

Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, c. 20, 67-78, Ağustos 1977

Bulletin of the Geological Society of Turkey, v. 20, 67-78, August 1977

K o b e l i t v e G u s t a v i t M i n e r a l l e r i n i n

E l e k t r o n M i k r o p r o b A n a l i z l e r i

Electron Microprobe Analysis of Kobellite and Gustavite

EŞREF AYDIN *Maden Tetkik Arama Enstitüsü, Ankara*

ÖZ: Avustralya'nın Tasmaniya-Zeehan, Queen Hill mineralizasyon bölgesinden alınan karot örneklerinden hazırlanan parlak kesitlerin mikroproba analizleri sonucunda değişik oranlarda Sb ve Ag içeren iki ayrı Pb,Ri sulfotuz minerali saptanmıştır

Gustavit: $Pb_3Bi_2Ag_2Sb S_{13}$

Kobelit: $Pb_9Bi_8Ag Sb_2S_{24}$

Mikrosertlik, yansıtma ve birefleksiyonları birbirine çok yakın olan bu iki mineralin optik özelliklerinde karakteristik denilebilecek bir farklılık yoktur. 589 mm de, hava ortamında yansıtma ölçümleri gustavit için % 41,5-46,0 kobelit için ise %42,5-45,0 olarak saptanmıştır. Bu iki mineral birbiriyle devamlı iç içe büyüme gösterip; genellikle pirit, stanit, galenit ve bizmutin gibi maden mineralleriyle, birlikte bulunurlar. Dokularının incelenmesinden bu minerallerin beraber büyüme-lerinin katı ayrılımla yakından ilgili olduğu gözlenmiştir. En son kristalize olan fazlar oluşları nedeniyle bu minerallerde daha önce oluşan mineralleri ornattıklarına ait belirtiler izlenmiştir.

ABSTRACT: This work is concerned with the quantitative electron microprobe analysis of Pb-Bi sulfosalts, their identification and relation to other sulfosalts, and examination of their optical properties. The specimens are from the Queen Hill area of Zeehan, Tasmania.

Electron microprobe analysis has confirmed the presence of two sulfosalts: a Bi-rich phase $Pb_3Bi_5Ag_2Sb_{13}$ and a Bi-poor phase $(Pb_9Bi_8Ag_{12}Sb_{24})$ corresponding to gustavite and kobellite respectively.

There are no characteristic differences in the optical properties of the two Pb-Bi phases. They are constantly intergrown with each other and frequently associated with pyrite, stannite, galena and bismuthinite. Texturally the sulfosalts form complex intergrowths with each other which are believed to be due to exsolution. They show replacement features of older minerals thus, paragenetically, are among the last phases to have crystallised.

Analyses of some selected minerals are also carried out, namely galena, stannite, bismuthinite, tetrahedrite and a sulfoantimonide mineral which thought to be related to freieslebenite.

Examination of the minor element content of galena indicates that the ore field around Zeehan is of unusually high temperature, which is consistent with the field's anomalous geochemical properties.

GİRİŞ

Bu çalışma 1974 yılında Londra Üniversitesi, University College London, Jeoloji bölümünde M. Phil. (Master of Philosophy) araştırma projesi olarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada incelenen örnekler sondaj karotları şeklinde Avustralyanın güneyinde bulunan Tasmanyanın Zeehan, Queen Hill bölgesinde, Gippsland Minerals N.L. maden şirketi tarafından alınmıştır. Esas çalışma konusunu karotların içerdiği maden minerallerinden olan Pb-Bi sülfür minerallerinin elektron mikroproba kantitatif analizleri ve optik özelliklerinin tayini oluşturmaktadır.

Sahanın Jeolojisi:

Karotlar K 25°B doğrultulu ve 55°-65° eğimli, hidrotermal kökenli; epijenetik olarak fay zonları boyunca meydana gelen Clarke ve Taylor zuhurlarından alınmıştır.

Zeehan mineralizasyon bölgesi, Devoniyen yaşlı Heemskirk graniti etrafında oluşmuş olup bölgenin tipik hidrotermal mineral zonlaşması gösterdiği bazı yazarlar tarafından belirtilmiştir (Edwards, 1953; Both Williams, 1968). Şekil (1) de görüldüğü gibi bu zonlar batıdan doğuya doğru pirit zonu, ara zon (=siderit-pirit zonu) ve siderit zonu olarak tanımlanmıştır. Ayrıca granitin hemen etrafında kasiterit zonu dördüncü zon olarak kabul edilmiştir (Stanton, 1972).

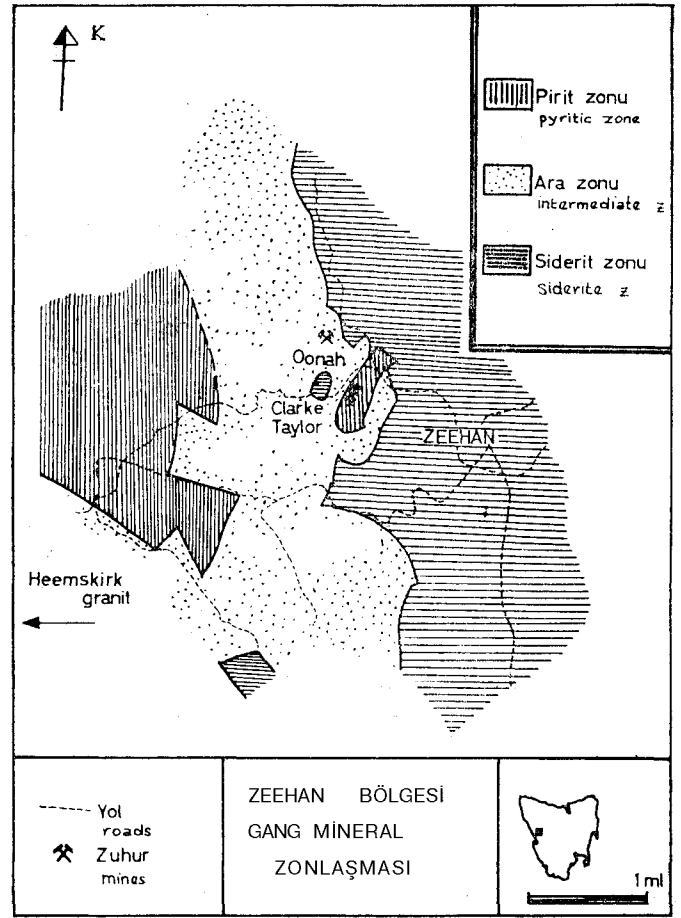
İnceleme konusu olan Clarke ve Taylor zuhurları pirit zonu içinde yer alırlar. Bölgenin zonlaşması gözönünde tutulduğunda normal olarak bu zuhurların ara zonda olması beklenirdi. Bu durum bölgeye özgü bir anomali kabul edilmektedir. Cevher zuhurlarına ait bu anomali büyük olasılıkla daha derinde bulunan bir granit sokulumuyla yakından ilgilidir. Bu yönde bazı jeofiziksel veriler elde edilmiştir (Both, 1974, kişisel görüşme). Queen Hill bölgesinde anomali gösteren diğer önemli noktalar kısaca şöyle sıralanabilir:

- 1) Siderit yatakları piritli yataklarla kesin sınırlı geçişler meydana getirirler,
- 2) Sferit mineralinin içerdiği FeS miktarında ani bir çoğalma görülür. Halbuki normal olarak sferitlerin içerdiği FeS miktarı batıdan doğuya doğru azalmaktadır,
- 3) Sferitlerdeki MnS miktarında fazla bir değişim olmayıp, normal olarak batıdan doğuya doğru azalır,
- 4) Stanit ve kasiterit mineralleri Zeehan bölgesinde belirgin bir şekilde yalnız Oonah-Queen Hill de ortaya çıkarlar.

KOBELİT VE GUSTAVİT MİNERALLERİN ELEKTRON MİKROPROB ANALİZLERİ

Karot örneklerinden yapılan parlak kesitlerin maden mikroskobu ile incelenmesi sonucunda bazı Pb-Bi mineraleri saptanmıştır.

Bilindiği gibi Pb-Bi grubundaki sulfotuz minerallerinin tanımlanmaları optik yöntemlerle güç olmakta, kesin tayinleri ancak mikroproba analizi ve X-ışını kırınım çalışmalarıyla mümkündür (Uytenbogaardt ve Burke, 1971). Bu nedenle inceleme konusu olan mineraller üzerinde öncelikle



Şekil 1: Örneklerin alındığı zuhurlar ve Zeehan mineralizasyon bölgesi (Both ve Williams, 1968) den değiştirilerek alınmıştır.
Figure 1: Zoning of gang mineralogy around Zeehan. (Redraun from, Both and Williams, 1968).

KOBELİT VE GUSTAVİT MİNERALLERİNİN ELEKTRON MİKROPROB ANALİZLERİ

Mika spektrometre (Mica crystal)				Kuars spektrometre (Quartz crystal)			
Element	Standart	Spktral çizgi	Bragg açısı	Element	Standart	Spektral çizgi	Bragg açısı
Element	Standard	Line	Bragg angle	Element	Standard	Line	Bragg angle
S	PbS FeSa	S K α	15° 39'	Pe	FeSa	Fe Ka	16° 50'
Ag	Ag saf	Ag L α	24° 39'	Cu	Cu saf	Cu Ka	13° 20'
				Zn	Zn "	Zn Ka	12° 25'
				As	As "	As K α	10° 07'
				Sn	Sn "	Sn La	32° 35'
				Sb	Sb "	Sb La	30° 57'
				Bi	Bi "	Bi La	9° 51'
				Pb	PbS	Pb L β	8° 27'

Çizelge 1: Analitik koşullar.

Table 1: Onditions of analysis.

mikroprop analizleri, daha sonra X-Işını kırınım çalışmaları ve bunu takibinde mikroskopik incelemeler gerçekleştirilmiştir.

Bu araştırma projesinde yapılan analizler Londra Üniversitesi, University College, Jeoloji bölümünde bulunan ve 15° lik bir yansıma açısı (take-off angle) olan CAMECA MS 85 elektron mikroprobandan yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikroprobandan sağlanan veriler IBM 360 bilgisayarında IC-BM-NPL programı kullanılarak hesaplanmıştır. Adı geçen programla Ölü zaman aralığı, soğurma, atom numarası ve floresans gibi düzeltmeler yapılmaktadır.

Analiz şartları:

CAMECA elektron mikroprobonun kuars ve mika kristalleri içeren iki spektrometresi vardır. Atom numarası ağır olan elementlerin analizi kuars spektrometresinde yapılmıştır. Her ne kadar kuars kristalinin gerektirdiği düşük Bragg açıları ve cihazın, düşük yansıma açısının oluşu, geri fonun yüksek olmasına neden olacağı ileri sürülmeğe de (Keil, 1967), örneklerdeki Pb ve Bi oranlarının oldukça yüksek olması bu etkiyi minimum seviyede tutmaya yetmiştir. Uygulanan analitik koşullar Çizelge (1) de verilmiştir.

Pb La ile As Ka spektral çizgilerinin açısal yönleri aynı olduğundan (10°.07') olası bir engellemeye neden olunması için Pb analizi yapılırken Pb La yerine Pb Lp çizgisi kullanılmıştır. Tüm analizlerde 20 KV lik çalışma voltajı (elektron hızlandırma voltajı) kullanılmıştır.

Analizlerde kullanılan standartların bir kısmı saf metal diğerleri ise doğal minerallerdir (Çizelge 1). Pb analizi için doğal galenit (PbS), Bi için saf metalik Bi kullanılmıştır. Başlangıçta Bi analizi için doğal bizmutin (Bi₂S₃) minarilinin standart olarak seçilmesinin uygun olacağı düşünülmüşse de, temin edilen böyle birkaç örneğin mikropropla yapılan analizleri sonucunda yeteri kadar homojen olmadıkları görülmüştür. Standart örnek seçiminde genellikle standartm, incelenen örnekle yaklaşık olarak aynı or-

talama atom numarasına sahip olmasına dikkat edilir (Mead, 1969; Makovsky ve Maclean, 1972; Hail ve Czamanske, 1972; Desborough ve diğerleri, 1971).

Diğer taraftan S analizi için standart örnek olarak pirit yerine galenit seçilmiştir. Pb-Bi minerallerinde aynı noktalarda yapılan S analizleri için galenit ve pirit standartları kullanılmış, elde edilen sonuçlardan bu minerallerin kimyasal formülleri hesaplanmıştır. Ancak piritin standart olarak kullandığı analizlerde Suh oldukça düşük değerler verdiği görülmüştür (Çizelge 2). Aynı sorunun daha az bir hatayla galenit için de geçerli olduğu söylenebilir. Diğer taraftan bozuk ('defect') yapı gösteren sulfotuzlarda S'ün eksik olması normaldir (Ross, 1957; Nowacki, 1971). Kükürt analizi sonuçlarındaki bu farklılığın, analizi yapılan minerallerin ve standart örneklerin matriksi ile yakından ilgili olup; galenitin kullanılmasıyla uygulanan matriks soğurma düzeltmesi piritte göre daha az olduğundan, galenit kükürt analizi için standart olarak seçilmiştir.

Analitik yöntem:

Örnekler öncelikle kalitatif olarak incelenip içerdikleri elementler saptanmıştır. Bunun için örnekler elektron demeti altında spektrometrelerle kademeli olarak taranmıştır. Kalitatif inceleme sonucunda farklı iki Pb-Bi fazının tespit edildiği ve bunların değişik oranlarda Pb, Bi, Sb, Ag, Fe, Cu, Zn, Sn ve S içerdikleri ortaya çıkarılmıştır. Sulf otuzların Bi, Sb gibi elementler yanında As nin de bulunma olasılığı da dikkate alınarak (Palache ve diğerleri, 1946; Berry, 1965; Nowacki, 1969/71), As için de kalitatif araştırma yapılmış, ancak örneklerde bu elemente rastlanmamıştır. Yukarıda saptanan elementlerden Cu, Fe, Sn ve Zn gibi elementlerin toplamalarının bu minerallerde çok az olmaları ; bu elementlerin adı geçen minerallerde var olan çok küçük kalkopirit ve stanit taneciklerinden ileri geldiğini göstermektedir. Bu nedenle incelenen Pb-Bi fazlarında geri kalan Pb, Bi, Sb, Ag ve S elementleri ana elementler ola-

rak kabul edilmiş ve kantitatif analizler bu elementler için gerçekleştirilmiştir. Ana elementlerle ilgili spektral çizgiler kullanılarak (Çizelge 1) her element için ayrı ayrı X-ışını tarama görüntüleri elde edilmiştir (Levha, I; Şekil 1, 2, 3, 4, 5). Cihazın ayırma gücü belirgin olarak yalnız Pb ve Bi için derişim farklılıklarının olduğunu göstermiştir. Bu fotoğraflardan saptanan, iki Pb Bi fazlarından birinin daha fazla Bi, dolayısıyla daha az Pb içerdiği saptanmıştır (Mineral—A=Bi—zengin). Diğer faz ise daha az Bi (Mineral—B=Bi—fakir) ve fazla Pb içermektedir.

Saptanan iki fazın sistematik olarak çok sayıda kantitatif elektron mikroprob analizleri yapılmış; sonuç olarak mineral-A için toplam 62, mineral-B için toplam 25 analiz elde edilmiştir (Aydm, 1974). Bu analizlerde ana elementlerin ortalama değerleri ve sonuçlar üzerinde yapılan istatistiksel hesaplamalar Çizelge 3'de verilmiştir. Analiz değişim sınırının (range) geniş olmasına karşın, sonuçların standart değişim sınırlarının (standard deviation) oldukça düşük oluşu, analiz sonuçlarının doğruluk derecesini kamtlar. %95 güvenilirlik sınırları (confidence limits) her element için ve analitik toplamalar için verilmiş; bu elementlerin gerçek derişimlerinin %95 olasılıkla bu sınırlar içine düşeceği kanıtlanmıştır (Çizelge 3). Bu değişimlerin minerallerin bileşim ve derişim farklılığı göstermesinden (Şekil 2) veya sub-mikroskopik taneciklerin var olabileceğinden ileri geldiği sanılmaktadır.

Analitik sonuçlar ve Pb-Bi fazlarının formülleri:

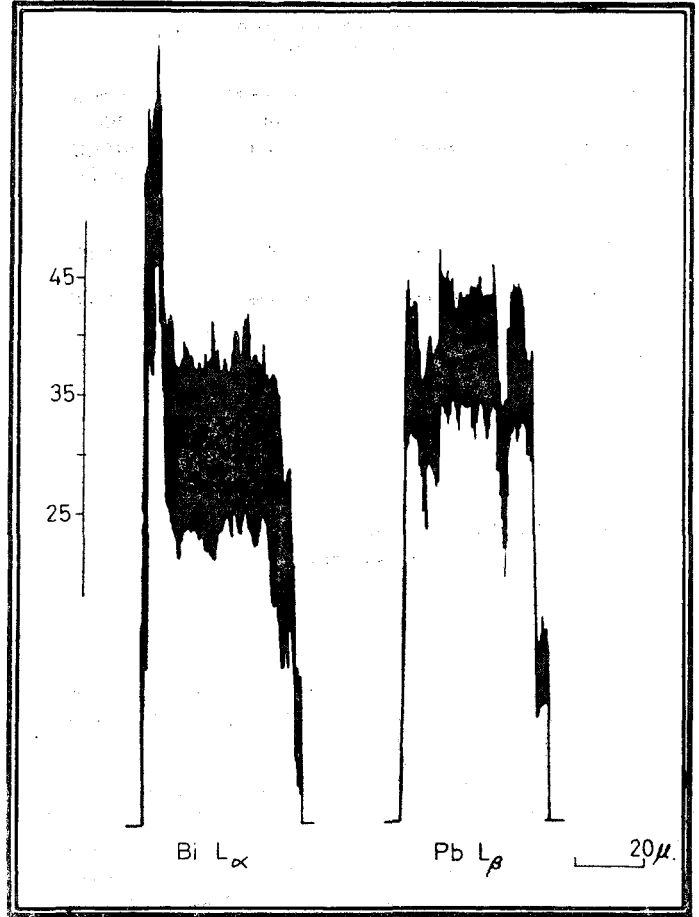
Minerallerin kantitatif elektron mikroprob analiz sonuçları dağılım diyagramları ve üçgen diyagramları şeklinde gösterilmiştir. Dağılım diyagramları analiz sonuçlarının iki ayrı bölgede toplandığını göstermektedir (Şekil 3; a, b, c, d). Üçgen diyagramlarında aralarında izomorf değişimi olanaklı olan elementler aynı köşelere konmuştur (Şekil 4; a, b, c). Pb-f Ag ve Bi-j-Sb toplamlarındaki elementler sulfotuzlarda aynı kristalografik pozisyonları doldururlar (Craig ve diğerleri, 1973; Karup-Moller, 1973; Povarennykh, 1971). Bu nedenle adı geçen elementlerin toplamları ele alınmıştır. Diyagramlardan da görüleceği gibi analiz sonuçları, dağılım diyagramlarında olduğu gibi iki ayrı bölgede toplanmaktadır.

Kantitatif sonuçların değişim sınırlarının oldukça farklı olduğu; mineral-A için %96.70 - 105.00, mineral-B için

Element;	Galenit standart				Pirit standart			
Element;	Galena standard				Pyrite standard			
	1	2	3	4	1	%	S	4
Pb	20.50	20.50	19.51	35.77	20.40	20.33	19.41	35.67
Bi	52.58	50.23	54.29	38.44	53.27	49.82	54.01	38.34
Sb	3.85	3.59	4.10	6.57	3.84	3.57	4.08	6.66
Ag	8.55	9.60	8.04	2.07	8.51	9.54	8.01	2.07
S	17.03	17.52	16.86	16.23	15.95	15.96	15.89	15.75
Toplamı								
Total	102.51	101.44	102.80	99.08	101.97	99.22	101.40	98.49

Çizelge 2: Pb-Bi minerallerinde aynı noktaların S analizi için pirit ve galenit standartlarının kullanılmasıyla farklı S değerleri elde edilmiştir.

Table 2: Analyses of the same points in the Pb-Mi minerals using pyrite and galena as standards for sulphur.

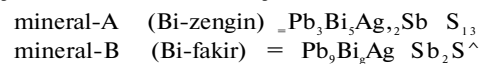


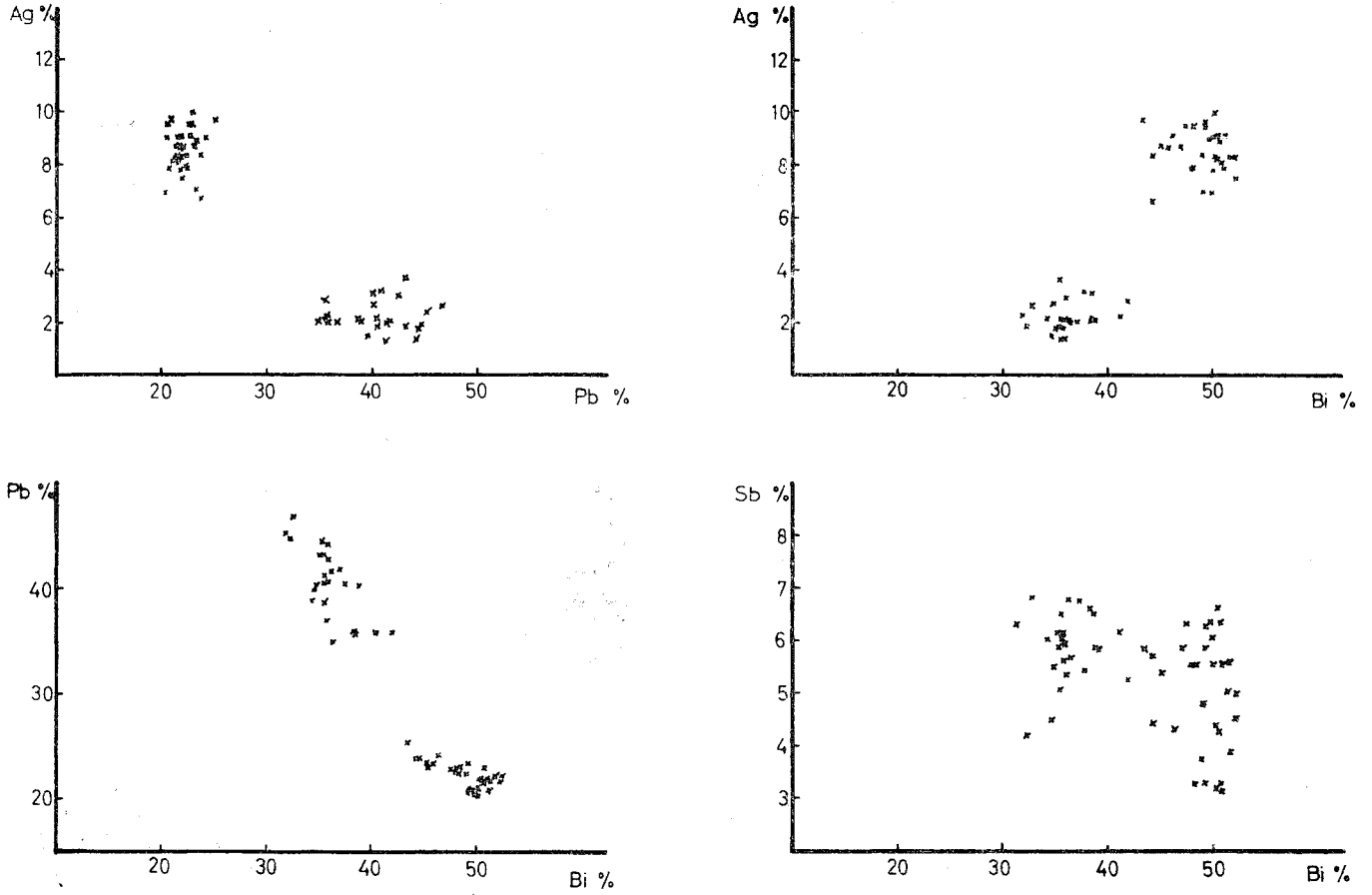
Şekil 2: Derişim farklılığı gösteren kobellit ve gustavit minerallerinin çizgisel tarama analizleri.

Figure 2: Line scanning of kobellit and gustavit showing variations in concentration.

%95.60 - 104.03 bu fazlara ait ortalama değerlerin birincisi için 102.16, ikincisi için ise 101.23 olduğu Çizelge 3 de görülmektedir. Bunun nedenlerinin, atom numarası $Z > 80$ olan elementler için düzeltme faktörlerinin kesinlikle bilinmeyişi (Kirianenko ve diğerleri, 1963; Mäckovik ve Maclean, 1972) ve standart olarak kullanılan saf Bi ile incelenen Pb-Bi fazlarının farklı parlatılma özelliklerine sahip olmalarından ileri geldiği sanılmaktadır. İkinci faktörü araştırmak için doğal bir Bi örneğinin analizi iki şekilde ve aynı saf Bi standardı ile yapılmıştır, önce elde edilen örneklerden doğal Bi ayrıştırılmış, parlatma şeklinde hazırlanıp sonra analizi yapılmıştır. İkinci şekilde ise doğal Bi örneğinin beraberinde bulunduğu diğer minerallerle parlatılması hazırlanıp; analizi yapılmış ve sonuç olarak ikinci tip analizlerde elde edilen Bi derişiminin yaklaşık olarak %6 yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle incelenen Pb-Bi minerallerindeki Bi yüzdeleri dikkate alınarak mineral-A için %3, mineral-B için %2 lik ampirik bir düzeltme öngörülmüş ve bu şekilde düzeltilen sonuçlar Çizelge 4 de verilmiştir.

Çizelge 4 deki sonuçların kullanılmasıyla yapılan hesaplamalar sonucunda inceleme konusu olan iki Pb-Bi minerali için şu formüller elde edilmiştir:





Şekil 3: Kobelit ve gustavit minerallerinde Pb, Bi, Ag, Sb elementlerinin dağılım diyagramları.

Figure 3: Scatter diagrams of Pb, Bi, Ag, Sb in kobellite and gustavite.

Bu formüller elementlerin molekülleri cinsinden şu şekilde yazılabilir:



Bu minerallerin atomik ve moleküler olarak verilen formüllerinin incelenmesiyle mineral-B nin S bakımından eksik olduğu görülür. Bu da sulfotuzların özelliklerinden birisidir (Ross, 1957; Nowacki, 1971).

MİNERAL-A VE MİNERAL-B ÜZERİNDEKİ KRİSTALOGRAFİK ÇALIŞMALAR

Örnekler üzerinde yapılan kristalografik çalışmalar British Museum Mineraloji bölümünde gerçekleştirilmiştir. 6 cm çapında UNICOM toz kamerasının Cu K α radyasyonu ve 2.5 saatlik çekim süresi kullanılarak yapılmıştır. Standart karşılaştırma yöntemiyle mineral-B nin Debye-Scherrer röntgen filmi (BM film No: 17768) kobelitle aynı olduğu saptanmıştır (Şekil: 5). Mineral-A için elde edilen röntgen filmi her ne kadar jamesonite benzer bir yapı göstermekteyse de (BM film No: 17746) karakteristik yansımaları submikroskopik seviyede mevcut olan kobelit ve galenitten dolayı gizlendiği için olumsuz olarak sonuçlanmıştır.

Mineral-A nin tayini:

Söz edildiği gibi bu mineral için yapılan toz kamerası çalışmaları olumsuz sonuçlanmıştır. Bu nedenle mineral-A nin tayini için Pb-Bi grubunda bilinen sulfotuz minerallerinin kimyasal bileşimlerinin karşılaştırılması yöntemi seçilmiş ve bu mineralin gustavit olabileceği ortaya çıkarılmış (Çizelge 5). Gustavit mineralinin elektron mikroprob analizleri Karup-Möller (1970, 1972) ve Nedachi ve diğerleri (1973) tarafından verilmiştir.

Çizelge 5 de gösterilen diğer benzer mineraller resbanyit, beriyit, Bi-jamesonit ve galenobizmutin'dir. Resbanyit ve Bi-jamesonitin değişik analizleri oldukça fazla miktarda Sb içermekte, ancak buna karşın Ag içermemektedir. Ayrıca Bi miktarlarında da çok farklılık görülür (Padera ve diğerleri, 1955; Sakharova, 1956/58; Kupcik ve diğerleri, 1969). Mineral-A nin galenobizmutin olamayacağı mevcut elementler arasındaki Bi Sb ve Pb-Ag izomorf değişimleri büyük oranlarda gerçekleşmediğinden olanaksız görülmektedir (İl'in ve diğerleri, 1972). Mineral-A nin beriyite benzerliği, beriyitin belirgin oranda Cu içermesi nedeniyle sınırlı olmaktadır (Karup-Möller, 1966).

Element	Gustavite (Mineral-A) Gustavit (Mineral-A)				Kobelit (Mineral-B) Kobellite (Mineral-B)			
	Ortalama	Değişim limiti	Standart sapma (σ)	%95 güvenilirlik sınırı	Ortalama	Değişim limiti	Standart sapma (σ)	%95 güvenilirlik sınırı
Element	Average weight	ilauçe	Standard deviation	confidence limits	Average weight	Range	Standard deviatlon	confidence limits
Pb	21.69	19.41- 25.28	1.2	21.13- 22.25	40.51	34.97- 46.79	3.3	39.11- 41.91
Bi	49.59	43.44- 54.29	3.0	48.23- 50.95	36.23	31.86- 42.00	2.6	34.99- 37.47
Ag	8.63	5.50- 9.99	0.9	8.17- 9.09	2.26	1.31- 3.68	0.6	1.85- 2.67
Sb	4.97	2.41- 8.21	0.9	4.51- 5.43	5.88	4.18- 6.80	0.7	5.47- 6.29
S	17.28	15.89- 20.65	1.1	16.80- 17.76	16.35	14.24- 18.29	1.1	15.95- 17.03
Toplam								
Total	102.16	96.70-105.00	1.4	101.31-102.34	101.23	95.60-104.03	2.4	100.20-102.26

Çizelge 3: Gustavit (Mineral-A) ve kobelit (Mineral-B) minerallerinin elektron mikroprob analizleri ve sonuçlar üzerinde yapılan istatistiksel hesaplamalar.

Table 3: Average chemical compositions of gustavite (Mineral-A) and kobellite (Mineral-B) with range of variations, standard deviations and 95% confidence limits.

Nedachi ve diğerleri (1973) gustaviti izomorf bir serinin üyesi olarak tanımlamaktadır. Şekil 6'da bu çalışmada saptanan kobelit ve gustavitin adı geçen yazarlar tarafından hazırlanan diyagramdaki pozisyonları görülmektedir. Görüldüğü gibi mineral-A gustavitin izomorf değişim alanına çok yakındır.

Karup-Moller (1970) in gustavit üzerinde yaptığı yansıtma ölçümleri, 546 nm de %42-46, mineral-A için aynı dalga boyunda yapılan ölçümler %41.5-46.0 değerlerini vermiştir. Böylece mineral-A nm yukarıda sözü edilen nedenlerle gustavite yakın bir mineral olduğu sonucunu varılmıştır.

MADEN MİKROSKOPİSİ ÇALIŞMALARI, KOBELİT VE GUSTAVİT MİNERALLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Karotlardan yapılan parlak kesitlerin maden mikroskopunda incelenmesiyle Pb-Bi mineralleri (kobelit ve gustavit), aynı örneklerde izlenen diğer maden mineralleri ile karşılaştırıldığında fazla bir alan oluşturmadıkları görülmüştür. Kobelit ve gustavit sürekli olarak pirit, stanit, galenit ve bizmutin ile birlikte görülmektedir (Levha II, Şekil 1, 2, 3, 4).

Kobelit ve gustavit çoğunlukla öz biçimsiz (ksenomorf), kısmen de yarı öz biçimli olarak azami 0.5 mm büyüklüğünde tane boyutlarına sahiptirler. Dokularının incelenmesinden, bu iki mineralin devamlı iç içe büyüdüğü ve mevcut diğer minerallerden sonra oluştuğu tespit edilmiş; sürekli olarak diğer maden mineralleri arasında bağlayıcı madde olarak ve bazen de çatlak dolgusu olarak buldukları görülmüştür (Levha II, Şekil 4).

Parlak kesitlerde saptanan diğer mineraller ve Pb-Bi mineralleri dağılımlarına göre sırasıyla pirit, galenit, stanit, sfalerit, arsenopirit, kalkopirit, Pb-Bi mineralleri, kasiterit, markasit, freibergit, pirotin ve freieslebenit olarak saptanmıştır.

Bir sulfoantimonit olan freieslebenitin tespiti elektron mikroprob analizi ile gerçekleştirilmiştir (>%41.41 Pb, %17.11 Sb %20.18 Ag ve % 18.82 S). Bu mineral kapammlar halinde galenit ile Pb-Bi mineralleri arasında bulunur (Levha II, Şekil 1, 3).

Kobelit ve gustavit minerallerinin optik özelliklerinin hemen hemen aynı oluşları nedeniyle birlikte incelenmeleri faydalı görülmüştür.

Element	Gustavit (Mineral-A) Gustavite (Mineral-A)		Kobelit (Mineral-B) Kobellite (Mineral-B)	
	Ölçülen % Measured %	Düzeltilmiş % Adjusted%	Ölçülen % Measured	Düzeltilmiş % Adjusted
Pb	21.69	21.69	40.51	40.51
Bi	49.59	46.59	36.23	84.23
Ag	8.63	8.63	2.26	2.26
Sb	4.97	4.97	5.88	5.88
S	17.28	17.28	16.35	16.35
Toplam				
Total	102.16	99.16	101.23	99.23

Çizelge 4: Gustavit ve kobelit minerallerinin elektron mikroprob analiz sonuçlarına yapılan ampirik düzeltmeler.

Table 4: Results of electron microprobe analyses of gustavite and kobellite adjusted empiricaUy.

Element	Mineral-A	Resbanyit		Resbanyit ?				Gustavit				Beri-	Bi-ja-	Galeno-	
	Mineral-A	Resbanyite		Resbanyite ?				Gustavite				yit	mesonit	bizmutin	
Element	Bu çalışma This vwork	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Pb	21.69	22.80	20.6	36.22	34.16	35.40	23.0	22.7	18.3	25.3	22.82	22.00	21.6	31.0	27.50
Bi	46.59	55.40	51.8	24.71	38.73	34.11	51.0	53.4	53.1	50.0	51.15	51.71	49.2	32.3	55.47
Sb	4.97	4.56	—	18.49	7.74	10.54	—	—	3.1	1.8	—	—	—	17.6	—
Ag	8.63	—	—	—	—	0.23	8.4	8.9	9.2	7.5	7.39	7.37	4.9	—	—
S	17.28	16.30	18.0	17.77	17.19	17.82	16.5	17.2	17.5	17.1	17.13	17.27	17.2	19.2	17.03
Cu	—	—	7.6	2.70	1.79	0.99	0.1	0.1	0.4	0.4	—	—	7.1	—	—
Fe	—	0.55	1.5	0.07	0.39	1.01	—	0.1	—	—	—	—	—	1.7	—
Toplam															
Total	99.16	100.21	99.5	99.96	100.00	100.10	99.0	102.5	101.6	102.1	98.49	98.35	100.0	100.1	100.0

1,13: Sakharova (1956/58)

8,9: Karup-Möller (1972)

2: Padera ve diğerleri (1955)

10,11: Karup-Mtfler (1970)

3,4,5: Kupcik ve diğerleri (1969)

12: Karup-Möller (1966)

6,7: Nedachi ve diğerleri (1973)

14: Uytenbogaardt ve Burke (1971)

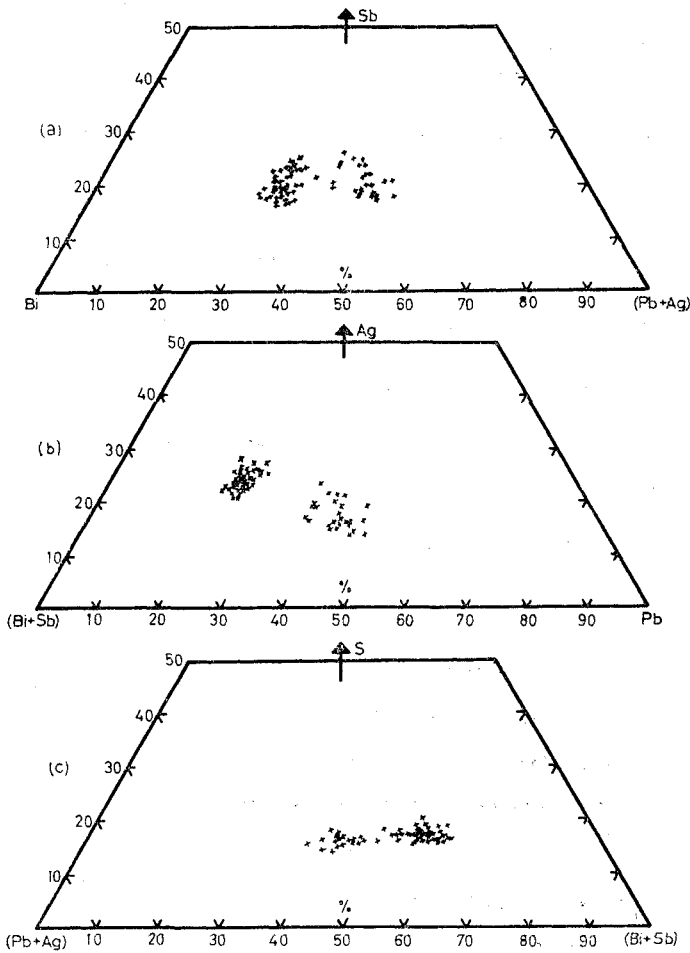
Çizelge 5: Mineral-A ve benzer Pb-Bi sulfotuz minerallerinin kimyasal kompozisyonları.

Table 5: Mineral-A and other chemically similar Pb-Bi sulphosalt minerals.

Dalga boyu (nm)		456	474	541	551	581	591	651
Wavelength (nm)		456	474	541	551	581	591	651
Kobellit	R_g	48.96	48.74	46.23	45.68	45.19	44.75	44.12
	R_p	46.12	45.95	43.55	43.29	42.67	42.46	42.03
	R_g/R_p	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.05	1.05
Gustavite	R_g	49.23	48.10	46.33	46.09	45.82	46.12	44.99
	R_p	45.41	45.22	42.26	42.23	41.88	41.55	40.46
	R_g/R_p	1.08	1.06	1.10	1.09	1.09	1.11	1.11

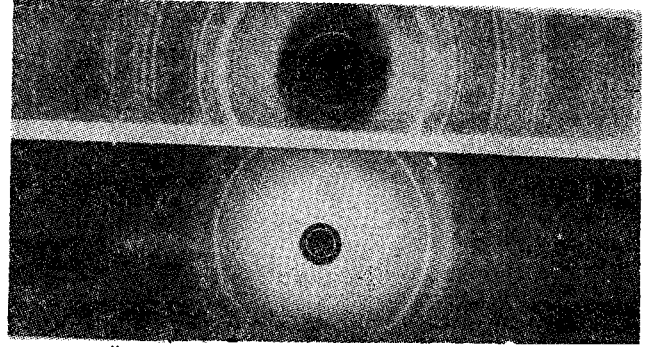
Çizelge 6: Kobellit ve gustavite minerallerinin yansıtma değerleri.

Table 6: Reflectivity measurements of kobellite and gustavite.



Şekil 4: Kobellit ve gustavite minerallerinde izomorf değişim gösteren elementlerin üçgen diyagramları.

Figure 4: Triangular plots of elements which show isomorphism in the minerals kobellite and gustavite.

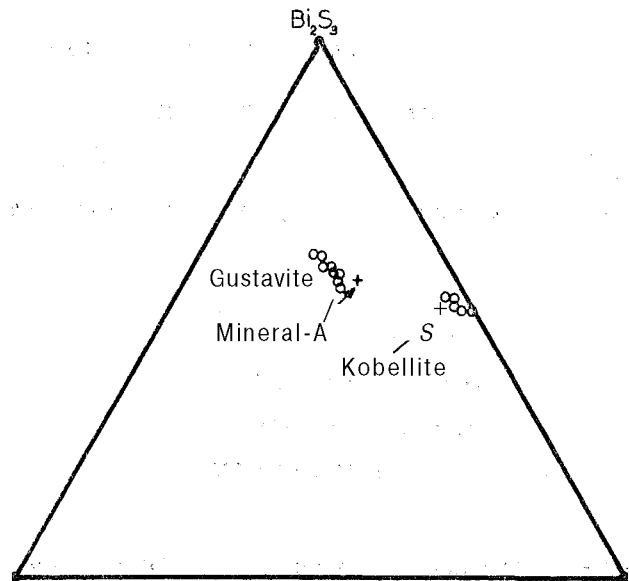


Şekil 5: Örneklerde tespit edilen kobellit mineralinin Debye-Scherrer röntgen «ilmi (üstte) ve standart kobellit (altta).
Figure 5: Powder pattern of kobellite identified in the samples (above) and standard kobellite.

Her iki mineralin rengi pembemsi gri-beyaz olup galenitin rengini andırır. Mikroskopla galenitten ayrılması ancak bu minerallerin kuvvetli anizotropileri sayesinde mümkündür. Bu mineraller dilinim veya ikizlenme göstermezler. Mineralerin mikrosertlikleri Parnamaa (1963) ve Bowie (1967) nin anlattıkları yöntemle Vickers mikrosertlik mikroskopunda ölçülmüştür. Kobellit için $VHN=182 \text{ kg/mm}^2$ ve gustavite için $VHN=43 \text{ kg/mm}^2$ olarak tespit edilmiştir.

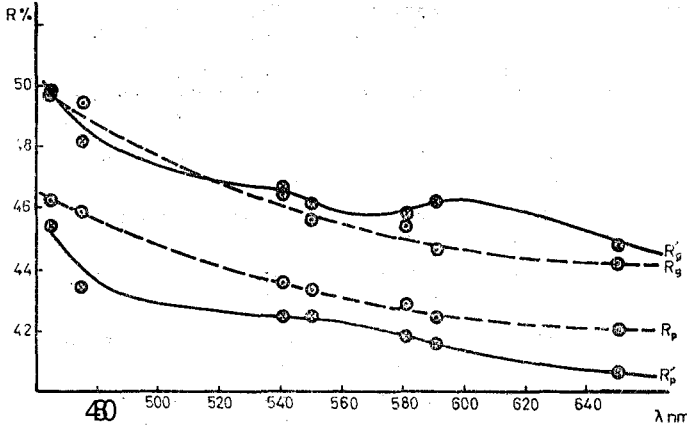
Bu minerallerin yansıtmaları Vickers reflektometresi ile SiC standardı kullanılarak elde edilmiştir. Kullanılan yöntem, standart ölçü yöntemi olarak Bowie ve Henry (1964), Gallopın ve Henry (1972) tarafından detaylı olarak verilmiştir.

Yansıtma ölçüleri 7 ayrı noktada, hava ortamında 460 - 650 nm dalga boyları arasında yapılmıştır (Çizelge, 6). Elde edilen veriler grafik halinde çizilmiştir (Şekil, 7). Bu grafikten de görüldüğü gibi iki mineralin yansıtma şiddetleri birbirine çok yakındır. Gözün ayırma gücü eğriler arasındaki bu küçük farkı ortaya çıkarmaya yeterli değildir. Kobellit için



Şekil 6: Kobellit ve gustavite'nin Nedachi ve diğerleri (1973) nin hazırladıkları üçgen diyagramdaki yerleri. Mineral-A'nın gustavite izomorf serisine çok yakın olduğu görülmektedir.

Figure 6: Diagram showing results of electron microprobe analyses of mineral-A and kobellite. White circles are from Nedachi et al. (1973).



Şekil 7: Kobelit (kesik eğri) ve gustavit minerallerinin yansıtma eğrileri.

Figure 7: Reflectivity curves of kobeilit (dashed line) and gustavite.

iki eğri arasındaki mesafenin yaklaşık olarak aynı olması, bu mineralin birefleksiyonunun çok az veya sabit olduğunu göstermekte, buna karşın gustavit için eğriler arasındaki mesafe farklılık göstermektedir. Bu nedenle gustavitin anizotropi ve birefleksiyonunun daha fazla olduğu söylenebilir. Bu açıklama R_g/R_p oranının dalga boyuna göre çizilmesiyle daha açıkça görülür (Şekil, 8).

SONUÇLAR:

Avustralya'nın Tasmaniya-Zeehan, Queen Hill mineralizasyon bölgesinde bulunan Clarke ve Taylor zuhurlarından alınan karot örneklerinin elektron mikropropla analizleri sonucunda değişik oranlarda Sb ve Ag içeren iki ayrı Pb-Bi sulfotuz minerali saptanmıştır:

Gustavit (mineral-A); $Pb_3Bi_5Ag_2Sb S_{13}$

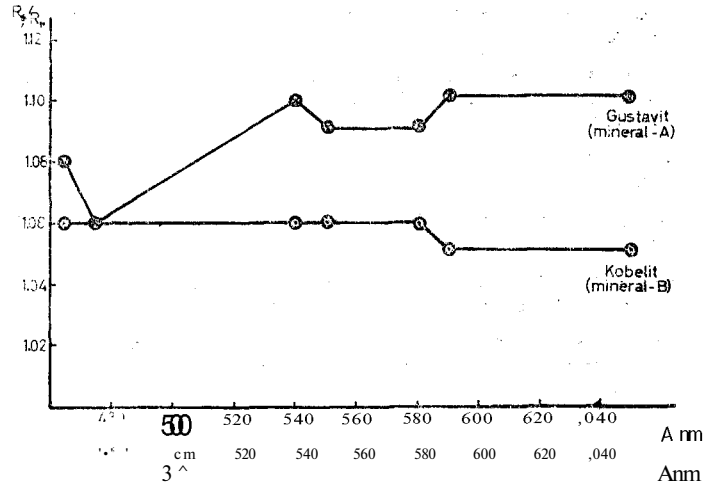
Kobelit (mineral-B); $Pb_9Bi_8Ag Sb_2S_{24}$

Bu iki mineralde de Pb-Bi sulfotuz grubunda olduğu gibi, Bi ve Pb yerine sırasıyla bir miktar Sb ve Ag girebileceği görülmüştür. Kobelitin dahil olduğu kristalografik $Pnmm$ uzay grubunda izomorf değişim gösteren elementlerin (Bi^{+3} ve Pb^{+2} -Ag) atomik formüldeki toplamalarının bir çift sayı olması gerektiği bilinmektedir (Nechelyustov ve Myrmin, 1968). İncelenen kobelitin formülü buna uygundur.

Yazar mineral-A'nın kristalografik incelenmesinin olumsuz sonuçlanmasına rağmen, söz konusu mineralin elektron mikroproba analiz sonuçlarının gustavite çok benzerlik gösterdiği kanısındadır.

Örneklerdeki Pb-Bi mineralleriyle yakından ilgisi bulunan freieslebenit mineralinin ancak yüksek sıcaklıklarda oluşabileceği deneysel çalışmalarla tespit edilmiştir (Wernek, 1960). Bu da söz konusu mineralizasyonun yüksek sıcaklıkta oluşabileceğini kanıtlar.

Pb-Bi minerallerinin haricinde çalışmaya ışık tutacakları gagesiyile çeşitli minerallerin (galenit, stanit, bizmutin ve freibergit) elektron mikroproba analizleri yapılmıştır (Aydın, 1974). Galenitin kristal strüktüründe Bi, Sb ve Ag gibi elementleri içermesi ancak yüksek ısılarla oluşmasıyla ilgili görülmektedir (Malakhov, 1969). İncelenen örneklerdeki galenitler bu elementleri farklı oranlarda kapsayan iki ayrı tip halinde bulunmaktadır. Bunlardan Bi:Sb oranı yüksek olanının daha önce oluşabileceği düşünülmektedir (Panfilov, 1972).



Şekil 8: R_g/R_p oranı kullanılarak kobelit ve gustavitin anizotropi ve birefleksiyon bağlarının belirlenmesi.

Figure 8: An approximate relationship of anisotropy ratio (R_g/R_p) and bireflection of kobeilit and gustavite.

Zeehan mineralizasyon bölgesinde pirajirit, proustit, pirostilpnit, tetrahedrit, bournonit ve bulanjerit gibi sulfotuzlar Both ve Williams (1968) tarafından tespit edilmiştir. Daha önce sahada Bi-minerali olarak sadece bizmutin izlenmiştir (Both, 1974, kişisel görüşme). Bu nedenle bu çalışmada saptanan Pb-Bi minerallerinin çalışma sahasında ilk defa tespit edildikleri söylenebilir. Bu bulgu da çalışmanın başlangıcında belirtilen anomali listesine ek bir madde olarak verilebilir.

KATKI BELİRTME

Bu çalışmanın yürütülmesinde yardımlarını esirgemeyen başta proje yöneticisi Dr. R. M. F. Preston'a ve Dr. M. K. Wells ile Dr. R. Mason'a, elektron mikroproba analiz yapma yöntemlerinde bana yardımcı olan Dr. J. F. W. Bowles'a ve ayrıca, bu çalışmaya destekleyen M.T.A. Enstitüsü Genel Direktörü Sayın Doç. Dr. Sadrettin Alpan'a teşekkürü borç bilirim.

DEĞİNİLEN BELGELER.. ; - .

- Aydın, E., 1974, A study of Pb-Bi sulphosalts from Zeehan, Tasmania. Unpublished M. Phil. thesis, University of London.
- Berry, L. G., 1965, Recent advances in sulfide mineralogy. Amer. Miner., 50, 301-313.
- Both, R. A., and Williams, K. L., 1968, Mineralogical zoning in the lead-zinc ores of the Zeehan field, Part II: Paragenetic and zonal relationships. J. Geol. Soc. Aust., 15, 217-243.
- Bowie, S. H. U., 1967, Reflected light microscopy. J. Zussmann (Ed.) Physical Methods in Determinative Mineralogy. Academy Press.
- Bowie, S. H. U., and Henry, N. F. M., 1963/1964, Quantitative measurements with the reflecting light polarising microscope. Trans. Inst. Mining and Metallurgy, 73, 467-478.
- Craig, J. R., Chang, L. L. Y., and Lees, W. R., 1973, Investigations in the Pb-Sb-S system. Can. Miner., 12, 199-206.
- Desborough, G. A., Heidel, R. H., and Czamanske, G. K., 1971, Improved quantitative electron microprobe analysis at low operating voltage: II. Sulphur. Amer. Miner. 56, 2136-2141.
- Edwards, A. B., 1953, The Heemskirk-Zeehan mineral field. 5th Emp. Min. Metall. Congr., 1, 1166-1178.
- Galopin, R., and Heriry, N. F. M., 1972, Microscopic Study of Opaquó Minerals... Heffer, Cambridge.

- Hail, W. E., and Czamanske, G. K., 1972. Mineralogy and trace element content of the Wood Fiver lead-silver deposits. *Econ. Geol.*, 63, 35.
- Il'in, N. P., Coboleva, and Loseva, L. E., 1972. Composition and structure of natural Pb-Bi sulfides. *Geochem. International* 9, 892-899.
- Karup-Moller, S., 1966. Berryite from Greenland. *Can. Miner.*, 8, 414-423.
- Karup-Moller, S., 1970. A new mineral from Greenland, Gustavite. *Can. Miner.*, 10, 176-190.
- Karup-Moller, S., 1972. New data on pavonite, gustavite and some related sulfosalt minerals. *N. Jb. Miner. Abh.*, 117, 19-38.
- Karup-Moller, S., 1973. A giessenite-cosalite-galena bearing mineral suite from Bjorkasen sulphide deposit at Ofoten in N. Norway. *Norsk. Geologisk Tids.*, 53, 41-64.
- Keil, K., 1967. The electron microprobe X-ray analyser and its application in mineralogy. *Fortschr. Miner.*, 44, 4-66.
- Kirianenko, A. F., Callais, M. D., and Adda, Y., 1963. Analysis of heavy elements (Z 80) with the Castaing microprobe: Application to the analysis of binary systems containing uranium. *X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis*. (Ed.) H. H. Pattee, V. E. Cosslett, A. Engstrom. Academic Press.
- Kupcik, V. V., Schneider, A., and Varcek, C., 1969. Chemismus von einigen Bi-sulfosalzen aus dem Zips-Gömörer Erzgebirge (CSSR). *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 445-453.
- Malakhov, A. A., 1969. Bismuth and antimony in galenas as indicators of conditions of ore formation. *Geokhimiya* No: 11, 1283-1296.
- Makviki, E. and Maclean, W. H., 1972. Electron microprobe analysis of hodrushite. *Can. Miner.*, 11, 504-513.
- Mead, C. W., 1969. Electron microprobe analysis in mineralogy. (Ed.) A. J. Tousimis, L. Marton. Academic Press.
- Nechelyustov, G. M., and Myrmin, V. A., 1968. Kobelit found for the first time in the USSR. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 181, 128-131.
- Nedachi, M., Takeuchi, T., Yamaoka, K., and Taniguchi, M., 1973. Bi-Ag-Pb-S minerals from Agenosawa Mine, Akita prefecture, NE Japan. *Science Reports. Tohoku Univ. third series*, 12, 69-80.
- Nowacki, W., 1969. Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 49, 109-156.
- Nowacki, W., 1971. Classification of sulfides and sulfosalts. *Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue*, 2, 3-9.
- Padera, K., Brousek, V., and Pelikan, J., 1955. Resbanyit aus Dobsina in der Ostslowakei. *Chem. Erde*, 17, 329-340.
- Palache, C., Berman, H., and Frondel, C., 1946. Dana's System of Mineralogy. Vol. I, 7th Edn. Wiley and Sons.
- Panfilov, R. V., 1972. Bi/Sb ratio in galenas from east Transbaykal ya sulfide deposits. *Geochem. International*, 9, 545-551.
- Parnamaa, E., 1963. On the use of Vickers microhardness (VH) in the microscopic identification of ore minerals, especially sulfides of Pb, Bi, Sb. *Lunds Universitets Arsskrift, N. F. Avd. 2, Bd. 59. Nr. 3.*
- Povarennykh, A. S., 1971. Crystallochemistry of complex sulfides of As, Sb and Bi. *Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue*, 2, 36-42.
- Ross, V., 1957. Geochemistry, crystal structure and mineralogy of sulfide minerals. *Econ. Geol.*, 52, 755-773.
- Sakharovai, M. S., 1956/58. On Bi sulfosalts of Ustaraasisk. *Miner. Abstr.*, 13, 164.
- Stanton, R. L., 1972. *Ore Petrology*. McGraw Hill.
- Uytendogaardt, W., and Burke E. A. J., 1971. *Tables for Microscopic Identification of Ore Minerals*. 2nd Edn. Elsevier.
- Wernick, J. H., 1960. Constitution of the $AgSb_2S_2$ - PbS , $AgBiS_2$ - PbS and $AgBiS_2$ - $AgBiSe_2$ systems. *Amer. Miner.*, 45, 591-598.

LEVHA I

Şekil 1: Kobelit ve gustavit minerallerinde Pb L_{α} X-ışını görüntüsü.

Şekil 2: Kobelit ve gustavit minerallerinde Bi- L_{α} X-ışını görüntüsü.

Şekil 3: Kobelit ve gustavit minerallerinde Sb L_{α} X-ışını görüntüsü.

Şekil 4: Kobelit ve gustavit minerallerinde Ag L_{α} X-ışını görüntüsü.

Şekil 5: Kobelit ve gustavit minerallerinin S K_{α} X-ışını görüntüsü.

Şekil 6: Fotomikrograf içindeki kare taranan alanı göstermektedir.

PLATE I

- Figure 1: Pb L_{α} x-ray image of kobellite and gustavite.
- Figure 2: Bi L_{α} x-ray image of kobellite and gustavite.
- Figure 3: Sb L_{α} x-ray image of kobellite and gustavite.
- Figure 4: Ag L_{α} x-ray image of kobellite and gustavite.
- Figure 5: S K_{α} x-ray image of kobellite and gustavite.
- Figure 6: The square in the photomicrograph is the area scanned.

LEVHA H

Şekil 1: 125x yağ imersiyon; galenit (Ga) ve Pb-Bi mineralleri (Pb -Bi). Koyu gri renkli mineral freieslebenit (Fr).

Şekil 2: Pirit (Pi) içindeki boşluklarda Pb-Bi fazları ile bizmutin (Bis) beraber büyüme göstermektedir.

Şekil 3: Eksolüsyon halindeki freieslebenit Pb-Bi fazlarında.

Şekil 4: Pb-Bi fazları diğer minerallere çimento vazifesini görür.

PLATE II

- Figure 1: 125x oil immersion; galena (Ga) and the Pb-Bi minerals (Pb-Bi). Dark grey mineral is freieslebenite (Fr.)
- Figure 2: The Pb-Bi phases and bismuthinite (Bis) are grown in fractures in pyrite (Pi).
- Figure 3: Freieslebenite as exsolutions in the Pb-Bi phases.
- Figure 4: Pb-Bi phases forming a cementing medium to other ore minerals.

