Figure | | a_0^1 (Fe) | a_0^1 (FeS) | a_0^2 (Σ (Fe,Mn,Cd)S) | $\Delta a_0 = a_0^1 - a_0^2$ |
|--------|---------------|--------------|---------------|---------------------------------|------------------------------|
| 1 | whole deposit | 5.41835 | 5.41835 | 5.41802 | 0.00033 |
| 2 | 670m | 5.41840 | 5.41840 | 5.41805 | 0.00035 |
| | 690m | 5.41850 | 5.41850 | 5.41824 | 0.00026 |
| | 710m | 5.41825 | 5.41825 | 5.41782 | 0.00043 |
| 3 | brown | 5.41840 | 5.41840 | 5.41808 | 0.00032 |
| | yellow | 5.41810 | 5.41810 | 5.41761 | 0.00049 |

From Table 9 it can be seen that the values $\Delta a_0 = a_0^1 - a_0^2$ for different horizons are largest for 710m and that they decrease to 670m and 690m, while for the different varieties they are bigger for the yellow than for the brown sphalerites.

From Figures 2 and 3 it can be seen that the differences between the sphalerites manifested also at mutually different slopes of the lines which are representing the dependence of the unit cell dimension a_0 by sphalerite composition at different horizons, and also at sphalerites of the different color.

The largest slope regard to the abscissa has sphalerites from the horizon at 710m, than from 670m and finally from 690m (Figure 2).

Also, the bigger slope regard to the abscissa has the yellow regard to the brown sphalerites (Figure 3).

We suppose that this mutually different slopes most probably indicate to the different chemical compositions and the conditions of the sphalerite formation, and according to that to the different conditions of the formation of the individual horizons and varieties of this deposit.

Regard to the fact that these differences in slopes are not much pronounced, we suppose that there were not some major differences in the formation conditions.

Results which were represented by Sudar (2001 and 2003) indicate to the certain agreements with these preferences. According to that datas, in this ore deposit there were relatively stable physical-chemical conditions. The lowest temperature changes and the most stable conditions were at the level at 690m, while the revitalization of the magmatic activity was at levels at 670 and 710m. Also, yellow sphalerites of the II generation are formed at higher temperatures than many of the brown sphalerites which are richer with iron.

2. Dependence of the crystallographical parameter a_0 and chemical composition for sphalerites from Kiževak regard to the literature datas

Some of the authors were represented dependence of the crystallographical parameter a_0 regard to the chemical composition of sphalerite with the mathematical equations.

Thus, Skinnér et al. (1959) modified previous values which were obtained by Kullerud (1953) and represented the dependence with the following equation:

$$a_0 = 5,4093 + 0,000456 \times (\text{mol.}\% \text{ FeS}) \quad (1),$$

which was represented with the straight line, respectively, it is linear.

Barton and Toulmin (1966) established nonlinear curve dependence and even more bigger values for the a_0 for the same FeS contents. This dependence is expressed with the following equation:

$$a_0 = 5,4093 + 0,0005637 \times (\text{mol.}\% \text{ FeS}) - 0,000004107 \times (\text{mol.}\% \text{ FeS})^2 \quad (2).$$

Skinner (1961) established increase of the unit cell dimensions a_0 with the FeS, MnS and CdS contents. This dependence is linear and it is represented with the following equation:

$$a_0 = 5,4093 + 0,000456 \times (\text{mol.}\% \text{ FeS}) + 0,00424 \times (\text{mol.}\% \text{ CdS}) + 0,00202 \times (\text{mol.}\% \text{ MnS}) \quad (3).$$

Wiggins and Craig (1980) represented the empirical equation which describe the variation of the a_0 axis with the sphalerite composition in the ZnS-FeS-CuS system:

$$a_0 = 5,4093 + 0,05640 \times (N_{\text{FeS}}) - 0,04110 \times (N_{\text{FeS}})^2 + 0,02713 \times (N_{\text{CuS}}) - 0,7005 \times ((N_{\text{CuS}}) \times (N_{\text{FeS}})) + 1,3504 \times (\text{CuS})^2 \quad (4),$$

where N_{FeS} and N_{CuS} are the molar fractions.

For the "CuS" in this equation it is not enough clear what is it about, but we suppose that it is a printing error and that it is also molar fraction " N_{CuS} ". If that isn't so, the unit cell dimensions a_0 should have overmuch and unusual values, and which we were obtained under the mathematical checking.

In all of these four papers there is the same starting value for the a_0 (i.e. for the pure ZnS without FeS) which is 5,4093Å. This value is considerable bigger than the value which was represented by Swanson and Fuyat (1953), and which is 5,406Å.

In order to see what are the differences between the values of the calculated unit cell dimensions a_0 for the sphalerites from Kiževak (which were obtained with the least square method through the LSUCRI programme) with the values which were obtained through their chemical compositions through the equations (1), (2), (3) and (4), there was made Table 10.

Table 10: Calculated unit cell dimensions a_0 and their differences.

| | 15.635 yellow | 15.633 yellow | 15.623 yellow | 15.611 brownish -yellow | 15.634 brown | 15.629 brown | 15.604 brown | 15.611 brownish -red |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------|
| FeS | 1.29 | 1.67 | 2.12 | 2.22 | 4.53 | 6.39 | 8.17 | 12.28 |
| MnS | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.10 | 0.17 | 0.08 | 0.11 | 0.21 |
| CdS | 0.28 | 0.27 | 0.32 | 0.31 | 0.27 | 0.27 | 0.23 | 0.27 |
| CuS | 0.01 | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.18 | 0.05 | 0.30 | 0.05 |
| a_0^5 (LSUCRI) | 5.4184 | 5.4185 | 5.4186 | 5.4186 | 5.4187 | 5.4190 | 5.4189 | 5.4195 |
| a_0^1 (eq. (1)) | 5.4099 | 5.4101 | 5.4103 | 5.4103 | 5.4114 | 5.4122 | 5.4130 | 5.4149 |
| a_0^2 (eq. (2)) | 5.4100 | 5.4102 | 5.4105 | 5.4105 | 5.4118 | 5.4127 | 5.4136 | 5.4156 |
| a_0^3 (eq. (3)) | 5.4112 | 5.4114 | 5.4118 | 5.4118 | 5.4128 | 5.4135 | 5.4142 | 5.4165 |
| a_0^4 (equat. (4)) | 5.4100 | 5.4102 | 5.4105 | 5.4105 | 5.4118 | 5.4127 | 5.4136 | 5.4156 |
| $\Delta a_0^1 = a_0^5 - a_0^1$ | 0.0085 | 0.0084 | 0.0083 | 0.0083 | 0.0073 | 0.0068 | 0.0059 | 0.0046 |
| $\Delta a_0^2 = a_0^5 - a_0^2$ | 0.0084 | 0.0083 | 0.0081 | 0.0081 | 0.0069 | 0.0063 | 0.0053 | 0.0039 |
| $\Delta a_0^3 = a_0^5 - a_0^3$ | 0.0072 | 0.0071 | 0.0068 | 0.0068 | 0.0059 | 0.0055 | 0.0047 | 0.0030 |
| $\Delta a_0^4 = a_0^5 - a_0^4$ | 0.0084 | 0.0083 | 0.0081 | 0.0081 | 0.0069 | 0.0063 | 0.0053 | 0.0039 |

From Table 10 it can be seen that the calculated values a_0^5 are much bigger than the calculated values $a_0^{1, 2, 3 \text{ and } 4}$. According to that, differences between these values $\Delta a_0^{1, 2, 3 \text{ and } 4}$ are considerable and they decrease with the increasing of the FeS content, and in the equation (3) also with the MnS and CdS contents.

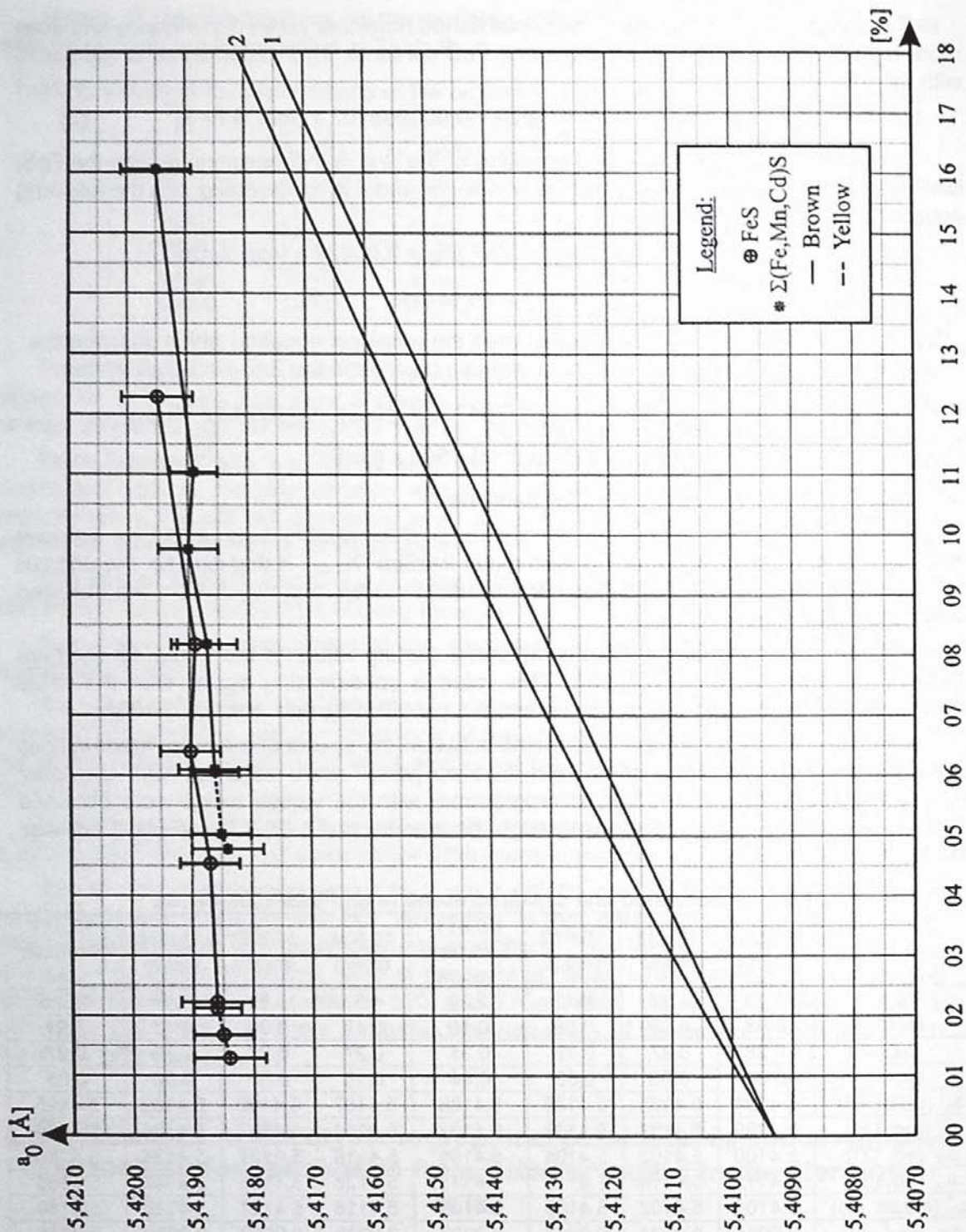


Fig. 4: Dependence of the crystallographical parameter a_0 of the sphalerites from Kiževak regard to the equations (1) and (2). Lines: 1- Skinner et al. (1959); 2- Barton and Toulmin (1966).

Values for the a_0^2 and a_0^4 are equal, and according to that also for the Δa_0^2 and Δa_0^4 , which isn't surprise, because Wiggins and Craig (1980) as basis for their equation (4) used the values of Barton and Toulmin (1966) and because that in the investigated sphalerite samples the values for the CuS are relatively low.

Dependence of the crystallographical parameter a_0 of the sphalerites from Kiževak regard to the equations (1) and (2), are represented at Figure 4.

From Figure 4 it can be also seen that the dependence of the crystallographical parameter a_0 of the sphalerites from Kiževak is considerable different regard to these literature datas.

These differences are not unknown because to them indicate some other authors (e.g. K r s t a n o v i ć and K r s t a n o v i ć, 1962) and they will be reconsiderate in the second part of our investigations.

These differences can also indicate to the different genesis, and also to the influence of some micro elements to the unit cell dimensions.

According to that, at Figure 4 it can be clearly seen the reducing of the unit cell dimensions at the 15.634 brown and 15.604 brown sphalerite samples which have the biggest values of the CuS contents (0,18 and 0,30 mol. %) regard to the other samples.

At such manner there were confirmed the conclusions of T o u l m i n (1960), W i g g i n s and C r a i g (1980) and T o u l m i n et al. (1991) that substitution of the Cu in Fe-sphalerites decrease the unit cell dimensions.

Considering the influence of the other components, S c o t t (1973) cited the datas that the sphalerite phase relations are not changed even at the presence of several wt.% CdS.

T o u l m i n et al. (1991) conclude that the presence of geologically normal concentrations of components such as CdS, MnS, ZnSe, CoS and like does, do not affect to the partial molar volume of FeS in sphalerite.

Because of that, we suppose that the $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ contents if calculated with the equation which were represented by K o p p and K e r r (1958) and S k i n n e r (1961), most probably are not suitable neither for the objective conclusions at the crystallographical sense, neither for the objective conclusions at the genesis sense, but only the Fe and FeS contents.

There are not found any of the literature datas which indicate that In and Ga have some significant influence to the unit cell dimensions, and especially because they appears in the micro contents (in ppm). Likewise, neither in this paper there are not noticed some significant influences to the crystallographical parameters.

However, regard that the ratio Ga/In could indicate to the temperature variations of the sphalerite formation (A r s e n i j e v i ć, 1986), we will pay more attention to that in the second part of our investigation which will be related to the genesis.

CONCLUSION

In this part of the investigations with the X-ray, chemical and spectrochemical method there were investigated monomineral concentrations of the brown and yellow sphalerite varieties from the polymetallic Pb-Zn ore deposit Kiževak from the different horizons at 670, 690 and 710m.

Results of the X-ray investigations are represented at Tables 1, 3 and 5, and the results of the chemical and spectrochemical compositions at Tables 2, 4 and 6.

There were calculated sphalerite unit cell dimensions for which it was confirmed that increase with the increasing of the Fe, FeS and $\Sigma(\text{Fe,Mn,Cd})\text{S}$ contents (Table 7 and Figures 1-3), and which decrease with the increasing of the Cu content (Table 10 and Figure 4).

Sphalerite compositions and their unit cell dimensions are more or less different at different depths, and also they are different for the brown and yellow varieties.

These differences are also manifested at mutually different slopes of the lines which are representing the dependence of the unit cell dimensions by sphalerite compositions from the different horizons, and also for sphalerites of the different color, and it can be seen at figures 2 and 3.

These mutually different slopes before all indicate to the different chemical compositions (from which is of the most significance the Fe content), but also most probably to the different formation conditions of the sphalerite, and according to that to the different formation conditions of the individual horizons and varieties of this ore deposit.

Regard that these differences in slopes are not much pronounced, we suppose that there were not major differences in the formation conditions, and what is in agreement with the previous results (S u d a r, 2001 and 2003).

Contents of the $\Sigma(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cd})\text{S}$ most probably are not useful for the objective conclusions at the crystallographical sense, because they show considerable lower "ending" unit cell dimensions than Fe and FeS contents which are showing the same, and what is represented at Table 9.

Calculated unit cell dimensions from the X-ray investigations are considerable bigger related to that which are calculated from the equations from the literature datas, while that difference decrease with the increasing of the Fe and FeS contents (Table 10 and Figure 4).

At such manner there were represented the crystallographical characteristics, chemical compositions and their mutually relations at the sphalerite examples from Kiževak, which represented the first part of the investigations.

It should be mentioned that, although that some facts related to the crystallographically-chemical characteristics of the sphalerites are here confirmed, many questions about this problematic are still remain open.

In the second part of the investigations these results will be compared with the results for sphalerites of the other ore deposits, and also it will be consider the questions about their genesis.

Reviewer: Prof. Dr Ljubomir Cvetković

REFERENCES

1. Arsenijević, M., 1986: Korelacija sadržaja gvožđa, indijuma i boje sfalerita iz olovno - cinkovih ležišta Jugoslavije, Radovi Geoinstituta, knj. 19, s. 25-59, Beograd. (in Serbian)
2. Barton, P. B., Jr. and Toulmin, P., III, 1966: Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system, *Econ. Geol.*, 61, 815-849.
3. Janković, S. and Janković-Milosavljević, R., 1955: Sadržaj gvožđa i temperatura stvaranja sfalerita u pojedinim jugoslovenskim rudištima, Zbornik Radova Geološkog i Rudarskog Fakulteta, 3, 19-23. (in Serbian)
4. Janjić, S. and Ristić, P., 1989: Mineralogija, Beograd. (in Serbian)
5. Kopp, O. C. and Kerr, P.F., 1958: Differential thermal analysis of Sphalerite, *Am. Min.*, 43, 732-748.
6. Krstanović, I. and Krstanović, M., 1962: Promena dimenzije elementarne ćelije sfalerita sa sadržajem Fe i temperatura postanka nekih naših rudišta, V Savetovanje Geologa SFRJ, II, 7-10. (in Serbian)
7. Kullerud, G., 1953: The FeS-ZnS system: A geological thermometer, *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 32, 61-147.
8. Nikolić, D., Cvetković, Lj. and Đurić, S., 1978: Sfalerit iz Pb-Zn ležišta Crnac, Zbornik Radova, IX Kongres Geologa Jugoslavije, 409-415, Sarajevo. (in Serbian)
9. Scott, S. D., 1973: Experimental calibration of the sphalerite geobarometer, *Econ. Geol.*, 68, 466-474.
10. Skinner, B. J., 1961: Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites, *Am. Min.*, 46, 1399-1411.
11. Skinner, B. J., Barton, P. B., Jr. and Kullerud, G., 1959: Effect of FeS on the Unit Cell Edge of Sphalerite, *Econ. Geol.*, 54, 1040-1046.
12. Sudar, S., 2001: Sadržaji i raspodela mikroelemenata u rudnim mineralima Pb - Zn ležišta Kiževak, Magistarski rad, Rudarsko - geološki fakultet, Beograd. (in Serbian)
13. Sudar, S., 2003: Geochemistry of micro and macro elements in sphalerites of the Pb - Zn ore deposit Kiževak (Raška, Serbia), *Bulletin of Geoinstitute*, vol. 38, p. 87-100, Belgrade.
14. Swanson, H. E. and Fuyat, R. K., 1953: JCPDS 05-0566, Sphalerite, syn, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Circ. 539, II, 16.
15. Toulmin, P., III, 1960: Effect of Cu on sphalerite phase equilibria-a preliminary report (abs.), *Geol. Soc. of Am. Bull.*, 71, 1993.
16. Toulmin, P., III, Barton, P. B., Jr., and Wiggins, L. B., 1991: Commentary on the sphalerite geobarometer, *Am. Min.*, 76, 1038-1051.
17. Wiggins, L. B. and Craig, J. R., 1980: Reconnaissance of the Cu-Fe-Zn-S system: Sphalerite phase relationships, *Econ. Geol.*, 75, 742-751.