

# **ВЕСНИК**

**ГЕОЛОГИЈА, ХИДРОГЕОЛОГИЈА  
И ИНЖЕЊЕРСКА ГЕОЛОГИЈА**

**књига 53**

# **BULLETIN**

**GÉOLOGIE HYDROGÉOLOGIE  
ET GÉOLOGIE D'INGÉNIUR**

**tome 53**

**БЕОГРАД 2003, BELGRADE**

## САДРЖАЈ CONTENTS

Радоичић Р., Ђурић Б.

In memoriam – Десанка Пејовић ..... VII-X

Грубић А.

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

Гагић 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  
*Haploptyxis* FROM EASTERN POĆUTA AREA -  
ORTHWESTERN 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, Флоријан 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: **Zivorad 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

Грубић А.

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

Гагић 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  
*Haploptyxis* FROM EASTERN POĆUTA AREA -  
NORTHWESTERN SERBIA ..... 75

<i>Радовић М.</i> <i>Radović M.</i>	
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
 <i>Буторовић З.</i> <i>Butorović Z.</i>	
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
 <i>Јовић В., Лековић А.</i> <i>Jović V., Leković A.</i>	
ГЕОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ МИОЦЕНСКИХ КРЕЧЊАКА ТАШМАЈДАНА (БЕОГРАД) .....	119
GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MIocene LIMESTONES OF TAŠMAJDAN (BELGRADE) .....	129
 <i>Танчић П.,</i> <i>Tančić P.</i>	
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
 <i>Томић З., Бабић Д.</i> <i>Tomić Z., Babić D.</i>	
ТЕРМОДИНАМИЧКО РАЗМАТРАЊЕ ОБРАЗОВА- ЊА $\text{Fe}$ РОДОХРОЗИТА У ПРИРОДНОМ ХИДРОТЕР- МАЛНОМ СИСТЕМУ .....	185

<b>FORMATION OF Fe RHODOCHROSITE IN A NATURAL HYDROTHERMAL SYSTEM FROM THE ASPECT OF THERMODYNAMICS .....</b>	<b>199</b>
---	------------

*Томић З.*

*Tomić Z.*

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

*Поповић Р.*

*Popović R.*

<b>О СУМПОРУ КРОЗ ГЕОЛОШКО ВРЕМЕ НА БАЛКАНСКОМ ПОЛУОСТРВУ SULFUR THROUGHOUT GEOLOGICAL TIME IN BALKAN PENINSULA .....</b>	<b>241</b>
---	------------

*Танчић П., Софронијевић Ж., Симић М.*

*Tančić P., Sofronijević Ž., Simić M.*

<b>ПОЈАВА ЦЕРУЗИТА ИЗ РУДНОГ ПОЉА РУПЉА (ЈИ СРБИЈА) .....</b>	<b>263</b>
<b>CERUSSITE OCCURRENCE FROM RUPLJE ORE FIELD (SE SERBIA) .....</b>	<b>279</b>

*Каровић Ј.*

*Karović J.*

<b>ДИСТЕН СРБИЈЕ DYSTHENE OF SERBIA .....</b>	<b>295</b>
---	------------

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

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

<b>УТВРЂИВАЊЕ СТЕПЕНА МИНЕРАЛИЗАЦИЈЕ ПЛАТИНСКЕ ГРУПЕ ЕЛЕМЕНТА У УЛТРАМАФИТИМА ВЕЛУЋА .....</b>	<b>301</b>
<b>DETERMINING MINERALIZATION DEGREE OF PLATINUM GROUP METAL ELEMENTS IN VELUĆE ULTRAMAFITES .....</b>	<b>315</b>

<i>Бањешевић М., Цветковић В., Кожељ Д., Радовић М.</i>	
<i>Banješević M., Cvetković V., Koželj D., Radović M.</i>	
ТИМОЧКИ МАГМАТСКИ КОМПЛЕКС - НОВИ ПОДАЦИ О ГЕОЛОШКОЈ ЕВОЛУЦИЈИ .....	329
THE TIMOK MAGMATIC COMPLEX - NEW DATA OF GEOLOGICAL EVOLUTION .....	333
<i>Симић М.</i>	
<i>Simić M.</i>	
МЕТАЛОГЕНЕТСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ СЕВЕРНОГ ДЕЛА РУДНОГ РЕЈОНА ГОЛИЈЕ .....	345
METALLOGENY OF THE NORTHERN PART OF THE GOLIJA ORE DISTRICT .....	379
<i>Поповић Р.</i>	
<i>Popović R.</i>	
ПОЛИМЕТАЛИЧНО СУЛФИДНО ЛЕЖИШТЕ AKARŞEN – MURGUL (СЕВЕРОИСТОЧНА ТУРСКА) POLIMETALIC SULFIDE DEPOSIT OF THE AKARŞEN – MURGUL (NE TURKEY) .....	403
<i>Ђорђевић М., Бацковић А.</i>	
<i>Djordjević M., Backović A.</i>	
ГЕОЛОШКА ГРАЂА И НАСТАНАК РУДНЕ МИНЕРАЛИЗАЦИЈЕ КИРИЦИЈСКОГ ПОТОКА СЕВЕРНО ОД БОРА У ТИМОЧКОЈ ЕРУПТИВНОЈ ОБЛАСТИ (ИСТОЧНА СРБИЈА) .....	421
GEOLOGY AND MINERALIZATION OF THE KIRIDŽIJSKI RIVER, NORTH OF BOR, THE TIMOK ERUPTION DOMAIN, EASTERN SERBIA .....	435
<i>Стојадиновић Д., Исаковић Д.</i>	
<i>Stojadinović D., Isaković D.</i>	
АЛУВИОН РЕКЕ ЧЕМЕРНИЦЕ И ЊЕГОВА ПОТЕНЦИЈАЛНОСТ .....	449
THE ALLUVIUM OF THE RIVER CEMERNICA AND ITS POTENTIALITY .....	457
<i>Илић М.</i>	
<i>Ilić M.</i>	
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., Стевановић 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 УГЉОВОДОНИКА 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	
--	--

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

## ПОЈАВА ЦЕРУЗИТА ИЗ РУДНОГ ПОЉА РУПЉА (ЈИ СРБИЈА)

Павле ТАНЧИЋ<sup>1</sup>, Жељко СОФРОНИЈЕВИЋ<sup>1</sup>,  
Милосав СИМИЋ<sup>1</sup>

**Кључне речи:** Рупље, рудномикроскопска испитивања, рендгенска испитивања, индицирани дифрактограм праха, квалитативни-семиквантитативни састави, церузит, кварц, глине-лискуни, тетраедрит (?), самородно сребро, малахит, азурит, рутил, пирит, димензије јединичне ћелије, хемијски састав церузита одређен помоћу кристалографских параметара.

**Крајак садржај:** Испитивана је нова појава церузита из Рупља рудномикроскопским и рендгенским методима.

У испитиваном узорку утврђено је доминантно присуство церузита и кварца и врло мало глина-лискуна, као и укупно око 5% рудних минерала у које спадају неидентификовани минерал, тетраедрит (?), самородно сребро, малахит, азурит, рутил и пирит.

Квалитативни-семиквантитативни састави добијени рудномикроскопским и рендгенским методима су у врло доброј сагласности.

Испитивани церузит има мање димензије јединичне ћелије у односу на литературне податке, што указује да је део PbCO<sub>3</sub> највероватније замењен или са око 5 mol.% CaCO<sub>3</sub>, или са неким другим елементом који има мањи јонски радијус од Pb<sup>2+</sup>.

<sup>1</sup> Павле Танчић, Жељко Софронијевић, Милосав Симић, "Геоинститут", Ровињска 12, 11000 Београд, e-mail: geoins@beotel.yu

## УВОД И ГЕОЛОШКА ГРАЂА ЛОКАЛИТЕТА

Церузитске минерале и појаве у Србији испитивало је само неколико аутора, и то: Урошевић (1892 и 1897), Стевановић (1922), Павловић (1938), Чикин и Новаковић (1983), Србљановић (1989) и Томић (1999).

Једино је Томић (1999) приказала кристалографске податке за церузит.

Колико је нама познато, до сада није било утврђено присуство церузита из Рупља и околине, тако да би ово могао да буде први налазак из ове локалности.

Рудно поље Рупље се налази у југоисточној Србији и удаљено је око 6 км источно од Предејана. Налази се у склопу планине Чемерник, захватајући њене северне обронке чије се просечне надморске висине крећу од 900 до 1000 м. Његови терени су највећим делом попуштани и покривени елювијално-делувијалним материјалом, изузев потока и усека поједињих путева.

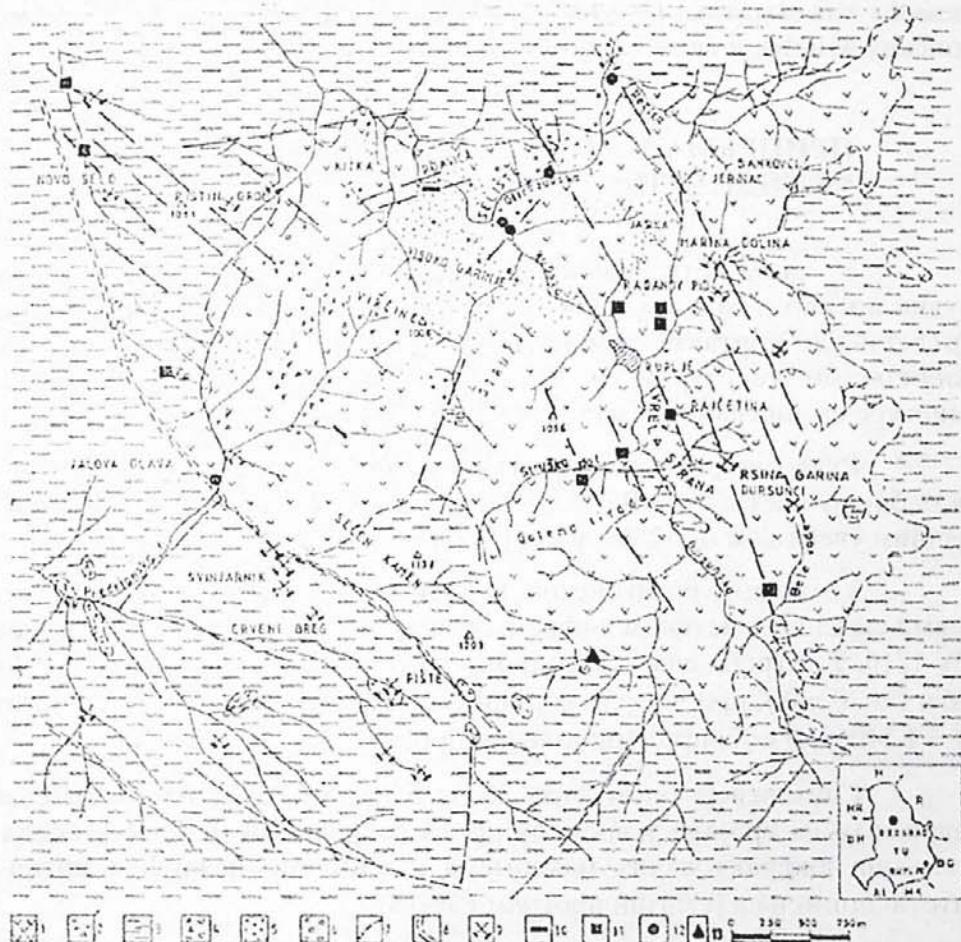
У геолошком погледу, просторе рудног поља изграђују шкриљци Власинског комплекса и терцијарне магматске стене (Сл. 1). Зависно од садржаја поједињих минерала, издвајају се: мусковитски, мусковитско-хлоритски, хлорит-мусковитски, кварц-серицитски, и серицитски шкриљци и гнајсеви. Најзаступљеније магматске стене су дацити и њихови пирокластити, а у мањој мери су присутни андезити као сочиваста тела у шкриљцима (Симић и др., 2003).

Истраживања Pb-Zn руда и њихова експлоатација су интензивно вршена крајем XIX и почетком XX века од стране Акционарског друштва Ђорђа Вајферта, мада је рударска активност у овом подручју постојала још у средњем веку, о чему сведоче остаци бројних пинги и шљачишта. Истраживањима која су вршена после II Светског рата добијени су подаци о закономерности и размештају рудних појава Pb, Zn и Cu, у оквиру којих су констатовани и значајни садржаји Ag и Au.

Најновијим истраживањима јужног дела дацитског штока (Симић и др., 2003) констатована је рудна појава олова и цинка са високим садржајима сребра и злата, која се налази на контакту

*Појава церузиша из рудног шола Руйља (ЈИ Србија)*

дацита и шкриљаца, а припада подручју Големих Ливада. Орудњење је локализовано како у дацитима, тако и у шкриљцима, који су интензивно захваћени силификацијом, карбонатизацијом, лимонитизацијом и магнезијацијом. Могућност орудњене зоне је око 5 м, а пружање је СЗ-ЈИ до ЗСЗ-ИИИ. Такође је констатована веома висока заступљеност легуре сребра.



*Слика 1: Пре<sup>г</sup>ледна геолошка кар<sup>та</sup> рудног<sup>ог</sup> јоља Ру<sup>ш</sup>ља.*

**Легенда:** 1. Дацити, 2. Андезити, 3. Шкрильци, 4. Вулканске брече, 5. Хидротермалне промене, 6. Пиритизација, 7. Раседи, 8. Раседне зоне, 9. Стари рударски радови, 10. Стара шљачишта, 11. Рудне појаве Pb-Zn, 12. Рудне појаве Cu, 13. Појава церузита.

У овом раду биће приказани резултати рудномикроскопских и рендгенских испитивања извршених на једном репрезентативном узорку из орудњене зоне, који представља сам контакт изменjenog дацита и шкриљца.

Добијени кристалографски подаци за церузит биће упоређени са познатим литературним подацима, а такође ћемо помоћу тих података покушати да утврдимо да ли је дошло до неких јонских измена, и евентуално ког типа.

### **ПРИПРЕМА МАТЕРИЈАЛА И ПРИМЕЊЕНЕ МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА**

У циљу детерминације рудних минерала израђен је један рудни препарат за посматрање у одбијеној светлости, од узорка који представља контакт лимонитисане стене мркоцрвене боје са жиличастом текстуром, и алтерисане беличасте стене бречасте текстуре са упрскањима малахита.

Рудномикроскопска испитивања су извршена на микроскопу за одбијену светлост "ORTOLUX" фирмe LEITZ WETZLAR, са максималним увећањем од 1250x, у имерзионој средини (кедровом уљу).

У оквиру рендгенских испитивања, узорак је спрашен и снимљен на аутоматском дифрактометру за прах марке PHILIPS, тип PW-1710. Употребљена је дуго-фокусна (LFF), бакарна анода ( $U = 40$  kV и  $I = 30$  mA), при чему је коришћено монокроматско  $K\alpha_1$  зрачење ( $\lambda = 1,54060\text{\AA}$ ) и Xe пропорционални бројач.

Снимљен је опсег угла  $2\theta$  од  $5^\circ$  до  $80^\circ$ , са кораком  $0,02^\circ$  и задржавањем бројача у времену од 0,5 секунде. За мерење угаоних положаја дифрактованих максимума и њима припадајућих интензитета, примењен је базни програм PW-1877.

Прецизност дифрактометра контролисана је пре и после експеримента помоћу Si стандарда.

Идентификација присутних минералних фаза урађена је упоређењем међупљосних растојања ( $d$ ) и релативних интензитета

## *Појава церузића из рудног поља Руђла (ЈИ Србија)*

(I) са литературним подацима, односно одговарајућом картицом из JCPDS-ASTM датотеке.

Рачунање димензија јединичних ћелија извршено је помоћу програма LSUCRI адаптираног за персонални рачунар.

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### Рудномикроскопска испитивања

Заступљеност рудних (непровидних) минерала у испитиваном узорку је око 5%, а констатован је следећи минерални састав према релативној заступљености: неидентификовани минерал, тетраедрит (?), самородно сребро, малахит, азурит, рутил и пирит.

Од нерудних (прозрачних до провидних) минерала, којих има око 95%, доминантни су: церузит и кварц, док су остали, неидентификовани минерали, заступљени у незнатној мери.

У делу узорка кога карактерише тракаста текстура, церузит је доминантан, а појављује се у виду коломорфних агрегата изграђених од радијално-зракастих иглица и неправилних зрна. У коломорфним агрегатима простори између иглица су испуњени лимонитом. Влакнастим и вртенастим агрегатима лимонита су захваћена зрна кварца, алтерисани примарни минерали, и спорадично, хипидиоморфна зрна рутила.

У другом делу узорка, који је бречасте текстуре, са полузаобљеним кластима кварцних зрна, појављује се тетраедрит (?), који је знатно алтерисан, а сачувани су ксеноморфни реликти његових ситнијих зрна, величине до 10  $\mu\text{m}$  и понекаде, крупнија зрна, величине до 0,05 mm.

Реликтна зрна тетраедрита (?) су цементована изразито трошним и меким провидним минералом у коме је фино диспергован малахит, и спорадично, азурит, дајући зеленкасто и плавкасто обојење.

У зрнима кварца присутни су уклопци хипидиоморфних зрна рутила, величине од 3-30  $\mu\text{m}$ .

У једној шупљини је констатовано реликтино зрино ширита, величине око 0,2 mm, које је захваћено лимонитом.

Самородно сребро се карактерише веома високим интензитетом и високим екстензитетом појављивања у виду ксеноморфних зрна, величине од 1-40  $\mu$  m, која су обично интимно срасла са зрнima идентификованиог минерала, или су слободна, на местима где су они алтерисани.

Неидентификовани минерал се јавља у неправилним полузабљеним зрнima, величине до око 0,05 mm, која представљају реликте.

#### Рендгенска испитивања

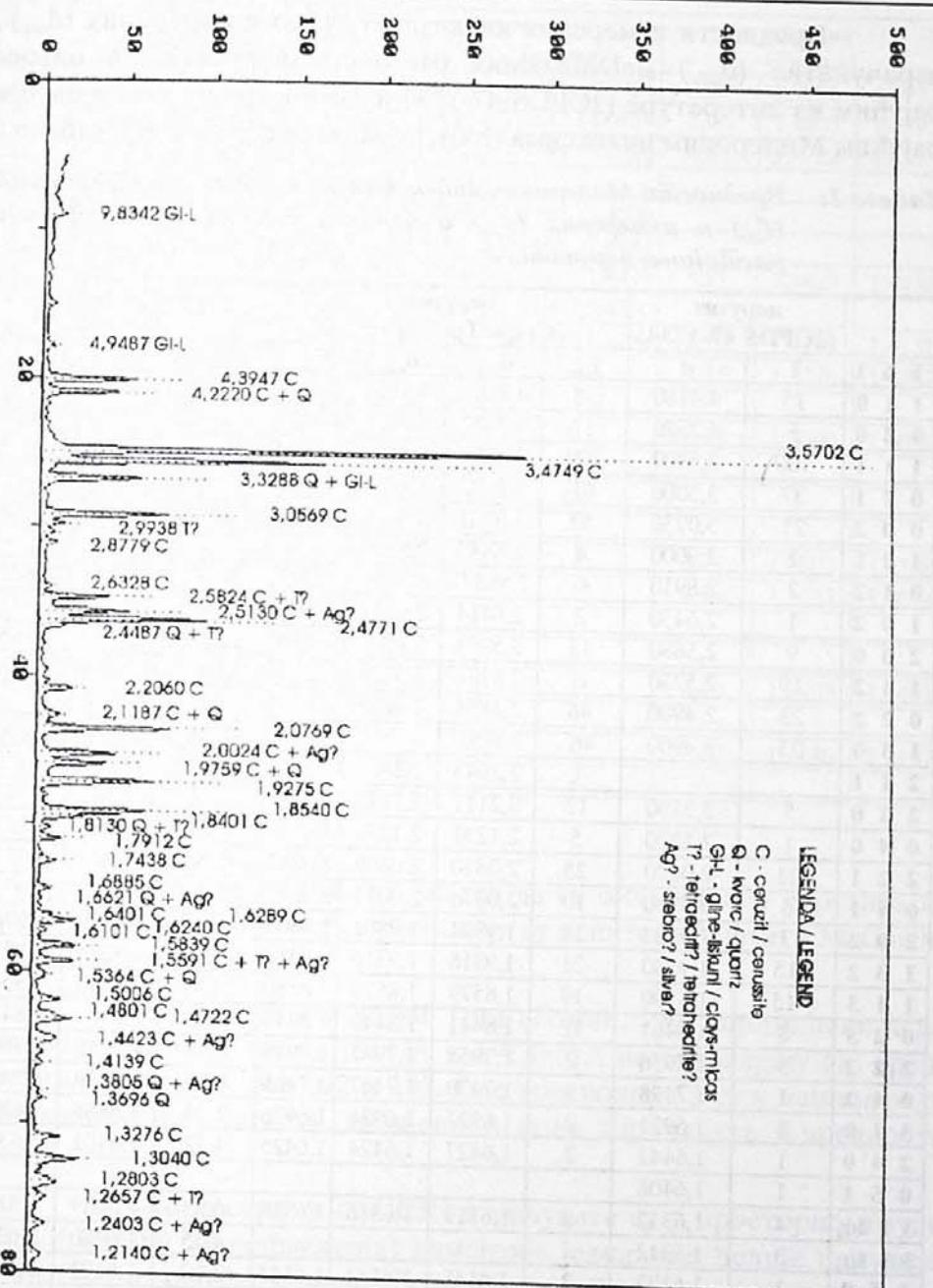
У оквиру рендгенских истраживања индициран је рендгенски дифрактограм праха испитиваног узорка у опсегу  $2\theta$  од  $5^\circ$  до  $80^\circ$  који је приказан на слици 2, са измереним вредностима међупљосних растојања ( $d_{obs}$ ) и идентификованим следећим минералима:

C – церузит,  
Q – кварц,  
Gl-L – глине-лискуни,  
T? – тетраедрит?, и  
Ag? – сребро?.

Рендгенском квалитативном, семиквантитативном дифракционом анализом праха утврђено је да се у узорку налазе следеће минералне врсте према степену заступљености: церузит (око 79%), кварц (око 15%), глине-лискуни (око 3%), тетраедрит? (око 3%) и сребро?. Присуство тетраедрита? и сребра? није у потпуности сигурно због мале заступљености и преклапања дифракционих максимума, али је у складу са рудномикроскопским испитивањима.

Такође, квалитативна и квантитативна заступљеност идентификованих минерала је у корелацији са оном која је добијена рудномикроскопским испитивањима.

*Појава церузића из рудноћа Ђоља Руђла (ЈИ Србија)*



*Слика 2: Индицирани рендгенски дифракциони отрама ћраха иситашиваног узорка.*

Вредности измерених интензитета ( $I_{obs}$ ) и измерених ( $d_{obs}$ ) и израчунатих ( $d_{calc}$ ) међупљосних растојања церузита, са одговарајућим из литературе (JCPDS 47-1734 и Томић, 1999), као и одговарајућим Милеровим индексима ( $hkl$ ), приказане су заједно у табели 1.

**Табела 1:** Вредности Милерових индекса ( $hkl$ ), измерених интензитета ( $I_{obs}$ ) и измерених ( $d_{obs}$ ) и израчунатих ( $d_{calc}$ ) међупљосних растојања церузита.

<b>h k l</b>	церузит (JCPDS 47-1734)		церузит (Стари Трг - Трнча)				церузит (Рупље)		
	<b>I</b>	<b>d</b>	<b><math>I_{obs}</math></b>	<b><math>d_{obs}</math></b>	<b><math>d_{calc}</math></b>	<b><math>d_{calc}^*</math></b>	<b><math>I_{obs}</math></b>	<b><math>d_{obs}</math></b>	<b><math>d_{calc}</math></b>
<b>1 1 0</b>	15	4,4180	28	4,4197	4,4234	4,4238	16,96	4,3947	4,4150
<b>0 2 0</b>	5	4,2520	17	4,2452	4,2475	4,2477	13,10	4,2220	4,2397
<b>1 1 1</b>	100	3,5900	100	3,5878	3,5893	3,5896	100,00	3,5702	3,5829
<b>0 2 1</b>	37	3,5000	61	3,4930	3,4934	3,4936	53,73	3,4749	3,4872
<b>0 0 2</b>	21	3,0730	30	3,0701	3,0708	3,0710	23,01	3,0569	3,0658
<b>1 2 1</b>	2	2,9000	4	2,8887	2,8965				
<b>0 1 2</b>	2	2,8910	4'	2,8887'		2,8881	2,23	2,8779	2,8831
<b>1 0 2</b>	1	2,6430	2	2,6414	2,6417	2,6419	2,10	2,6328	2,6372
<b>2 0 0</b>	9	2,5880	13	2,5903	2,5906	2,5909	13,77	2,5824	2,5857
<b>1 1 2</b>	19	2,5230	17	2,5226	2,5225	2,5227	16,96	2,5130	2,5182
<b>0 2 2</b>	23	2,4900	46	2,4851	2,4885				
<b>1 3 0</b>	23	2,4900	46'	2,4851'		2,4849	28,51	2,4771	2,4802
<b>2 1 1</b>			1	2,2943	2,2979				
<b>2 2 0</b>	5	2,2130	12	2,2117	2,2117	2,2119	5,75	2,2060	2,2075
<b>0 4 0</b>	1	2,1270	5	2,1234	2,1237	2,1238	3,11	2,1187	2,1198
<b>2 2 1</b>	21	2,0820	25	2,0810	2,0809	2,0811	23,88	2,0769	2,0770
<b>0 4 1</b>	6	2,0100	10	2,0076	2,0071	2,0072	15,14	2,0023	2,0035
<b>2 0 2</b>	7	1,9803	14	1,9804	1,9801	1,9803	11,83	1,9759	1,9765
<b>1 3 2</b>	15	1,9340	21	1,9318	1,9316	1,9317	22,15	1,9275	1,9282
<b>1 1 3</b>	15	1,8590	19	1,8579	1,8579	1,8580	23,44	1,8540	1,8547
<b>0 2 3</b>	8	1,8461	12	1,8441	1,8442	1,8443	8,65	1,8401	1,8411
<b>2 2 2</b>	3	1,7956	2	1,7955	1,7947	1,7948	5,54	1,7912	1,7914
<b>0 4 2</b>	1	1,7498	3	1,7470	1,7467	1,7468	4,52	1,7438	1,7436
<b>3 1 0</b>	1	1,6921	2	1,6927	1,6924	1,6926	2,10	1,6885	1,6892
<b>2 4 0</b>	1	1,6442	2	1,6427	1,6424	1,6425	4,72	1,6401	1,6393
<b>0 5 1</b>	1	1,6408							
<b>3 1 1a<sub>1</sub></b>	4	1,6312	8	1,6319	1,6316	1,6318	5,33	1,6289	1,6286
<b>3 1 1a<sub>2</sub></b>	3	1,6312					4,15	1,6280	1,6286
<b>1 5 0</b>	1	1,6172	2	1,6145	1,6144	1,6145	2,10	1,6101	1,6114
<b>2 4 1</b>	4	1,5883	10	1,5867	1,5866	1,5868	7,37	1,5839	1,5837
<b>1 5 1</b>	3	1,5633	11	1,5614	1,5614	1,5614	7,37	1,5591	1,5585
<b>0 0 4</b>	1	1,5366	2	1,5354	1,5354	1,5355	2,10	1,5364R	1,5329

*Појава церузита из рудног тоља Руђа (ЈИ Србија)*

	церузит (JCPDS 47-1734)		церузит (Стари Трг - Трепча)				церузит (Рупље)		
	3	1,5032	5	1,5024	1,5024	1,5025	3,28	1,5006	1,4997
<b>2 2 3</b>	3	1,4819	2	1,4826	1,4822	1,4824	2,96	1,4801	1,4795
<b>3 1 2</b>	2								
<b>3 3 0</b>	4	1,4754	8	1,4745	1,4744	1,4746	6,65	1,4722	1,4717
<b>0 4 3</b>	4	1,4751							
<b>1 1 4</b>	2	1,4515	2	1,4508	1,4505	1,4506			
<b>2 4 2</b>	3	1,4496	3	1,4481	1,4483	1,4484			
<b>0 2 4</b>	2	1,4455	3	1,4441	1,4439	1,4440	3,11	1,4423	1,4416
<b>1 5 2</b>	1	1,4307	2	1,4289	1,4290	1,4290			
<b>0 6 0</b>	1	1,4186	4	1,4161	1,4158	1,4159	2,10	1,4139	1,4132
<b>3 3 2</b>	2	1,3296					4,15	1,3276	1,3267
<b>2 0 4</b>	1	1,3214							
<b>1 3 4</b>	3	1,3071					6,89	1,3040	1,3039
<b>3 1 3</b>	4	1,3044							
<b>4 0 0</b>	1	1,2951							
<b>0 6 2</b>	2	1,2885 <sup>4</sup>							
<b>2 4 3</b>	2	1,2823					3,79	1,2803	1,2788
<b>1 5 3</b>	1	1,2693					2,10	1,2657	1,2654
<b>2 2 4</b>	<1	1,2620							
<b>0 4 4</b>	1	1,2459							
<b>2 6 0</b>	1	1,2439					2,10	1,2403	1,2401
<b>4 2 0</b>	1	1,2385							
<b>0 1 5</b>							2,10	1,2140	1,2137
<b>4 2 1</b>	1	1,2146							

R – избачено из прорачуна,

<sup>4</sup> - овај рад.

Из табеле 1 може се видети да су d-вредности церузита из Рупља значајно мање од церузита који су испитали Martin и McCarthy (1993) и Томић (1999).

Код церузита из Старог Трга (Томић, 1999) примећено је да измерене d-вредности  $d=2,8887\text{\AA}$  и  $d=2,4851\text{\AA}$  не одговарају hkl вредностима 121 и 022, већ 012 и 130. Ове вредности (<sup>4</sup>) су у нашем раду измене, због чега су добијене и нове израчунате d-вредности ( $d_{\text{calc}}$ ).

Преко програма LSUCRI израчунате су у просторној групи Pmcn (помоћу 38 рефлексија) димензије јединичне ћелије церузита из Рупља, а такође и нове (<sup>4</sup>) из Старог Трга, које су приказане скупно са подацима из литературе (JCPDS 47-1734 и Томић, 1999), у табели 2.

Табела 2: Израчунате димензије јединичне ћелије церузита.

	церузит (JCPDS 47-1734)	церузит (Стари Трг)	церузит (Стари Трг)*	церузит (Рупље)
$a_0$	5,178	5,1812(9)	5,1818(3)	5,171(2)
$b_0$	8,515	8,4950(13)	8,4953(5)	8,479(2)
$c_0$	6,146	6,1416(10)	6,1420(4)	6,132(2)
$V_0$	270,98	270,31(6)	270,38(2)	268,9(1)

- овај рад.

Подаци из литературе (Dana, 1955; Deeg и др., 1962; Reeder, 1983; итд.), указују да се церузит прилично ретко јавља у природи, и обично је састава који је приближен саставу чистог  $PbCO_3$ .

Међутим, из табеле 2 се може видети да су димензије јединичне ћелије церузита из Рупља доста ниže од литературних података. То указује да је највероватније дошло до изоморфног замењивања  $Pb^{2+}$  јона са мањим  $Ca^{2+}$  и/или  $Sr^{2+}$  јонима, односно до замене  $PbCO_3$  са  $CaCO_3$  и/или  $SrCO_3$ .

Замена  $Pb^{2+}$  јона са неким другим јонима (нпр. са  $Zn^{2+}$ ), је такође могућа и позната.

Церузит из Старог Трга (Томић, 1999) садржи 3,5 mol.%  $CaCO_3$ , а попут церузита из Рупља има још мање димензије јединичне ћелије, то указује да је ту још већа замена  $PbCO_3$ .

Chang и Brice (1972) су испитивали 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 kbara.

Комплетна серија чврстих растворова постоји у системима  $SrCO_3$ - $PbCO_3$  и  $BaCO_3$ - $PbCO_3$ , и установљена је линеарна зависност између параметара јединичне ћелије ( $a_0$ ,  $b_0$  и  $c_0$ ) и састава.

У систему  $CaCO_3$ - $PbCO_3$  на 550°C и 15 kbara, постоји комплетна серија чврстих растворова  $CaCO_3$ - $PbCO_3$  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 церузиту, са друге стране, расте са опадањем температуре.

### *Појава церузита из рудног ћоља Руђа (ЈИ Србија)*

Chang и Brice (1972) су користили превазиђене податке за димензије јединичне ћелије Swanson-а и Fuyat-а (1953), а које су објављене код Reeder-а (1983, Табела 1а, стр. 146).

Због тога, њихови дијаграми за одређивање заступљености  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  у  $\text{PbCO}_3$  нису могли бити употребљени, а да би се утврдило колико је  $\text{PbCO}_3$  замењено са  $\text{CaCO}_3$  и/или  $\text{SrCO}_3$  у церузиту из Руђа, коришћена је следећа једначина која може да се примени за линеарну промену кристалографских параметара у односу на састав код ромбичних карбоната (Танчић, 2003):

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

где су:

$x_A$  - заступљеност арагонитске / стронцијанитске фазе,  
 $C_A$  - вредност одговарајућег кристалографског параметра арагонитске / стронцијанитске фазе,  
 $C_B$  - вредност одговарајућег кристалографског параметра церузитске фазе, и  
 $C_{AB}$  - вредност одговарајућег кристалографског параметра чврстог раствора церузита из Руђа.

Оваквим прерачунима добијени су садржаји  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  (у mol.%) церузита који су, заједно са литературним подацима кристалографских параметара арагонита (JCPDS 41-1475), стронцијанита (JCPDS 05-0418), и церузита (JCPDS 47-1734), приказани у табели 3.

**Табела 3:** Израчунати садржаји  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$  (у mol.%) церузита из Руђа.

<b>h k l</b>	<b>d</b>	<b>d</b>	<b>d</b>	<b>церузит (Руђе)</b>		
				<b><math>d_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\text{CaCO}_3</math> (%)</b>	<b><math>\text{SrCO}_3</math> (%)</b>
<b>1 1 0</b>	4,2120	4,3670	4,4180	4,3947	11,31	45,69
<b>0 2 0</b>	3,9840	4,2070	4,2520	4,2220	11,19	66,67
<b>1 1 1</b>	3,3970	3,5350	3,5900	3,5702	10,26	36,00
<b>0 2 1</b>	3,2740	3,4500	3,5000	3,4749	11,11	50,20
<b>0 0 2</b>	2,8720	3,0140	3,0730	3,0569	8,01	27,29
<b>0 1 2</b>	2,7020	2,8380	2,8910	2,8779	6,93	24,72
<b>1 0 2</b>		2,5960	2,6430	2,6328	/	21,70
<b>2 0 0</b>	2,4810	2,5540	2,5880	2,5824	5,23	16,47
<b>1 1 2</b>	2,3730	2,4810	2,5230	2,5130	6,67	23,81
<b>1 3 0<sup>1</sup></b>	2,3420	2,4580	2,4900	2,4771	8,72	40,31

Танчић П., Софронијевић Ж., Симић М.

<b><i>h k l</i></b>	<b><i>d</i></b>	<b>строцијанит</b>	<b>церузит</b>	церузит (Рупње)		
				<b><i>d<sub>обн</sub></i></b>	<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	<b>SrCO<sub>3</sub> (%)</b>
<b>2 2 0<sup>1</sup></b>	2,1080	2,1831	2,2130	2,2060	6,67	23,41
<b>0 4 0</b>		2,1035	2,1270	2,1187	/	35,32
<b>2 2 1<sup>1</sup></b>	1,9774	2,0526	2,0820	2,0769	4,88	17,35
<b>0 4 1<sup>1</sup></b>	1,8821	1,9860	2,0100	2,0023	5,94	31,67
<b>2 0 2<sup>1</sup></b>	1,8775	1,9489	1,9803	1,9759	4,28	14,01
<b>1 3 2<sup>1</sup></b>	1,8149	1,9053	1,9340	1,9275	5,46	22,65
<b>1 1 3</b>	1,7430	1,8253	1,8590	1,8540	4,31	14,84
<b>0 2 3</b>	1,7257	1,8134	1,8461	1,8401	4,98	18,35
<b>2 2 2<sup>1</sup></b>	1,6984	1,7685	1,7956	1,7912	4,53	16,24
<b>0 4 2</b>	1,6369	1,7253	1,7498	1,7438	5,31	24,49
<b>3 1 0</b>	1,6198	1,6684	1,6921	1,6885	4,98	15,19
<b>2 4 0</b>		1,6236	1,6442	1,6401	/	19,90
<b>3 1 1</b>	1,5588	1,6080	1,6312	1,6289	3,18	9,91
<b>1 5 0</b>		1,5981	1,6172	1,6101	/	37,17
<b>2 4 1<sup>1</sup></b>	1,4993	1,5676	1,5883	1,5839	4,94	21,26
<b>1 5 1<sup>1</sup></b>	1,4672	1,5447	1,5633	1,5591	4,37	22,58
<b>0 0 4</b>	1,4360	1,5072	1,5366	1,5364R	0,20	0,68
<b>2 2 3</b>	1,4167	1,4782	1,5032	1,5006	3,01	10,40
<b>3 1 2</b>	1,4107	1,4596	1,4819	1,4801	2,53	8,07
<b>3 3 0</b>	1,4040	1,4551	1,4754	1,4722	4,48	15,76
<b>0 2 4</b>	1,3507		1,4455	1,4423	3,38	/
<b>0 6 0</b>	1,3290	1,4024	1,4186	1,4139	5,25	29,01
<b>3 3 2</b>	1,2615	1,3103	1,3296	1,3276	2,94	10,36
<b>1 3 4</b>	1,2245		1,3071	1,3040	3,75	/
<b>2 4 3</b>	1,2059		1,2823	1,2803	2,62	/
<b>1 5 3</b>	1,1890		1,2693	1,2657	4,48	/
<b>2 6 0</b>	1,1711		1,2439	1,2403	4,94	/
<b>0 1 5</b>				1,2140	/	/
<b>a<sub>0</sub><sup>1,2</sup></b>	4,962	5,107	5,178	5,171(2)	3,24	9,86
<b>b<sub>0</sub><sup>1,2</sup></b>	7,968	8,414	8,515	8,479(2)	6,58	35,64
<b>c<sub>0</sub><sup>1,2</sup></b>	5,743	6,029	6,146	6,132(2)	3,47	11,97
<b>V<sub>0</sub><sup>1,2</sup></b>	227,11	259,07	270,98	268,9(1)	4,74	17,46
укупна средња вредност					<b>5,52</b>	<b>24,16</b>
средња вредност I из <sup>(1)</sup> -параметара					<b>5,22</b>	<b>21,88</b>
средња вредност II из <sup>(2)</sup> -параметара					<b>4,51</b>	<b>18,73</b>

Требало би напоменути да сви кристалографски параметри не дају процентуалне вредности које су исте тачности, а што може да се види и из табеле 3. Такође, присуство констатованог кварца у прилично великој количини (око 15%), а и других минерала, је

### *Појава церузита из рудног поља Рупља (ЈИ Србија)*

вероватно утицало да су неке d-вредности можда мало померене, а што самим тим можда утиче и на добијене процентуалне садржаје  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ .

Танчић (2003) је закључио да су за овај тип одређивања најпогоднији 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 да је најбоље користити средње вредности из ових прорачуна.

Попшто је мало вероватно да је  $\text{PbCO}_3$  замењен са  $\text{SrCO}_3$  у великим количинама, јер такве измене нису познате у литератури, онда је највероватније да је замењен са  $\text{CaCO}_3$ , и то у количини од око 5 mol. % (Табела 3).

Могуће је и да је  $\text{Pb}^{2+}$  јон замењен са неким другим јоном, као што је нпр.  $\text{Zn}^{2+}$ , а не треба занемарити ни  $\text{Ag}^+$  које је у повишеним концентрацијама, па би (слично као и код галенита) могло ући у структуру церузита.

Хемијске анализе које ће потврдити или оповргнути ове процене су у току, тако да ће бити накнадно објављене.

### **ЗАКЉУЧАК**

Рудномикроскопским и ренгенским методима испитивана је нова појава церузита из рудног поља Рупља на једном репрезентативном узорку из орудњене зоне, који представља сам контакт измењеног дацита и шкриљца (слика 1).

Рудномикроскопским испитивањима утврђено је да је заступљеност рудних (непровидних) минерала у испитиваном узорку око 5%. Према релативној заступљености констатовани су: неидентификовани минерал, тетраедрит (?), самородно сребро, малахит, азурит, рутил и пирит.

Нерудних (прозрачних до провидних) минерала има око 95% и доминирају церузит и кварц, док су остали неидентификовани минерали заступљени у незнатној мери.

У оквиру ренгенских испитивања индициран је ренгенски дифрактограм праха који је приказан на слици 2, са измереним вредностима међупљосних растојања ( $d_{\text{obs}}$ ) и идентификованим минералима.

Рендгенском квалитативном, семиквантитативном дифракционом анализом праха утврђено је да се у испитиваном узорку налазе: церузит (око 79%), кварц (око 15%), глине-лискуни (око 3%), тетраедрит? (око 3%) и сребро?. Присуство тетраедрита? и сребра? није у потпуности сигурно због мале заступљености и преклапања дифракционих максимума, али је у складу са рудномикроскопским испитивањима.

Квалитативни-семиквантитативни састави добијени помоћу рудномикроскопских и рендгенских метода су у врло доброј сагласности.

Из табела 1 и 2 може се видети да су d-вредности и димензије јединичне ћелије церузита из Рупља значајно мање од церузита који су испитали Martin и McCarthy (1993) и Томић (1999).

То указује да је највероватније дошло до изоморфног замењивања  $Pb^{2+}$  јона са мањим  $Ca^{2+}$  и/или  $Sr^{2+}$  јонима, односно до замене  $PbCO_3$  са  $CaCO_3$  и/или  $SrCO_3$ , и то у још већој мери него што је код церузита из Старог Трга који садржи 3,5 mol.%  $CaCO_3$  (Томић, 1999).

Да би се утврдило колико је  $PbCO_3$  замењено са  $CaCO_3$  и/или  $SrCO_3$  у церузиту из Рупља, коришћена је једначина за линеарну промену кристалографских параметара у односу на састав код ромбичних карбоната (Танчић, 2003), а резултати израчунатих вредности су приказани у табели 3.

Пошто је мало вероватно да је  $PbCO_3$  замењен са  $SrCO_3$  у великим количинама, јер такве измене нису познате у литератури, онда је највероватније да је замењен са  $CaCO_3$ , и то у количини од око 5 mol.%.

Могуће је и да је  $Pb^{2+}$  јон замењен са неким другим јоном, као што је нпр.  $Zn^{2+}$ , а не треба занемарити ни  $Ag^+$  које је у повишеним концентрацијама, па би (слично као и код галенита) могло ући у структуру церузита.

Очигледно се на овом локалитету ради о оксидационој зони распадања, у којој су на рачун примарних сулфида и осталих минерала, настали церузит, малахит, азурит, минерали глина, лимонит, и други секундарни минерали.

Аутори се овом приликом захваљују Проф. Др. Стевану Ђурићу, који је снимио рендгенски дифрактограм праха.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Dana, E. S., 1955: A textbook of mineralogy, IV edition, New York.
3. Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J., 1962: Rock-forming minerals, Vol. 5: Non-silicates, London.
4. Чикић, М. и Новаковић, Р., 1983: Извештај о основним геолошким истраживањима церузитних руда олова у подручју Тисовик-Крушница за 1981 год., ФСД Геозавод-Институт за испитивање минералних сировина, 1-21, Београд.
5. Keller, L., Rask, J. and Buseck, P., 1989: Aragonite, JCPDS 41-1475, Arizona State Univ., Tempe, AZ, USA, ICDD Grant-In-Aid.
6. Martin, K. and McCarthy, G., 1993: Cerussite, JCPDS 47-1734, North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-In-Aid.
7. Павловић, С., 1938: Проучавање церузитског рудишта Тисовик, близу Ваљева, Весник Геол. Инст. Краљевине Југославије VII, 313-332, Београд.
8. Reeder, R. J., 1983: Carbonates: Mineralogy and chemistry, Reviews in Mineralogy, Vol. 11, Blacksburg.
9. Симић, М., Пандуров, М., и Стојановић, Р. 2003: Извештај о геолошком истраживању злата и обојених метала у орудњеној зони Предејане-Рупље, ФСД Геоинститута, Београд.
10. Србљановић, П., 1989: Поглед на металогенију церузитских орудњења Ждрело-Љубовија, западна Србија, Радови Геоинститута 23, 227-230, Београд.
11. Стевановић, С., 1922: Прилози за минералогију Србије: Тарновицит из Постења; Церузит из Постења, Марићевог потока на Јагодњи и из Љуте Стране на Авали; Цемсонит из Пречице-Љута Страна на Авали; Борнит и енаргит са бакарног рудишта у Бору, Геол. анализи Балк. пол. VII, 1, 85-96, Београд.

12. Swanson, H. E. and Fuyat, R. K., 1954: Strontianite, JCPDS 05-0418, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 56.
13. Танчић П., 2003: Одређивање састава чврстих растворова ромбичних карбоната помоћу кристалографских параметара, Део I: Теорија, могућности и математички прорачуни за систем  $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3$ , Весник, (у штампи).
14. Томић, З., 1999: Студија II: Карбонати лежишта Стари Трг-Трепча, ФСД Министарства за рударство и енергетику Републике Србије, Београд.
15. Урошевић, С., 1892: Калцит из Кучајне, гипс из Мајданпека, аугит из Оснића и церусит из Јагодње. Кристалографска проматрања, Геол. анализи Балк. пол. V, 210, Београд.
16. Урошевић, С., 1897: Арсенопирит и церусит из Љуте Стране код Рипња и миметезит са космаја, Записници СГД, Збор XLVI, Београд.

## CERUSSITE OCCURRENCE FROM RUPLJE ORE FIELD (SE SERBIA)

Pavle TANČIĆ<sup>1</sup>, Željko SOFRONIJEVIĆ<sup>1</sup>, Milosav SIMIĆ<sup>1</sup>

**Key words:**

Ruplje, ore-microscopic investigations, X-ray investigations, indexed powder diffraction pattern, qualitative-semiquantitative compositions, cerussite, quartz, clays-micas, tetrahedrite (?), native silver, malachite, azurite, rutile, pyrite, unit cell dimensions, cerussite chemical composition determined with crystallographical parameters.

**Abstract:** It was investigated a new cerussite occurrence from Ruplje with the ore-microscopic and X-ray methods.

In the investigated sample there were established dominate presence of the cerussite and quartz and very little clays-micas, and also altogether about 5% of the ore minerals at which belongs unidentified mineral, tetrahedrite (?), native silver, malachite, azurite, rutile and pyrite.

Qualitative-semiquantitative compositions obtained through the ore-microscopic and X-ray methods are in very good agreement.

Investigated cerussite has smaller unit cell dimensions regard to the literature datas, which indicate that part of the PbCO<sub>3</sub> is most probably exchanged either with about 5 mol.% CaCO<sub>3</sub>, or some other element which has smaller ionic radius than Pb<sup>2+</sup>.

<sup>1</sup> Pavle Tančić, Željko Sofronijević, Milosav Simić, "Geoinstitut", Rovinjska 12, 11000 Beograd, e-mail: geoins@beotel.yu.

## **INTRODUCTION AND GEOLOGIC STRUCTURE OF THE LOCALITY**

Cerussite minerals and occurrences in Serbia was investigated only by a few authors, and they are: Urošević (1892 and 1897), Stevanović (1922), Pavlović (1938), Čikin and Novaković (1983), Sibljanović (1989) and Tomić (1999).

Only Tomić (1999) represented crystallographical data for cerussite.

By our knowledge, until now it wasn't established cerussite's presence at Ruplje and environment, so this could be a first discovery from this locality.

Ruplje ore field is located in southeast Serbia and it is far about 6 km east from Predejane. It is located in constitution of the Čemernik Mt., overtaking it's north brows which average altitude are from 900 to 1000 m. It's terrains are mostly afforested and capped with the eluvial-deluvial material, except creeks and several road slashes.

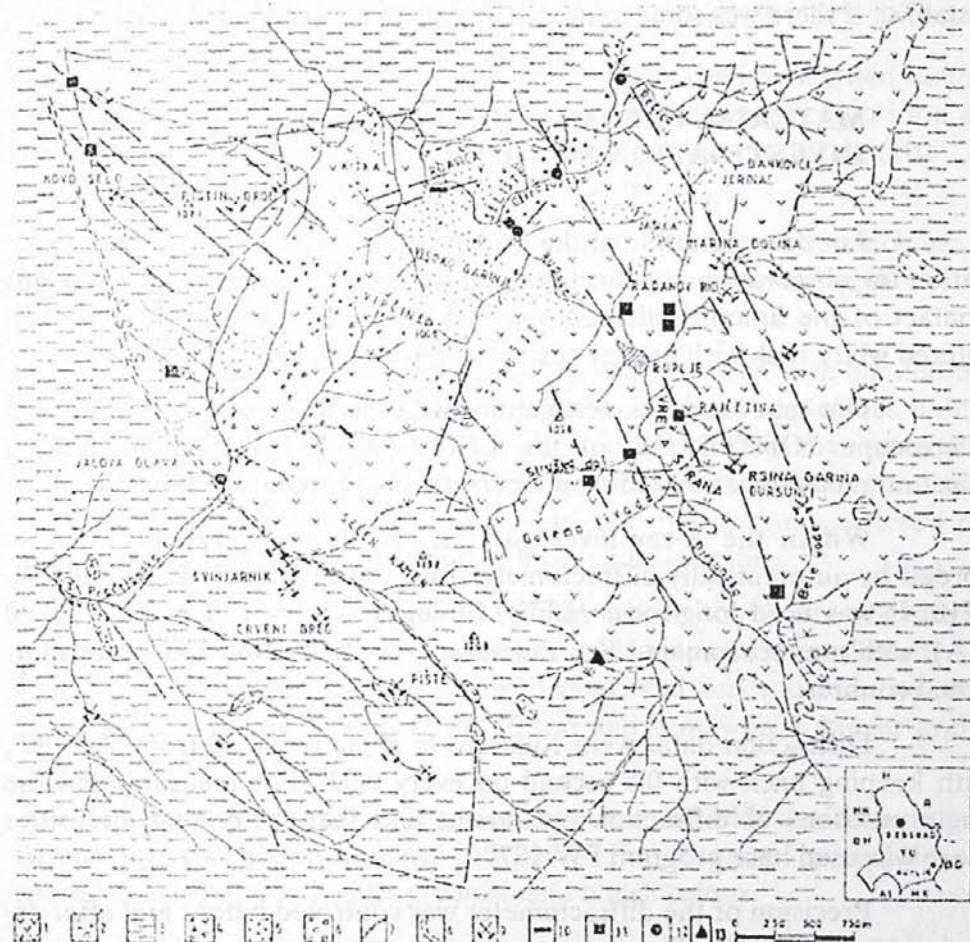
At geological aspect, ore field region is built from schists of the Vlasina Complex and Tertiary igneous rocks (Fig. 1). Depending of the individual mineral content, there are: muscovite, muscovite-chlorite, chlorite-muscovite, quartz-sericite, and sericite schists and gneisses. Most represented igneous rocks are dacites and their pyroclastites, and less there are andesites as lenticular bodies in schists (Simić et al., 2003).

Explorations of the Pb-Zn ores and their exploitation were intensively practised at the end of XIX and beginning of the XX Century by Đorđe Vajfert Share Corporation, although mining activity at this locality exists in the Middle Age, and evidences are numerous remainings of the mining workings and dumps. With explorations which are performed after the II World War there were obtained data about disposition of the ore occurrences Pb, Zn and Cu, and within them there were established considerable contents of the Ag and Au.

With the most recent explorations of the south part of the dacite stock (Simić et al., 2003) it was established ore occurrence of lead and zinc with high contents of silver and gold, which is located at contact of the

*Cerussite occurrence from Ruplje ore field (SE Serbia)*

dacite and schists, and belongs to the Goleme Livade locality. Mineralization is located in dacites, and also in schists, which are intensively comprehended with silicification, carbonatization, limonitization and manganization. Proportion of the ore zone is about 5 m, and spreadnes is NW-SE to WNW-ESE. Also there was established very high quantity of the silver alloy.



**Figure 1:** Geological sketch map of the Ruplje ore field.

Legend: 1. Dacites, 2. Andesites, 3. Schists, 4. Volcanic breccia, 5. Hydrothermal alterations, 6. Pyritization, 7. Faults, 8. Fault zone, 9. Old mine workings for Pb-Zn mineralizations, 10. Old dumps, 11. Pb-Zn occurrences, 12. Cu occurrences, 13. Cerussite occurrence.

In this paper we will represent the ore-microscopic and X-ray investigation results which were accomplished at one representative sample from the ore mineralization zone, and which represents contact of the modified dacite and schist.

Obtained crystallographic datas for cerussite will be compared with the known literature datas, and also through this datas we will try to establish if there was some ionic exchanges, and eventually of what type.

#### **MATERIAL PREPARATION AND APPLIED INVESTIGATION METHODS**

For determination of the ore minerals it was made one ore preparation for observation at reflected light, from the sample which represents contact of the limonitized rock umber-red colour with fibril texture, and altered white rock with breccia texture and with interspersed malachite.

Ore-microscopic investigations were performed by reflected light microscope "ORTOLUX" of the LEITZ WETZLAR company, with maximum magnification 1250x, in imersion environment (cedar's oil).

Within the X-ray investigations, sample was powdered and recorded by automatically diffractometer for powder PHILIPS, model PW-1710. It was used long-focus (LFF), Cu-anode ( $U = 40$  kV and  $I = 30$  mA), with monochromated  $K\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 1,54060\text{\AA}$ ) and Xe proportional counter.

Diffraction datas were collected in angle range  $2\theta$  from  $5^\circ$  to  $80^\circ$ , with keeping back with 0,5 second on every  $0,02^\circ$ . For measurement the angle positions of diffraction maximums and their belonging intensities there was used base program PW-1877.

Precision of the diffractometer was controled before and after experiment with metallic Si powder.

Identification of the present mineral phases was done with comparison interplanar spacings ( $d$ ) and relative intensities ( $I$ ) with literature datas, that is corresponding card from JCPDS-ASTM database.

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

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### **Ore-microscopic investigations**

Quantity of the ore (opaque) minerals in the investigated sample is about 5%, and there was established following mineral composition according to their relative quantity: unidentified mineral, tetrahedrite (?), native silver, malachite, azurite, rutile and pyrite.

From non-ore (translucent to transparent) minerals, which are of quantity of about 95%, dominate are: cerussite and quartz, while rest of them, unidentified minerals, are of minor quantity.

In the part of the sample which is characterized with banded texture, cerussite is dominate, and it is in collomorphous aggregates builted from radially needles and anomaly grains. In the collomorphous aggregates spaces between needles are filled with limonite. With the fibrous and spindle limonite aggregates there were overtaken quartz grains, altered primary minerals, and sporadic, hypidiomorphic rutile grains.

In the second part of the sample, which is with breccia texture; with semi-roundness clasts of the quartz grains, appears tetrahedrite (?), which is considerable altered, and with preserved xenomorphic relicts of it's smaller grains, with size up to 10 µm and somewhere, bigger grains, with size up to 0,05 mm.

Relict tetrahedrite (?) grains are cemented with significantly fragile and soft transparent mineral in which is fine dispersed malachite, and sporadic, azurite, which gives greenish and bluish colour.

In the quartz grains there are inclusions of the rutile hypidiomorphic grains, size from 3-30 µm.

In one cavity it was established one relict pyrite grain, with size of about 0,2 mm, which is overtaken by limonite.

Native silver is characterized with very high intensity and high extensity appearance in the form of the xenomorphic grains, with size from 1-40 µm, which are commonly intimate intergrowthed with grains of the unidentified mineral, or they are free, at places in which they are altered.

Unidentified mineral appears as irregular semi-rounded grains, with size of about 0,05 mm, and which are relicts.

### X-ray investigations

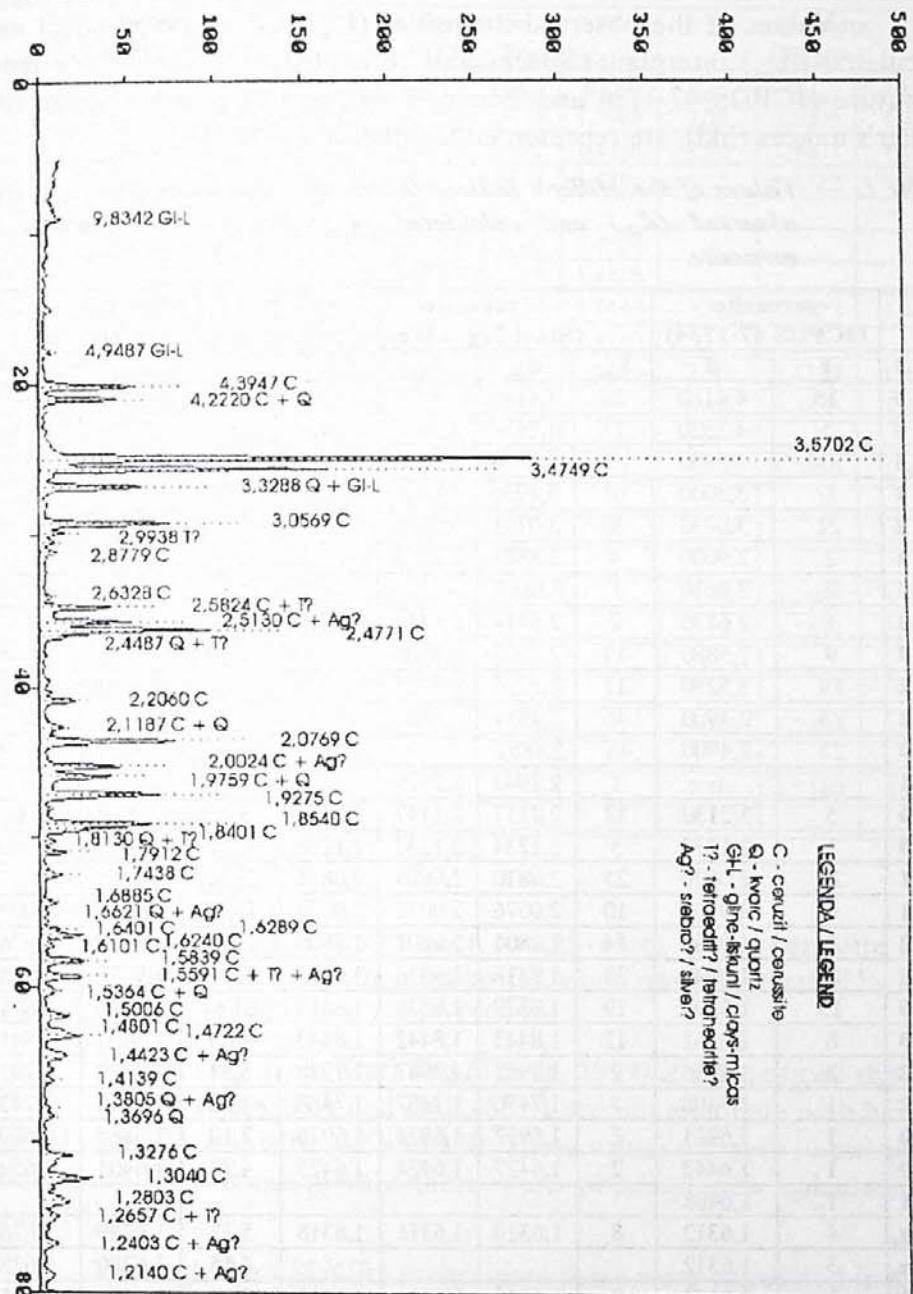
Within X-ray investigations there was indiced X-ray powder diffraction pattern of the investigated sample in the angle range  $2\theta$  from  $5^\circ$  to  $80^\circ$  which is represented at Figure 2, with observed values of the interplanar spacings ( $d_{obs}$ ) and identified following minerals:

- C – cerussite,
- Q – quartz,
- Gl-L – clayc-micas,
- T? – tetrahedrite?, and
- Ag? – silver?.

With the X-ray qualitative, semiquantitative powder diffraction analysis there were determined that in the sample there are following mineral kinds according to their quantity: cerussite (about 79%), quartz (about 15%), clays-micas (about 3%), tetrahedrite? (about 3%) and silver?. Presence of the tetrahedrite? and silver? is not completely certain because of theirs less quantity and overlap of the diffraction maximums, but it is in concordance with the ore-microscopic investigations.

Also, quality and quantity of the identified minerals coincide with obtained through the ore-microscopic investigations.

*Cerussite occurrence from Rupnje ore field (SE Serbia)*



*Figure 2: Indiced X-ray powder diffraction pattern of the investigated sample.*

Values of the observed intensities ( $I_{obs}$ ) and observed ( $d_{obs}$ ) and calculated ( $d_{calc}$ ) interplanar spacings of cerussite, with responsible from literature (JCPDS 47-1734 and Tomić, 1999), and also with responsible Miller's indices ( $hkl$ ), are represented together at Table 1.

**Table 1:** Values of the Miller's indices ( $hkl$ ), observed intensities ( $I_{obs}$ ) and observed ( $d_{obs}$ ) and calculated ( $d_{calc}$ ) interplanar spacings of cerussite.

<b>h k l</b>	cerussite (JCPDS 47-1734)		cerussite (Star Trg - Trepča)				cerussite (Rupnje)		
	<b>I</b>	<b>d</b>	$I_{obs}$	$d_{obs}$	$d_{calc}$	$d_{calc}^*$	$I_{obs}$	$d_{obs}$	$d_{calc}$
<b>1 1 0</b>	15	4,4180	28	4,4197	4,4234	4,4238	16,96	4,3947	4,4150
<b>0 2 0</b>	5	4,2520	17	4,2452	4,2475	4,2477	13,10	4,2220	4,2397
<b>1 1 1</b>	100	3,5900	100	3,5878	3,5893	3,5896	100,00	3,5702	3,5829
<b>0 2 1</b>	37	3,5000	61	3,4930	3,4934	3,4936	53,73	3,4749	3,4872
<b>0 0 2</b>	21	3,0730	30	3,0701	3,0708	3,0710	23,01	3,0569	3,0658
<b>1 2 1</b>	2	2,9000	4	2,8887	2,8965				
<b>0 1 2</b>	2	2,8910	4	2,8887*		2,8881	2,23	2,8779	2,8831
<b>1 0 2</b>	1	2,6430	2	2,6414	2,6417	2,6419	2,10	2,6328	2,6372
<b>2 0 0</b>	9	2,5880	13	2,5903	2,5906	2,5909	13,77	2,5824	2,5857
<b>1 1 2</b>	19	2,5230	17	2,5226	2,5225	2,5227	16,96	2,5130	2,5182
<b>0 2 2</b>	23	2,4900	46	2,4851	2,4885				
<b>1 3 0</b>	23	2,4900	46*	2,4851*		2,4849	28,51	2,4771	2,4802
<b>2 1 1</b>			1	2,2943	2,2979				
<b>2 2 0</b>	5	2,2130	12	2,2117	2,2117	2,2119	5,75	2,2060	2,2075
<b>0 4 0</b>	1	2,1270	5	2,1234	2,1237	2,1238	3,11	2,1187	2,1198
<b>2 2 1</b>	21	2,0820	25	2,0810	2,0809	2,0811	23,88	2,0769	2,0770
<b>0 4 1</b>	6	2,0100	10	2,0076	2,0071	2,0072	15,14	2,0023	2,0035
<b>2 0 2</b>	7	1,9803	14	1,9804	1,9801	1,9803	11,83	1,9759	1,9765
<b>1 3 2</b>	15	1,9340	21	1,9318	1,9316	1,9317	22,15	1,9275	1,9282
<b>1 1 3</b>	15	1,8590	19	1,8579	1,8579	1,8580	23,44	1,8540	1,8547
<b>0 2 3</b>	8	1,8461	12	1,8441	1,8442	1,8443	8,65	1,8401	1,8411
<b>2 2 2</b>	3	1,7956	2	1,7955	1,7947	1,7948	5,54	1,7912	1,7914
<b>0 4 2</b>	1	1,7498	3	1,7470	1,7467	1,7468	4,52	1,7438	1,7436
<b>3 1 0</b>	1	1,6921	2	1,6927	1,6924	1,6926	2,10	1,6885	1,6892
<b>2 4 0</b>	1	1,6442	2	1,6427	1,6424	1,6425	4,72	1,6401	1,6393
<b>0 5 1</b>	1	1,6408							
<b>3 1 1α<sub>1</sub></b>	4	1,6312	8	1,6319	1,6316	1,6318	5,33	1,6289	1,6286
<b>3 1 1α<sub>2</sub></b>	3	1,6312					4,15	1,6280	1,6286
<b>1 5 0</b>	1	1,6172	2	1,6145	1,6144	1,6145	2,10	1,6101	1,6114
<b>2 4 1</b>	4	1,5883	10	1,5867	1,5866	1,5868	7,37	1,5839	1,5837
<b>1 5 1</b>	3	1,5633	11	1,5614	1,5614	1,5614	7,37	1,5591	1,5585
<b>0 0 4</b>	1	1,5366	2	1,5354	1,5354	1,5355	2,10	1,5364R	1,5329

*Cerussite occurrence from Ruplje ore field (SE Serbia)*

<b>h k l</b>	cerussite (JCPDS 47-1734)		cerussite (Stari Trg - Trepča)				cerussite (Ruplje)		
	<b>I</b>	<b>d</b>	<b>I<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>calc</sub></b>	<b>d<sub>calc</sub>*</b>	<b>I<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>d<sub>calc</sub></b>
<b>2 2 3</b>	3	1,5032	5	1,5024	1,5024	1,5025	3,28	1,5006	1,4997
<b>3 1 2</b>	2	1,4819	2	1,4826	1,4822	1,4824	2,96	1,4801	1,4795
<b>3 3 0</b>	4	1,4754	8	1,4745	1,4744	1,4746	6,65	1,4722	1,4717
<b>0 4 3</b>	4	1,4751							
<b>1 1 4</b>	2	1,4515	2	1,4508	1,4505	1,4506			
<b>2 4 2</b>	3	1,4496	3	1,4481	1,4483	1,4484			
<b>0 2 4</b>	2	1,4455	3	1,4441	1,4439	1,4440	3,11	1,4423	1,4416
<b>1 5 2</b>	1	1,4307	2	1,4289	1,4290	1,4290			
<b>0 6 0</b>	1	1,4186	4	1,4161	1,4158	1,4159	2,10	1,4139	1,4132
<b>3 3 2</b>	2	1,3296					4,15	1,3276	1,3267
<b>2 0 4</b>	1	1,3214							
<b>1 3 4</b>	3	1,3071					6,89	1,3040	1,3039
<b>3 1 3</b>	4	1,3044							
<b>4 0 0</b>	1	1,2951							
<b>0 6 2</b>	2	1,2885							
<b>2 4 3</b>	2	1,2823				3,79	1,2803	1,2788	
<b>1 5 3</b>	1	1,2693				2,10	1,2657	1,2654	
<b>2 2 4</b>	<1	1,2620							
<b>0 4 4</b>	1	1,2459							
<b>2 6 0</b>	1	1,2439				2,10	1,2403	1,2401	
<b>4 2 0</b>	1	1,2385							
<b>0 1 5</b>						2,10	1,2140	1,2137	
<b>4 2 1</b>	1	1,2146							

R - rejected from the calculation,

\* - this paper.

From Table 1 it can be seen that d-values of the cerussite from Ruplje are considerable less than cerussites which was investigated by Martin and McCarthy (1993) and Tomić (1999).

At cerussite from Stari Trg (Tomić, 1999) it was noticed that observed d-values  $d=2,8887\text{ \AA}$  and  $d=2,4851\text{ \AA}$  are not adequate with hkl values 121 and 022, but with 012 and 130. These values (\*) were in our paper modified, and consequently there were obtained new calculated d-values ( $d_{\text{calc}}^*$ ).

Through the LSUCRI programme there were calculated in space group Pmcn (with 38 reflections) unit cell dimensions of cerussite from Ruplje, and also new (\*) from Stari Trg, which were represented together with the literature datas (JCPDS 47-1734 and Tomić, 1999), at Table 2.

Table 2: Calculated unit cell dimensions of cerussite.

	cerussite (JCPDS 47-1734)	cerussite (Stari Trg)	cerussite (Stari Trg)*	cerussite (Ruplje)
$a_0$	5,178	5,1812(9)	5,1818(3)	5,171(2)
$b_0$	8,515	8,4950(13)	8,4953(5)	8,479(2)
$c_0$	6,146	6,1416(10)	6,1420(4)	6,132(2)
$V_0$	270,98	270,31(6)	270,38(2)	268,9(1)

- this paper.

Literature datas (Dana, 1955; Deer et al., 1962; Reeder, 1983; etc.), indicate that occurrence of the cerussite is pretty rare in the nature, and it is usually of the composition which is near to the pure  $PbCO_3$ .

Nevertheless, from Table 2 it can be seen that unit cell dimensions of cerussite from Ruplje are considerable smaller than that from the literature datas. That indicates that there most probably came to the isomorphous exchanging of the  $Pb^{2+}$  ions with smaller  $Ca^{2+}$  and/or  $Sr^{2+}$  ions, respectively exchanging  $PbCO_3$  with  $CaCO_3$  and/or  $SrCO_3$ .

Exchanging of the  $Pb^{2+}$  ion with some other ions (e.g. with  $Zn^{2+}$ ), is also possible and known.

Cerussite from Stari Trg (Tomić, 1999) contains 3,5 mol.%  $CaCO_3$ , and since cerussite from Ruplje has even smaller unit cell dimensions, that indicates that there is bigger exchanging of  $PbCO_3$ .

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  $CaCO_3$ - $PbCO_3$  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.

*Cerussite occurrence from Ruplje ore field (SE Serbia)*

Chang and Brice (1972) used exceeded datas for unit cell dimensions by Swanson and Fuyat (1953), and which are published at Reeder (1983, Table 1a, p. 146).

Because of that, their diagrams for the determination of the  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{SrCO}_3$  content in  $\text{PbCO}_3$  couldn't be used, and in order to establish of what quantity  $\text{PbCO}_3$  exchanged with  $\text{CaCO}_3$  and/or  $\text{SrCO}_3$  in cerussite from Ruplje, it was used following equation which could apply for linear variation of the crystallographic parameters regard to the composition at orthorhombic carbonates (Tančić, 2003):

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

where are:

$x_A$  – content of the aragonite / strontianite phase,

$C_A$  – value of the adequate crystallographic parameter of the aragonite / strontianite phase,

$C_B$  – value of the adequate crystallographic parameter of the cerussite phase, and

$C_{AB}$  – value of the adequate crystallographic parameter of the solid solution of the cerussite from Ruplje.

With such calculations there were obtained  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{SrCO}_3$  contents (in mol.%) of cerussite which are, together with the literature datas of the crystallographic parameters of aragonite (JCPDS 41-1475), strontianite (JCPDS 05-0418), and cerussite (JCPDS 47-1734), represented at Table 3.

*Table 3: Calculated contents of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{SrCO}_3$  (in mol.%) of cerussite from Ruplje.*

<b>h k l</b>	<b>aragonite</b>	<b>strontianite</b>	<b>cerussite</b>	<b>cerussite (Ruplje)</b>		
	<b>d</b>	<b>d</b>	<b>d</b>	<b><math>d_{obs}</math></b>	<b><math>\text{CaCO}_3</math> (%)</b>	<b><math>\text{SrCO}_3</math> (%)</b>
<b>1 1 0</b>	4,2120	4,3670	4,4180	4,3947	11,31	45,69
<b>0 2 0</b>	3,9840	4,2070	4,2520	4,2220	11,19	66,67
<b>1 1 1</b>	3,3970	3,5350	3,5900	3,5702	10,26	36,00
<b>0 2 1</b>	3,2740	3,4500	3,5000	3,4749	11,11	50,20
<b>0 0 2</b>	2,8720	3,0140	3,0730	3,0569	8,01	27,29
<b>0 1 2</b>	2,7020	2,8380	2,8910	2,8779	6,93	24,72
<b>1 0 2</b>		2,5960	2,6430	2,6328	/	21,70
<b>2 0 0</b>	2,4810	2,5540	2,5880	2,5824	5,23	16,47

Tančić P., Sofronijević Ž., Simić M.

<b>h k l</b>	<b>aragonite</b>	<b>strontianite</b>	<b>cerussite</b>	<b>cerussite (Ruplje)</b>		
	<b>d</b>	<b>d</b>	<b>d</b>	<b>d<sub>obs</sub></b>	<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	<b>SrCO<sub>3</sub> (%)</b>
<b>1 1 2</b>	2,3730	2,4810	2,5230	2,5130	6,67	23,81
<b>1 3 0<sup>1</sup></b>	2,3420	2,4580	2,4900	2,4771	8,72	40,31
<b>2 2 0<sup>1</sup></b>	2,1080	2,1831	2,2130	2,2060	6,67	23,41
<b>0 4 0</b>		2,1035	2,1270	2,1187	/	35,32
<b>2 2 1<sup>1</sup></b>	1,9774	2,0526	2,0820	2,0769	4,88	17,35
<b>0 4 1<sup>1</sup></b>	1,8821	1,9860	2,0100	2,0023	5,94	31,67
<b>2 0 2<sup>1</sup></b>	1,8775	1,9489	1,9803	1,9759	4,28	14,01
<b>1 3 2<sup>1</sup></b>	1,8149	1,9053	1,9340	1,9275	5,46	22,65
<b>1 1 3</b>	1,7430	1,8253	1,8590	1,8540	4,31	14,84
<b>0 2 3</b>	1,7257	1,8134	1,8461	1,8401	4,98	18,35
<b>2 2 2<sup>1</sup></b>	1,6984	1,7685	1,7956	1,7912	4,53	16,24
<b>0 4 2</b>	1,6369	1,7253	1,7498	1,7438	5,31	24,49
<b>3 1 0</b>	1,6198	1,6684	1,6921	1,6885	4,98	15,19
<b>2 4 0</b>		1,6236	1,6442	1,6401	/	19,90
<b>3 1 1</b>	1,5588	1,6080	1,6312	1,6289	3,18	9,91
<b>1 5 0</b>		1,5981	1,6172	1,6101	/	37,17
<b>2 4 1<sup>1</sup></b>	1,4993	1,5676	1,5883	1,5839	4,94	21,26
<b>1 5 1<sup>1</sup></b>	1,4672	1,5447	1,5633	1,5591	4,37	22,58
<b>0 0 4</b>	1,4360	1,5072	1,5366	1,5364R	0,20	0,68
<b>2 2 3</b>	1,4167	1,4782	1,5032	1,5006	3,01	10,40
<b>3 1 2</b>	1,4107	1,4596	1,4819	1,4801	2,53	8,07
<b>3 3 0</b>	1,4040	1,4551	1,4754	1,4722	4,48	15,76
<b>0 2 4</b>	1,3507		1,4455	1,4423	3,38	/
<b>0 6 0</b>	1,3290	1,4024	1,4186	1,4139	5,25	29,01
<b>3 3 2</b>	1,2615	1,3103	1,3296	1,3276	2,94	10,36
<b>1 3 4</b>	1,2245		1,3071	1,3040	3,75	/
<b>2 4 3</b>	1,2059		1,2823	1,2803	2,62	/
<b>1 5 3</b>	1,1890		1,2693	1,2657	4,48	/
<b>2 6 0</b>	1,1711		1,2439	1,2403	4,94	/
<b>0 1 5</b>				1,2140	/	/
<b>a<sub>0</sub><sup>1,2</sup></b>	4,962	5,107	5,178	5,171(2)	3,24	9,86
<b>b<sub>0</sub><sup>1,2</sup></b>	7,968	8,414	8,515	8,479(2)	6,58	35,64
<b>c<sub>0</sub><sup>1,2</sup></b>	5,743	6,029	6,146	6,132(2)	3,47	11,97
<b>V<sub>0</sub><sup>1,2</sup></b>	227,11	259,07	270,98	268,9(1)	4,74	17,46
<b>total average value</b>					<b>5,52</b>	<b>24,16</b>
<b>average value I from (<sup>1</sup>)-parameters</b>					<b>5,22</b>	<b>21,88</b>
<b>average value II from (<sup>2</sup>)-parameters</b>					<b>4,51</b>	<b>18,73</b>

### *Cerussite occurrence from Ruplje ore field (SE Serbia)*

It should be mentioned that all crystallographic parameters don't give percent values which are of the same precision, and what can be seen from Table 3. Also, presence of the established quartz in pretty high content (about 15%), and also other minerals, probably affected that some d-values are maybe little shifted, and because of that obtained percentual content of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{SrCO}_3$ , are maybe something different.

Tančić (2003) concluded that for this kind of determination there are most useful 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.

Since it is small possibility that  $\text{PbCO}_3$  exchanged with  $\text{SrCO}_3$  in large quantities, because such exchangings are unknown in the literature datas, than most probably it is exchanged with  $\text{CaCO}_3$ , and in quantity of about 5 mol.% (Table 3).

It is also possible that  $\text{Pb}^{2+}$  ion was exchanged with some other ion, as e.g.  $\text{Zn}^{2+}$ , and also we shouldn't neglect neither  $\text{Ag}^+$  which is in heighten concentrations, and it could (similar as at galenite) enter into the cerussite structure.

Chemical analysis which will approve or disprove this evaluations are in progress, and they will be afterwards published.

## **CONCLUSION**

It was investigated with the ore-microscopic and X-ray methods new cerussite occurrence from Ruplje ore field at one representative sample from the ore-mineralization zone, which represents contact of the altered dacite and schist (Figure 1).

With the ore-microscopic investigations it was established that quantity of the ore (opaque) minerals in the investigated sample is about 5%. According to their relative quantity there were determinated: unidentified mineral, tetrahedrite (?), native silver, malachite, azurite, rutile and pyrite.

Quantity of the non-ore (translucent to transparent) minerals is about 95% and here dominate cerussite and quartz, while remaining unidentified minerals are minorly represented.

Within X-ray investigations there were indexed X-ray powder diffraction pattern which is represented at Figure 2, with the observed values of interplanar spacings ( $d_{obs}$ ) and identified minerals.

With the X-ray qualitative, semiquantitative powder diffraction analysis there were determined that in the sample there are: cerussite (about 79%), quartz (about 15%), clays-micas (about 3%), tetrahedrite? (about 3%) and silver?. Presence of the tetrahedrite? and silver? is not completely certain because of theirs less quantity and overlap of the diffraction maximums, but it is in concordance with the ore-microscopic investigations.

Qualitative-semiquantitative compositions obtained through the ore-microscopic and X-ray methods are in very good agreement.

From Tables 1 and 2 it can be seen that d-values and unit cell dimensions of the cerussite from Ruplje are considerable less than cerussites which was investigated by Martin and McCarthy (1993) and Tomić (1999).

That indicates that most probably there were isomorphous exchanging of the  $Pb^{2+}$  ions with smaller  $Ca^{2+}$  and/or  $Sr^{2+}$  ions, respectively exchanging  $PbCO_3$  with  $CaCO_3$  and/or  $SrCO_3$ , and in more quantity than cerussite from Stari Trg which contain 3,5 mol.%  $CaCO_3$  (Tomić, 1999).

In order to establish of what quantity  $PbCO_3$  was exchanged with  $CaCO_3$  and/or  $SrCO_3$  in the cerussite from Ruplje, it was used equation for linear variation of the crystallographic parameters by composition in orthorhombic carbonates (Tančić, 2003), and results of the calculated values are represented at Table 3.

Since it is small possibility that  $PbCO_3$  exchanged with  $SrCO_3$  in large quantities, because such exchangings are unknown in the literature datas, than most probably it is exchanged with  $CaCO_3$ , and in quantity of about 5 mol.%.

It is also possible that  $Pb^{2+}$  ion was exchanged with some other ion, as e.g.  $Zn^{2+}$ , and also we shouldn't neglect neither  $Ag^+$  which is in

heighten concentrations, and it could (similar as at galenite) enter into the cerussite structure.

It is obvious that on this locality it is about oxidation weathering zone, because instead of the primary sulphides and other minerals, arised cerussite, malachite, azurite, clay minerals, limonite, and other secondary minerals.

Authors are grateful to Prof. Dr. Stevan Đurić, who recorded powder diffraction pattern.

## REFERENCES

1. 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.
2. Dana, E. S., 1955: A textbook of mineralogy, IV edition, New York.
3. Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J., 1962: Rock-forming minerals, Vol. 5: Non-silicates, London.
4. Čikin, M. i Novaković, R., 1983: Izveštaj o osnovnim geološkim istraživanjima ceruzitnih ruda olova u području Tisovik-Krušnica za 1981 god., FSD Geozavod-Institut za ispitivanje mineralnih sirovina, 1-21, Beograd. (in Serbian)
5. Keller, L., Rask, J. and Buseck, P., 1989: Aragonite, JCPDS 41-1475, Arizona State Univ., Tempe, AZ, USA, ICDD Grant-In-Aid.
6. Martin, K. and McCarthy, G., 1993: Cerussite, JCPDS 47-1734, North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-In-Aid.
7. Pavlović, S., 1938: Proučavanje ceruzitskog rudišta Tisovik, blizu Valjeva, *Vesnik Geol. Inst. Kraljevine Jugoslavije VII*, 313-332, Beograd. (in Serbian)
8. Reeder, R. J., 1983: Carbonates: Mineralogy and chemistry, *Reviews in Mineralogy*, Vol. 11, Blacksburg.
9. Simić, M., Pandurov, M., i Stojanović, R. 2003: Izveštaj o geološkom istraživanju zlata i obojenih metala u orudnjenoj zoni Predejane-Ruplje, FSD Geoinstituta, Beograd. (in Serbian)

10. Srbiljanović, P., 1989: Pogled na metalogeniju ceruzitskih orudnjenja Ždrelo-Ljubovija, zapadna Srbija, Radovi Geoinstituta 23, 227-230, Beograd. (in Serbian)
11. Stevanović, S., 1922: Prilozi za mineralogiju Srbije: Tarnovicit iz Postenja; Ceruzit iz Postenja, Marićevog potoka na Jagodnji i iz Ljute Strane na Avali; Džemsonit iz Prečice-Ljuta Strana na Avali; Bornit i enargit sa bakarnog rudišta u Boru, Geol. anali Balk. pol. VII, 1, 85-96, Beograd. (in Serbian)
12. Swanson, H. E. and Fuyat, R. K., 1954: Strontianite, JCPDS 05-0418, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 56.
13. Tančić P., 2003: Determination of the composition of the orthorhombic carbonate solid solutions with crystallographic parameters, Part I: Theory, possibilities and mathematical calculations for  $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3$ , Vesnik, (in press).
14. Tomić, Z., 1999: Studija II: Karbonati ležišta Stari Trg-Trepča, FSD Ministarstva za rудarstvo i energetiku Republike Srbije, Beograd. (in Serbian)
15. Urošević, S., 1892: Kalcit iz Kučajne, gips iz Majdanpeka, augit iz Osnića i cerusit iz Jagodnje. Kristalografska promatranja, Geol. anali Balk. pol. V, 210, Beograd. (in Serbian)
16. Urošević, S., 1897: Arsenopirit i cerusit iz Ljute Strane kod Ripnja i mitemezit sa kosmaja, Zapisnici SGD, Zbor XLVI, Beograd. (in Serbian)