

Ploskovne napake v naravnih kristalih sfalerita

VESNA ŠROT¹, ALEKSANDER REČNIK¹ IN BREDI MIRTIC²

¹Odsek za nanostrukturane materiale, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

²Oddelek za geologijo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana

Received: December 5, 2003 Accepted: December 10, 2003

Izveček: V raziskavah strukture in kemije {111} dvojčkov in zlogovnih napak smo uporabili kristale sfalerita iz lokacij Trepča na Kosovem in Huaron v Peruju. Orientacija polarne osi se preko dvojlične meje ne spremeni. Z metodami elektronske mikroskopije smo na {111} dvojličnih mejah določili povišano vsebnost O in zmanjšano vsebnost S, sprememba na zlogovnih napakah nismo opazili. Ugotovili smo, da nadomeščanje žvepla s kisikom povzroči pojav lokalnega heksagonalnega gostega zloga in nastanek {111} dvojličnih mej v sfaleritu.

Abstract: In our study of the structure and chemistry of {111} twin boundaries and stacking faults we used sphalerite crystals from the Trepča mines in Kosovo and Huaron mines in Peru. We showed that the polar axis across the twin boundary in non-centrosymmetric sphalerite is not reversed, proving that {111} twins are rotation twins. Using electron microscopy methods we showed that the {111} twin boundaries in natural sphalerite crystals were enriched in O and depleted in S during their growth, however no such variations in the concentrations of elements were detected on the stacking faults. The replacement of S with O is the reason for stabilizing local hexagonal stacking and growth of {111} twin boundaries in sphalerite.

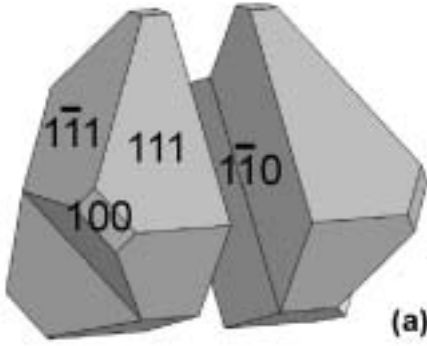
Ključne besede: sfalerit, {111} dvojlične meje, zlogovne napake, mikroskopija, orientacija polarne osi.

Key words: sphalerite, {111} twin boundaries, stacking faults, microscopy, polar axis orientation.

Uvod

Cinkov sulfid (ZnS) kristali v dveh osnovnih polimorfnih oblikah z gostim zlogom. Nizkotemperaturna polimorfna oblika ZnS kristali v kubični simetriji (sfalerit, $F\bar{4}3m$), visokotemperaturna polimorfna oblika pa v heksagonalni simetriji (wurtzit, $P6_3mc$). Strukturi sfalerita in wurtzita sta medsebojno sorodni in se razlikujeta le v zlogu ravnin gostega sklada. Poleg osnovnih polimorfnih

oblik sfalerita in wurtzita poznamo še veliko vmesnih politipnih struktur, ki pa niso nič drugega kot izmenjavanje zloga osnovnih dveh polimorfnih oblik (SMITH, 1955). Pojav strukturnih defektov je v osnovnih dveh polimorfnih oblikah pogost (WILLIAMS, 1972), saj je energija prehoda med kubično in heksagonalno obliko majhna (ENGEL IN NEEDS, 1990).



V čistem ZnS je temperatura prehoda pri 1020 °C in je odvisna od parcialnega tlaka žvepla. Po SCOTT IN BARNES (1972) je temperatura prehoda pri visoki koncentraciji žvepla 1240 °C, pri nizki koncentraciji pa 200 °C. Ploskovne napake so v notranjih zgradbah obeh polimorfni oblik in predstavljajo prehodno stopnjo faznih transformacij v ZnS. Temperatura prehoda je lahko pogojena tudi s prisotnostjo drugih prvin, kot sta Fe, Mn, ki glede na fazne diagrame (KNITTER IN BINNEWIS, 1999) nižajo temperaturo transformacije. Raziskave z železom bogatih sfaleritov (MINČEVA-STEFANOVA, 1981) so pokazale, da so takšni kristali v vseh poznanih primerih polisintetsko dvojčeni po {111} ravninah ZnS. V kristalih sfalerita lahko v odvisnosti od pogojev nastanka pride do izostrukturnega nadomeščanja kationa Zn^{2+} z Fe^{2+} , Mn^{2+} in ostalimi prvinami (RAMDOHR, 1969). Vloga teh nečistoč pri nastanku dvojčkov doslej ni bila poznana. Kot možen vzrok nastanka dvojčkov v kristalih sfalerita SHUYUAN ET AL. (1990) omenjajo prisotnost bakra, vendar svojih domnev niso dokazali.

Za (111) dvojčke v kristalih sfalerita sta PÓSFAL IN BUSECK (1997) podala več možnih modelov. Kot najverjetnejšo pa sta predlagala povezavo s 180° rotacijo, ki je posledica napake v zlogu popolnega kristala, vendar pa do bistvene spremembe značaja vezi preko zlogovnih napak ne pride. Ploskovne napake v kristalih sfalerita se prav tako raztezajo vzdolž {111} ravnin.

V članku so predstavljeni rezultati raziskav makroskopsko dvojčenih kristalov sfalerita, ki so obsegale študij orientacije polarne osi v dvojčenih kristalih sfalerita, kemične sestave in lokalne atomarne zgradbe ploskovnih napak (ŠROT ET AL., 2003).

IZBIRA VZORCEV

Za raziskave smo uporabili kristale sfalerita iz hidrotermalnega pirometasomatskega svinčevo-cinkovega nahajališča Stari Trg (Trepča), Kosovo in iz hidrotermalnega bakrovo-svinčevo-cinkovo-srebrovega žilnega nahajališča Huaron, Peru (slika 1). Kristali iz obeh nahajališč so makroskopsko dvojčeni po {111} ravninah.

Slika 1. (a) Risba dvojčenega kristala sfalerita, prerezanega vzdolž $(1\bar{1}0)$ ravnine (kristal narisano s programom SHAPE). Polisintetsko dvojčen kristal sfalerita velikosti 3 cm iz nahajališča Huaron (b) in dvojčen sfaleritov kristal (na sliki levo zgoraj) velikosti 4 cm iz nahajališča Stari Trg (c) z lepo vidnimi vpadnimi koti. Sfalorit iz nahajališča Stari Trg s kristali pirita, arzenopirita in kalcita, zbirka A. Rečnik.

Figure 1. (a) Twinned sphalerite crystal form cut parallel to the $(1\bar{1}0)$ plane (crystal is illustrated using the SHAPE program). Polysynthetically twinned sphalerite crystal of crystal size 3 cm from the Huaron mines (b) and twinned sphalerite crystal of diameter 4 cm (upper left corner from the Stari Trg location (c) showing re-entrant angles. Twinned sphalerite with pyrite, arsenopyrite and calcite crystals, Stari Trg location, A. Rečnik collection.

Rudišče Stari Trg sestavljajo večinoma nagubane kamnine triasne starosti. Dve veliki leči apnenca v jedru antiklinale obdajajo metamorfozirani skrilavi glinavci v obliki filita, kremenovi sericitni skrilavci, ki prehajajo v kvarcitne skrilavce in kvarcit (SCHUMACHER, 1950; DROVENIK, 1982). Kamnine so bile v terciarju podvržene močnemu gubanju in prelamljanju. V miocenu je prišlo do preboja kremenovega latita v tektonsko brečo temenskega dela antiklinale in tako je bil omogočen dostop hidrotermam, ki so povzročile v kamninah številne hidrotermalne spremembe. Glede na raziskave je orudjenje v Trepči večfazno (DROVENIK ET AL., 1970). Večji del mineralov naj bi nastajal pri katatermalnih in mezotermalnih pogojih. Masivna rudna telesa so večinoma nastajala kot posledica nadomeščanja bolj ali manj marmoriziranega apnenca s sulfidi (DROVENIK, 1982). Ekonomsko najpomembnejša minerala v obdobju rudarjenja v tem rudišču sta bila galenit in sfalerit.

Območje nahajališča Huaron sestoji predvsem iz apnenca kredne starosti in iz terciarnih kontinentalnih sedimentnih kamnin. Kamnine so močno nagubane in pretrte, prišlo pa je tudi do intruzij kremenovega monzonita. Dotok hidrotermalnih raztopin je povzročil mineralizacijo in spremembe kamnin. V nahajališču opazimo conarno zgradbo, ki se iz centra razširja navzven nesimetrično. V osrednjem delu prevladujejo bakrove rude, v zunanjih delih pa s svincom bogate rude. Huaron je kompleksno bakrovo-svinčevo-cinkovo-srebrovo nahajališče, kjer zasledimo tri večja obdobja mineralizacije kot posledice dotoka hidrotermalnih raztopin (CROWLEY ET AL.,

1997). Bogastvo mineralnih surovin tega območja omogoča obsežno pridobivanje srebra, svinca in cinka.

EKSPERIMENTALNE METODE

Priprava vzorcev

Po pregledu kristalov sfalerita z optičnim in vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) smo izbrali območja primerna za raziskave s presevnim elektronskim mikroskopom (TEM). Kristale sfalerita smo razrezali vzporedno z (110) ravnino, pri čemer je vsaka rezina vsebovala vsaj eno dvojčično ravnino. Rezine smo razrezali v krožce s premerom 2,3 mm, pri čemer je bila dvojčična meja postavljena pri sredini krožca. Vzorce smo vstavili v medeninaste obročke, stanjšali na debelino 100 μm in jih jamičasto stanjšali do debeline 20 μm v sredini. Področja, presečna za elektrone, smo dosegli z ionsko erozijo. Center vzorca smo s plazmo argonovih ionov z energijo 4 kV tanjšali toliko časa, da smo ga v sredini perforirali in s tem dobili področja, presečna za elektrone.

Določitev orientacije polarne osi

Za določitev absolutne orientacije polarne osi v kristalih sfalerita smo uporabili elektronsko mikrodifrakcijsko metodo (MADER IN REČNIK, 1998). Ta metoda nam omogoča določitev absolutne orientacije polarne osi preko ploskovnih napak v necentrosimetričnih kristalih. Tudi v sfaleritu sta dve vrsti tetraederskih intersticij, ki so usmerjene v nasprotnih smereh vzdolž $\langle 111 \rangle$ polarnih osi. Cinkovi atomi zasedajo le eno vrsto

tetraederskih praznin, to pa je tudi vzrok za necentrosimetričnost sfaleritne zgradbe. Eksperimente smo opravili na konvencionalnem presevnem elektronskem mikroskopu (TEM), ki obratuje pri pospeševalni napetosti 200 kV (JEM 2000FX, Jeol, Tokio, Japonska). S kvantifikacijo eksperimentalnih mikrodi-frakcijskih vzorcev smo na obeh straneh (111) dvojčične meje določili orientacijo $\langle 111 \rangle$ polarnih osi.

Visokoločljivostna transmisijska elektronska mikroskopija

Visokoločljivostni presewni elektronski mikroskop (JEM 2010F, Jeol, Tokio, Japonska), ki pri napetosti 200 kV doseže ločljivost 0,19 nm, smo uporabili za preučevanje translacijskega stanja in lokalne zgradbe ploskovnih napak. Mrežne slike smo posneli v coni [1 $\bar{1}$ 0].

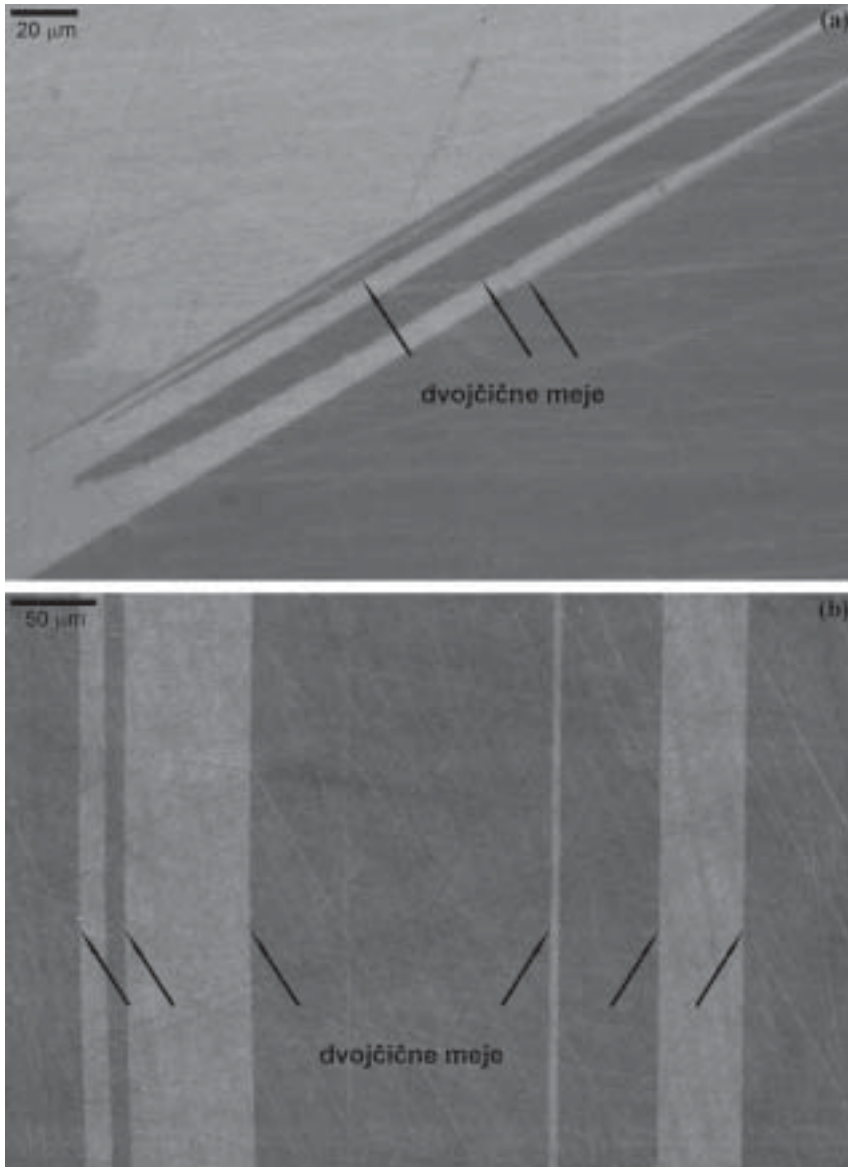
Energijska disperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov (eds)

Za določitev kemijske sestave v smereh, ki prečkajo ploskovne napake, smo uporabili energijsko-disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (EDS). Analize smo izvedli z uporabo visokoločljivostnega presevnega elektronskega mikroskopa (HRTEM), ki obratuje pri napetosti 200 kV (JEM 2010F, Jeol, Tokio, Japonska) in je opremljen s Si(Li) EDS detektorjem. Pri EDS analizah smo uporabili elektronski snop z različnimi premeri, pri čemer smo obdržali snop pri vseh meritvah koncentrično na istem mestu na ploskovni napaki. S takšno analitično metodo (MBD-“multiple beam diameter”) lahko določimo zelo majhne

količine dopantov prisotnih na ploskovnih napakah. Metodo MBD so razvili Walther, Daneu in Rečnik za analizo vsebnosti antimona na inverznih mejah v ZnO (REČNIK ET AL., 2001).

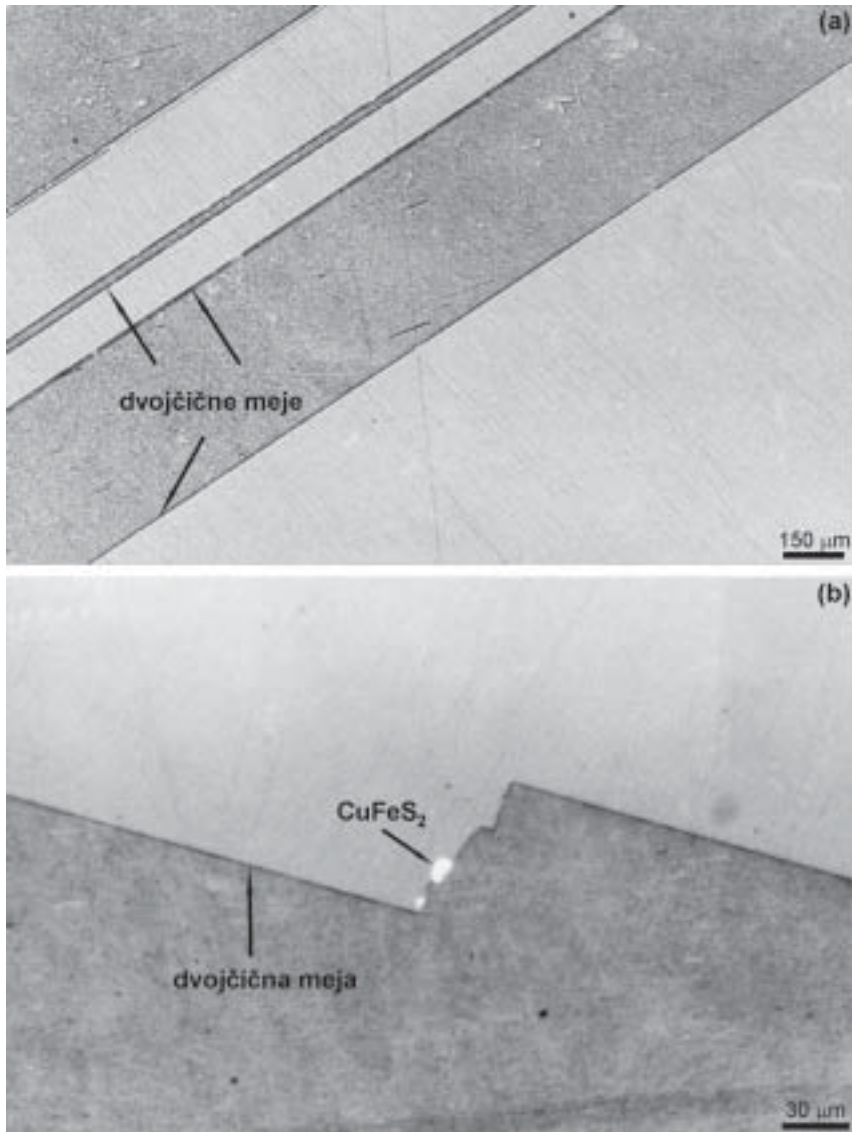
REZULTATI

Kristali sfalerita iz nahajališča Stari Trg (Trepča) na Kosovem in iz nahajališča Huaron iz Peruja dosežejo velikosti tudi do 10 cm. Trepčanski sfaleriti so zaradi precej visoke vsebnosti železa (~12 ut. %) črno obarvani, medtem ko so sfaleritovi kristali iz nahajališča Huaron z bistveno nižjo vsebnostjo železa temnorjavi, v stanjšanih območjih tudi medeninasto rumeni. Kristali iz obeh nahajališč so makroskopsko dvojčeni po {111} ravninah, na njih pa so lepo izraženi vpadni koti, značilni za dvojčene kristale. Mikrostruktura polirane in jedkane površine kristalov sfalerita je lamelarna in je posledica razlike v jedkanju zaradi drugačne orientacije sosednjih lamel. Širina lamel je zelo različna in znaša od nekaj nanometrov pa celo do več milimetrov (slika 2, slika 3a). Zanimivo je, da sta mikrostrukturi iz preiskovanih nahajališč skoraj identični.



Slika 2. Dvojčične lamele v kristalih sfalerita, rezanih vzdolž $(1\bar{1}0)$ ravnine iz nahajališča Stari Trg (Trepča), Kosovo **(a)** in nahajališča Huaron, Peru **(b)**. Širina lamel je lahko od nekaj nanometrov pa tudi do več milimetrov. **(a)** in **(b)** SEM posnetek, sekundarni elektroni.

Figure 2. An image of a $(1\bar{1}0)$ cross-section showing twin lamellas in sphalerite crystals from Stari Trg location, Kosovo **(a)** and Huaron mines location, Peru **(b)**. Width of the lamellas ranging from few nanometers to several millimeters. **(a)** and **(b)** SEM image, secondary electrons.

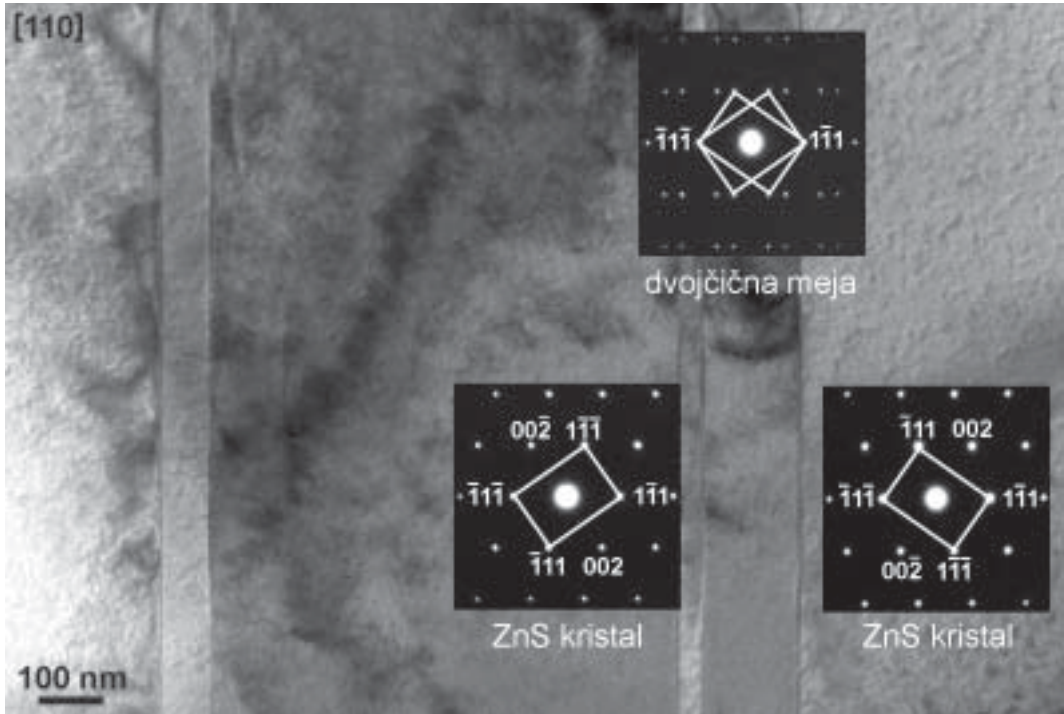


Slika 3. Polirana in jedkana površina dvojčenih kristalov sfalerita iz rudnika Stari Trg (Trepča). **(b)** Zrna halkopirita (CuFeS_2) so kristalila vzdolž dvojčičnih mej. **(a)** in **(b)** Optični mikroskop, odbita svetloba, vzporedni nikoli.

Figure 3. Micrographs of polished and etched cross-section of twinned sphalerite crystals, Stari Trg (Trepča) location. **(b)** Chalcopyrite (CuFeS_2) grains segregated along the twin boundaries. **(a)** in **(b)** Optical microscope, reflected polarized light, parallel nicols.

Slika 4, posneta na presevnem elektronskem mikroskopu, prikazuje vzporedne $\{111\}$ dvojčične meje. Iz pripadajočih uklonskih slik lahko vidimo, da so vzporedno

potekajoče ploskovne napake dejansko dvojčične meje. Stična ravnina dvojčka je (111) ravnina sfaleritne strukture.

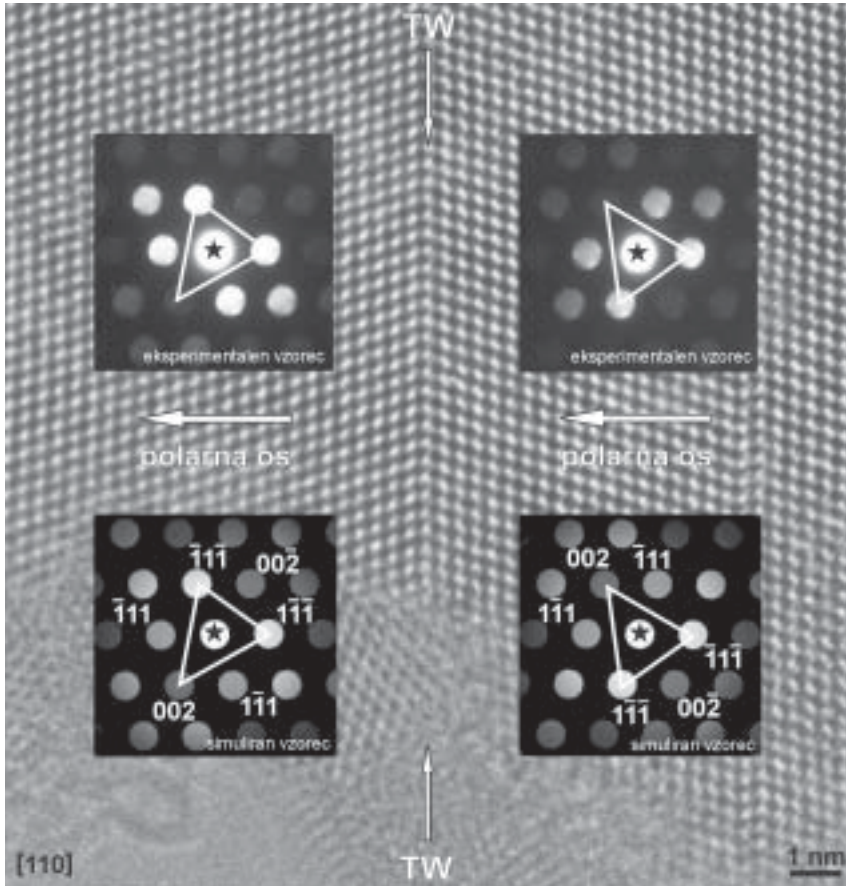


Slika 4. Vzporedne $\{111\}$ dvojčične meje s pripadajočimi elektronskimi difrakcijskimi vzorci, posnetimi na dvojčični meji in na območju brez ploskovnih napak, TEM posnetek.

Figure 4. TEM micrograph of parallel $\{111\}$ twin boundaries with twin and matrix electron diffraction patterns.

Orientacija polarne osi preko dvojčičnih mej

Ekperimentalna mikrodifrakcijska vzorca, posneta v tankih območjih dvojčičnih lamel, sta prikazana na sliki 5.



Slika 5. Dvojčična meja v kristalu sfalerita, posneta v coni $[110]$ s pripadajočimi eksperimentalnimi in simuliranimi mikrodifrakcijskimi vzorci. Polarna os preko (111) dvojčičnih meja (TW) v sfaleritu ne spremeni smeri.

Figure 5. Twin boundary recorded in the spherulite $[110]$ zone axis with the corresponding experimental and simulated micro-diffraction patterns. There is no inversion of the polar axis across the (111) twin boundaries in spherulite.

Zaradi necentrosimetričnosti sfaleritne strukture lahko opazimo asimetrijo v jakosti uklonov kot so (002) in $(00\bar{2})$ ter $(\bar{1}11)$ in $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, ki medsebojno niso povezani z zrcalno

ravnino te strukture. Glede na izračune se jakost uklona $(00\bar{2})$ v primerjavi z jakostjo (002) uklona z naraščajočo debelino večja, prav tako se večja tudi jakost uklona $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ v

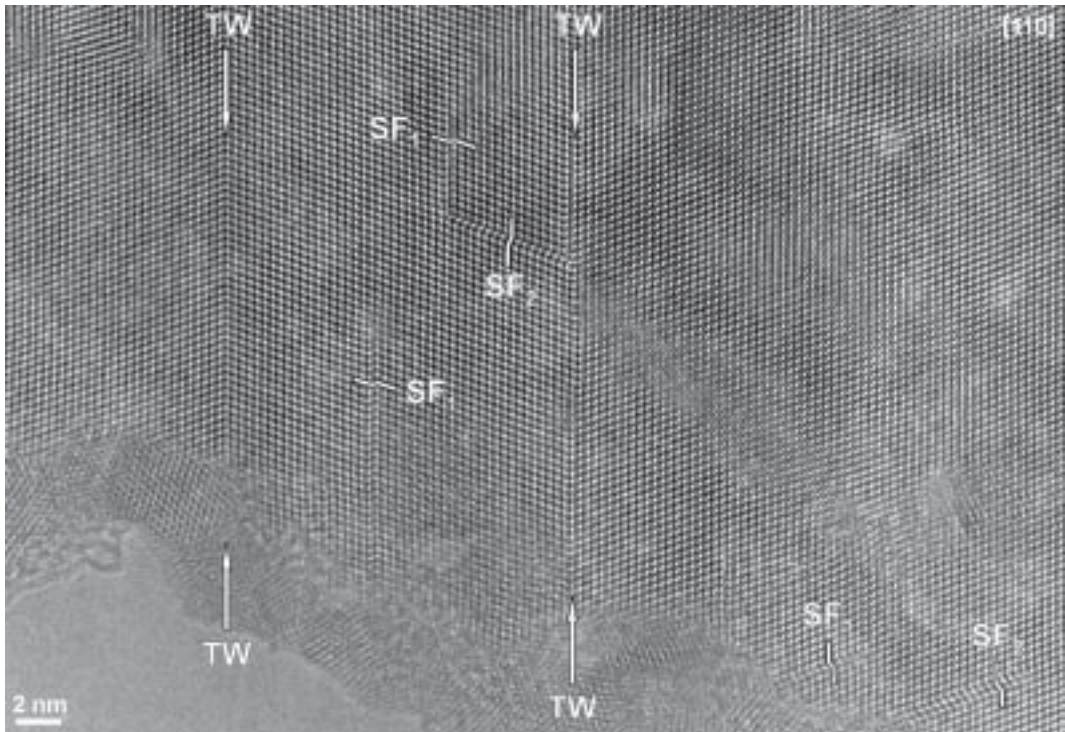
primerjavi z uklonom ($\bar{1}11$). Ti izračuni nam omogočajo pravilno indeksiranje eksperimentalnih mikrodifrakcijskih vzorcev. Na podlagi eksperimentalnih in simuliranih mikrodifrakcijskih vzorcev in izračunov lahko zaključimo, da je v kristalih sfalerita polarna os na obeh straneh dvojčične meje obrnjena v isto smer.

Kristalografske značilnosti in atomarna zgradba $\{111\}$ ploskovnih napak

Notranjo zgradbo sfalerita predstavlja izmenjevanje plasti gostega zloga anionov (ABC) s plastmi gostega zloga kationov

($\alpha\beta\gamma$) vzdolž $\langle 111 \rangle$ smeri. Plasti gostega zloga v sfaleritnih kristalih imajo 3C zlogovno ureditev (...A β -B γ -C α ...).

Ploskovne napake se v kristalih sfalerita raztezajo vzdolž $\{111\}$ ravnin. Najpogosteje opažene ploskovne napake so zlogovne napake wurtzitnega tipa, medtem ko so $\{111\}$ dvojčične meje precej redkejše (slika 6). Dvojčične meje se navadno pojavljajo v ($\bar{1}11$) in ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) parih in se raztezajo preko celotnega kristala, zlogovne napake pa se pojavljajo povsem naključno po kristalu in zelo pogosto tvorijo poljubno mrežje.



Slika 6. Vzporedni $\{111\}$ dvojčični meji (TW) in številne zlogovne napake (SF), posnete v coni $[110]$.

Figure 6. A crystalline area in the $[110]$ zone axis contains parallel $\{111\}$ twin boundaries (TW) and several stacking faults (SF).

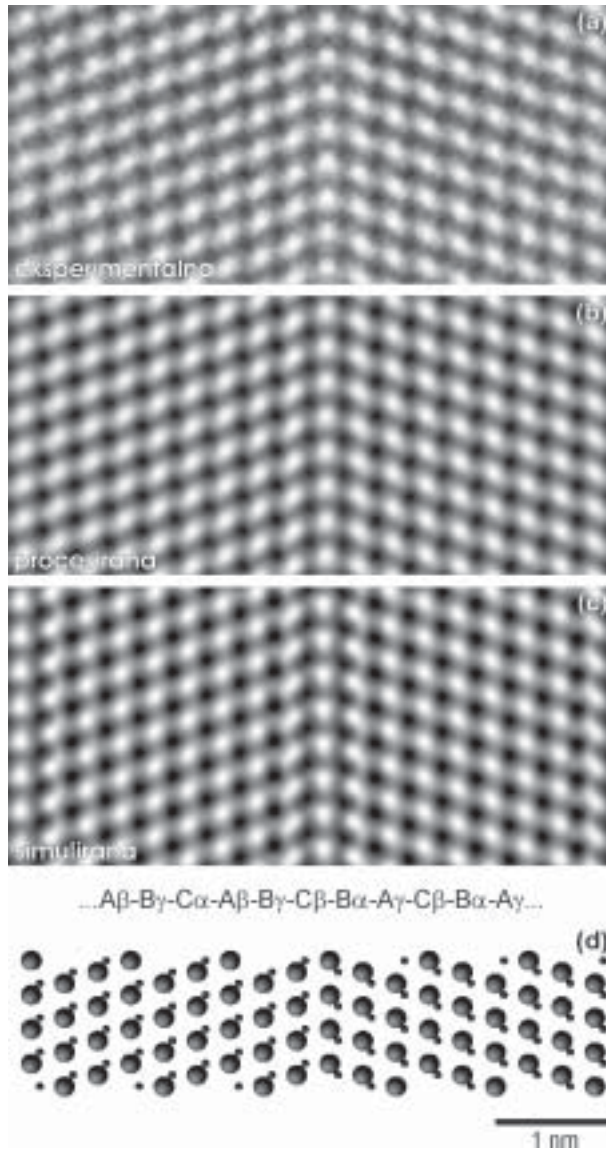
Zlog preko (111) dvojčične meje lahko v sfaleritu zapišemo kot:

...A β -B γ -C α -A β -B γ -C β -B α -A γ -C β -B α -A γ ...
rotacijski dvojček,

kjer wurtzitemu zlogu atomov Zn ($\beta\gamma\beta$) sledi wurtzitni zlog atomov S (BCB).

Dvojčične meje v kristalih sfalerita lahko torej označimo kot rotacijske dvojčične meje.

V kristalih sfalerita smo opazili dva tipa

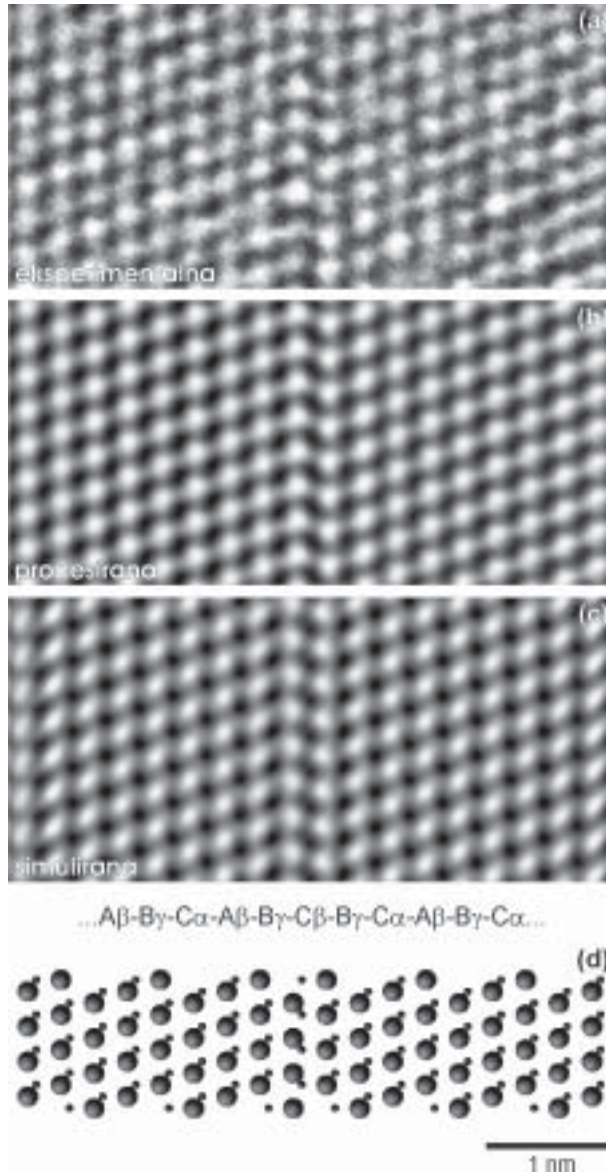


Slika 7. Eksperimentalna (a) visokoločljivostna TEM slika (111) dvojčične meje posneta v coni [110]. Procesirana (b) in simulirana (c) slika ter pripadajoči model (d) (111) dvojčične meje.

Figure 7. Experimental HRTEM image of (111) twin boundary recorded in the [110] zone axis (a). Processed (b) and simulated (c) images with the corresponding atomic model for the (111) twin boundary.

zlogovnih napak wurtzitnega tipa. Pri prvem tipu zlog preko zlogovne napake obsega dvojni wurtzitni zlog Zn ($\beta\gamma\beta\gamma$) in S (BCBC) plasti:

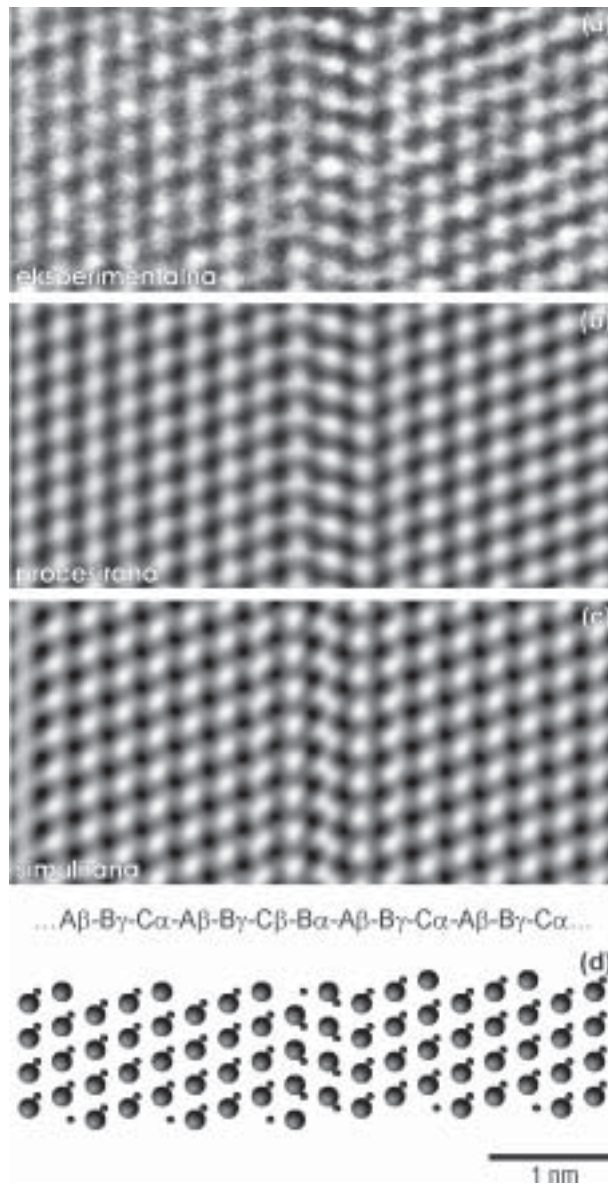
...A β -B γ -C α -A β -B γ -C β -B γ -C α -A β -B γ -C α ...
zlogovna napaka SF₁



Slika 8. Eksperimentalna (a) visokoločljivostna TEM slika zlogovne napake SF₁, posneta v coni [110]. Procesirana (b) in simulirana (c) slika ter pripadajoči model (d) enojne zlogovne napake wurtzitnega tipa SF₁.
Figure 8. Experimental HRTEM image of stacking fault SF₁ recorded in the [110] zone axis (a). Processed (b) and simulated (c) images with the corresponding atomic model for the single stacking fault (SF₁).

Pri drugem tipu zlogovnih napak pa sta dve plasti z wurtzitim zlogom ločeni z eno sfaleritno plastjo:

...Aβ-Bγ-Cα-Aβ-Bγ-Cβ-Bα-Aβ-Bγ-Cα-Aβ-Bγ-Cα...
zlogovna napaka SF₂



Slika 9. Eksperimentalna (a) visokoločljivostna TEM slika zlogovne napake SF₂, posneta v coni [110]. Procesirana (b) in simulirana (c) slika ter pripadajoči model (d) dvojne zlogovne napake wurtzitega tipa SF₂.
Figure 9. Experimental HRTEM image of stacking fault SF₂ recorded in the [110] zone axis (a). Processed (b) and simulated (c) images with the corresponding atomic model for the double stacking fault (SF₂).

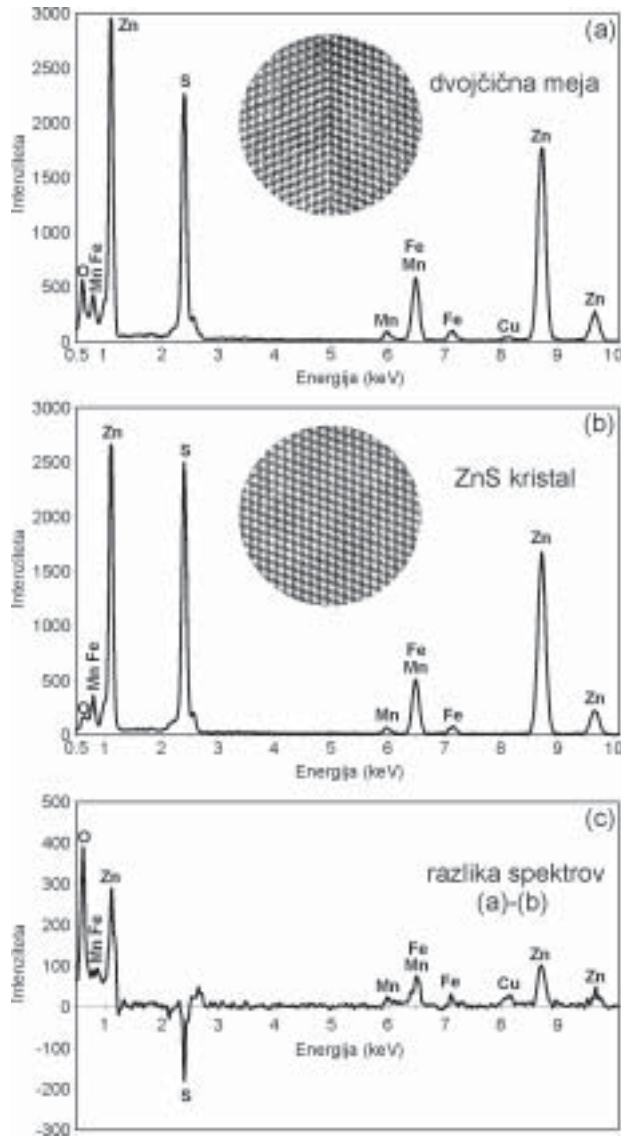
Značaj vezi preko $\{111\}$ dvojčičnih mej in zlogovnih napak ostaja zelo podoben kot je v popolni sfaleritni strukturi. Koordinacija Zn in S atomov se ne spreminja, preko napake je le rotacija ZnS_4 tetraedrov lokalno v wurtzitno lego, nadalje pa je ohranjen sfaleritni zlog. Atomske modele zlogovnih napak in rotacijskih dvojčičnih mej smo oblikovali na podlagi eksperimentalnih slik z atomarno ločljivostjo. Eksperimentalnim visokoločljivostnim slikam, posnetim na presevnem elektronskem mikroskopu, smo najprej odstranili šum, potem pa smo te procesirane slike primerjali s simuliranimi slikami, le te pa so bile izračunane na podlagi postavljenih atomarnih modelov (slike 7, 8, 9). Predlagani modeli se glede na simulirane slike zelo dobro ujemajo z dejansko zgradbo preučevanih $\{111\}$ ploskovnih napak v sfaleritnih kristalih.

Kemijska sestava dvojčičnih mej

V kristalih sfalerita zasledimo večinoma naključno razporejene vključke mineralov, ki spadajo v mineralno paragenezo rudišča Trepča oz. Huaron. Posebej velja izpostaviti pojavljanje zrn halkopirita vzdolž dvojčičnih mej v sfaleritih iz Trepče (slika 3b), medtem ko so v sfaleritih iz Huarona povsem naključno razporejena po kristalih. Izločanje halkopirita v sfaleritu je v naravnih kristalih precej pogost pojav in je v literaturi omenjen kot "halkopiritova bolezen" (BARTON IN BETHKE, 1987). Zaradi različnih načinov pojavljanja teh zrn ne moremo neposredno govoriti o morebitni prisotnosti bakra na dvojčični meji, ker pa je bila prisotnost bakra že omenjena kot možen vzrok nastanka dvojčkov v sfaleritu (SHUYUAN ET AL., 1990), bi pojavljanje z bakrom bogatega minerala halkopirita ob dvojčičnih mejah v

trepčanskih sfaleritih lahko pomagalo razjasniti razporeditev in vlogo bakra pri nastanku dvojčičnih mej. To je bil razlog, da smo se odločili podrobneje raziskati atomarno zgradbo dvojčenih kristalov iz Trepče.

Da bi pojasnili vlogo bakra, smo opravili EDS analize na dvojčičnih mejah v bližini halkopiritovih vključkov in na dvojčičnih mejah, oddaljenih od vidnih vključkov. Prisotnost bakra je bila opažena le blizu halkopiritovih zrn, pri čemer smo lokalno povečane količine bakra zasledili le na dvojčičnih mejah v bližini vključkov, z oddaljevanjem od le-teh pa se količina bakra postopoma zmanjšuje. Glede na naše EDS analize baker tako ne igra bistvene vloge pri nastanku dvojčkov. Tudi spremembe koncentracij mangana in železa glede na analize niso ostro vezane na bližino ploskovnih napak. V nadaljevanju smo primerjali EDS spektre, posnete na dvojčičnih mejah, oddaljenih od vključkov in na območjih brez ploskovnih napak. Edina sprememba, ki smo jo dosledno opazili na vseh dvojčičnih mejah, je bilo znižanje koncentracije S in povišana koncentracija O (slika 10).



Slika 10. EDS spektra, posneta na dvojčični meji **(a)** in v območju brez ploskovnih napak **(b)**. Razlika med spektroma **(c)** prikazuje prvine, prisotne na dvojčični meji.

Figure 10. EDS spectra recorded on the twin boundary **(a)** and in the fault-free ZnS crystal **(b)**. The difference spectrum **(c)** shows the elemental composition specific for the twin boundary.

Ker so razlike v koncentracijah majhne, smo se zaradi pomembnosti tega podatka odločili uporabiti analitsko metodo za določanje izredno majhnih količin prvin/dopantov na

ploskovnih napakah (REČNIK ET AL., 2001). Center snopa smo postavili na določeno mesto na dvojčični meji. Z zmanjševanjem premera snopa smo zaznali spremembe

koncentracij prvin, ki so prisotne na dvojčični meji. Te meritve so ponovno pokazale na povišano koncentracijo O na dvojčičnih mejah.

Tabela 1. Rezultati EDS analiz, merjenih pri snopih z različnimi premeri

polmer, r [nm]	relativna Intenziteta, I_S	relativna intenziteta, I_O	$\frac{I_S}{I_O} \cdot \frac{k_O}{k_S}$	δ_{ox} [nm]	x_{ox}
13,5	10424	625	31,09	0,6084	1,982
17,1	11533	577	38,86	0,6063	1,975
20,6	12608	479	51,18	0,5411	1,762
24,2	13704	480	55,51	0,5788	1,885
27,8	14817	493	58,44	0,6261	2,040
31,3	16238	445	70,95	0,5623	1,832
34,9	17500	447	76,12	0,5752	1,874
38,5	19563	474	80,25	0,5941	1,935

Opomba: $k_S = 1,853$, $k_O = 0,953$ (izračunani k-faktorji); $x_{ss} = 0,25$ at.% (vsebnost O v kristalu ZnS glede na vsebnost S); δ_{ox} - širina meje, zasedene z atomi O; x_{ox} (delež O, izmerjen vzdolž dvojčične meje v smislu celotne širine (111) plasti (0,307 nm).

DISKUSIJA

Kristali sfalerita iz nahajališč Trepča na Kosovem in Huaron v Peruju so polisintetsko dvojčeni. Morfologija teh kristalov nam govori o ravnem značaju nastanka teh kristalov. Poleg dvojčkov smo v sfaleritih po {111} ravninah zasledili tudi veliko število zlogovnih napak.

Z eksperimenti za določanje absolutne orientacije polarne osi je bilo v necentrosimetričnem sfaleritu pokazano, da polarna os na obeh straneh dvojčične meje poteka v isti smeri in lahko torej govorimo o rotacijskem tipu dvojčkov. Pri dvojčkih in

zlogovnih napakah se pojavlja lokalni heksagonalni zlog. V primeru enojnih dvojčičnih mej se heksagonalni zlog pojavi enkrat, pri vzporednih dvojčičnih mejah in zlogovnih napakah wurtzitnega tipa pa dvakrat zaporedoma. Zlogovne napake tipa SF₂ bi lahko poimenovali tudi nanodvojčki, saj imamo v tem primeru podobno situacijo kot pri dveh vzporednih dvojčičnih mejah. Tako imamo med dvema vzporednima heksagonalnima plastema eno plast v sfaleritni (ccp) poziciji, pri vzporednih dvojčkih pa več plasti, ki imajo kubični gosti zlog.

Kopičenje bakra ob dvojčičnih mejah je kot kaže posledica izločanja bakra iz sfaleritne strukture pri znižanju temperature, v kateri lahko nadomešča Zn^{2+} . $\{111\}$ dvojčične ravnine so območja, kjer poteka difuzija preko kristala bistveno hitreje, kot preko območij brez napak (WILLIAMS, 1972). Nastanek halkopiritnih zrn ($CuFeS_2$) vzdolž dvojčičnih mej je najverjetneje posledica difuzije ionov bakra in reakcije z železom v sfaleritnih kristalih. Povišana vsebnost bakra na dvojčičnih mejah je kot kaže izključno vezana na bližino halkopiritnih vključkov.

Prisotnost kisika in znižana koncentracija žvepla v bližini dvojčičnih mej je verjetni razlog za nastanek dvojčkov sfalerita v Trepči. Primanjkljaj žvepla v okolju lahko povzroči prehod iz kubične oblike v heksagonalno (AKIZUKI, 1981) in v kristalih sfalerita tako pride do lokalne neurejenosti zloga. Analize trepčanskih sfaleritov kažejo na značilno zmanjšanje koncentracije žvepla na (111) dvojčičnih mejah, ki je povezano s povišanjem koncentracije kisika. Podobna elektronska konfiguracija O^{2-} in S^{2-} omogoča njuno medsebojno nadomeščanje in stabilizacijo lokalnega heksagonalnega zloga. Obmejna kemijska sestava in zlog sta tako primerljiva z mineralom cinkitom (ZnO), ki ima pri nizkih temperaturah wurtzitno strukturo. Poleg tega je vez Zn-S manj ionska in teži k sfaleritnemu zlogu, medtem ko ima vez Zn-O pretežno ionski značaj in preferira wurtzitni zlog, kar se ujema z našimi opažanji. Torej lahko trdimo, da je vzrok za dvojčenje v sfaleritu povišana vsebnost kisika, prisotnega pri rasti kristalov.

SUMMARY

In our study of the structure and chemistry of planar faults we used natural sphalerite crystals from the Stari Trg (Trepča) mines, Kosovo and from the Huaron mines, Peru. The crystals from both localities are macroscopically twinned in the $\{111\}$ planes. The growth origin of $\{111\}$ twins is reflected in the morphology of the sphalerite crystals.

Polarity determination experiments have shown that the polar axes point in the same direction on both sides of the twin boundary and therefore we may classify the twin boundaries in sphalerite crystals as rotation twin boundaries. Besides the twin boundaries the most frequently observed type of planar faults in sphalerite crystals are the wurtzite-type stacking faults that show a simple hexagonal stacking disorder and often form random networks. The segregation of copper along the twin boundaries has been related to the precipitation of chalcopyrite grains, whereas the increase in oxygen concentration that is accompanied by a decrease in sulfur concentration, seems to be the cause for twin formation in sphalerite. The local hexagonal stacking along the twin boundaries is stabilized by the replacement of S^{2-} with O^{2-} , which is possible due to their similar electronic configurations. Other impurities may influence the local ccp-hcp transition temperature, however, they do not trigger the twin formation.

REFERENCE

- AKIZUKI, M. (1981): Investigation of phase-transition of natural ZnS minerals by high-resolution electron-microscopy. *American Mineralogist* 66, 1006-1012.
- BARTON, P.B., JR. IN BETHKE, P. M. (1987): Chalcopyrite disease in sphalerite: pathology and epidemiology. *American Mineralogist* 72, 451-467.
- CROWLEY, J. A., VURRIER, R. H. & SZENICS, T. (1997): Mines and Minerals of Peru. *Mineralogical Record* 28 (4), 67-70.
- DROVENIK, M., LESKOVŠEK, H., PEZDIĆ, J. & ŠTRUCL, I. (1970): Izotopska sestava žvepla v sulfidih nekaterih jugoslovanskih rudišč. *Rudarsko-metalurški zbornik* 2/3, 153-173.
- DROVENIK, M. (1982): *Nahajališča mineralnih surovin*, Monografska publikacija, Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana, 1. del, 188 p.
- ENGEL, G. E. & NEEDS, R. J. (1990): Total energy calculations on zinc sulphide polytypes. *Journal of Physics - Condensed Matter* 2, 367-376.
- KNITTER, ST. & BINNEWIES, M. (1999): Der Chemische Transport von Mischkristallen in den Systemen MnS/ZnS, FeS/ZnS und FeS/MnS. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 625, 1582-1588.
- MADER, W. & REČNIK, A. (1998): Determination of crystal polarity by electron diffraction from thin crystals. *Physica Status Solidi (a)* 166, 381-395.
- MINČEVA-STEFANOVA, J. (1981): Effect of isomorphous iron on the crystal growth of sphalerite. *Bulletin de Minéralogie* 104, 120-127.
- PÓSFAL, M. & BUSECK, P. R. (1997): Modular structures in sulphides: sphalerite/wurtzite-, pyrite/marcasite-, and pyrrhotite-type minerals, In S. Merlino, Ed., *EMU Notes in Mineralogy: Modular Aspects of Minerals* 1, 193-235.
- RAMDOHR, P. (1969): The ore minerals and their intergrowths, *Pergamon Press, Oxford, U.K.*, 1174 p.
- REČNIK, A., DANEU, N., WALTHER, T. & MADER, W. (2001): Structure and chemistry of basal-plane inversion boundaries in antimony oxide-doped zinc oxide. *Journal of the American Ceramic Society* 84, 2657-2668.
- SCHUMACHER, F. (1950): Die Lagerstätte der Trepča und ihre Umgebung. *Izdavačko poduzeće saveta za energetiku i ekstraktivnu industriju vlade FNRJ, Beograd*, 65 p.
- SCOTT, S. D. & BARNES, H. L. (1972): Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36, 1275-1295.
- SHUYUAN, Z., CHANGXIN, G., BILIN, LI., & SHUN, T. (1990): A high-resolution electron microscopy study of microstructure of ZnS powder phosphors with different dopants. *Philosophical Magazine* 62, 387-394.
- SMITH, F. G. (1955): Structure of zinc sulfide minerals. *American Mineralogist* 40, 658-675.
- ŠROT, V., REČNIK, A., SCHEU, C., ŠTURM, S. & MIRTIČ, B. (2003): Stacking faults and twin boundaries in sphalerite crystals from the Trepča mines in Kosovo. *American Mineralogist* 88, 1809-1816.
- WILLIAMS, V. A. (1972): Diffusion of some impurities in zinc sulphide single crystals. *Journal of Materials Science* 7, 807-812.