

DUBRAVKO ŠIFTAR i BORIS ŠINKOVEC

POJAVA CELESTINA I KALCIOSTRONCIJANITA KOD MRZLIH VODICA U GORSKOM KOTARU

Iznijeti su rezultati ispitivanja celestina i kalciostroncijanita iz baritnog ležišta kod Mrzlih Vodica u Gorskom kotaru.

UVOD

Ležišta i pojave barita u Gorskom kotaru nalaze se u istom baritno-dolomitnom horizontu u prelaznoj zoni između perma i donjeg trijasa (Šiftar & Šinkovec, 1972). Ekonomski najvažnija ležišta nalaze se u blizini sela Homer kod Lokava na istočnom rubu paleozojskog prodora i kod sela Mrzle Vodice na krajnjem zapadnom rubu tog prodora. Prema mišljenju Jurkovića (1959) ova su ležišta submarinsko-ekshalativnog sedimentnog tipa.

Oko 1,5 km zapadno od Mrzlih Vodica u neposrednoj blizini izvora Mrzlice nalazi se izdanak barita u dolomitu. Proučavanjem tog izdanka utvrdio je D. Šiftar prisutnost stroncijevih minerala celestina i kalciostroncijanita. Ovi su minerali podrobnije ispitani jer je to prva njihova registrirana pojava na području baritnih ležišta u Gorskom kotaru.

Celestin se pojavljuje u gustim i fibrozim mineralnim agregatima. Boja mu je jedva primjetno modrikasta. Pod mikroskopom se opažaju pločasti kristali dužine od 0,1 do 5 mm, najčešće od 1 do 2 mm, koji izgrađuju zrakaste mineralne agregate. Zapažaju se i gelne strukture predstavljene bubrežastim i lepezastim sitnozrnim mineralnim agregatima. Često je celestin zahvaćen procesima trošenja te je stoga zamućen. Po pukotinama kalavosti i po rubovima zrna celestin je mjestimice prešao u stroncijanit, a i pojedini kristali i kristalni agregati gotovo su potpuno potisnuti stroncijanitom. Od sličnog barita celestin se razlikuje nešto nižim indeksom loma. Izmjeren je kut optičkih osi 2V koji iznosi $+ 51^{\circ}$.

Odnos celestina prema baritu nije jednoznačno određen. U nekim uzorcima celestin ispunjava šupljine preostale nakon kristalizacije barita, dok je u drugim uzorcima obratno. Iz toga se može zaključiti da su oba minerala kristalizirala približno istovremeno iz gela za vrijeme dijagenese sedimenta.

Kalciostroncijanit je mnogo rjeđi od celestina. Javlja se uz celestin, barit i dolomit u šupljinama stijene u obliku zrakastih i bubrežastih agregata milimetarskih dimenzija; iz tih agregata strše sićušni šiljati kristali dužine najviše do 0,5 mm. U mikroskopskom preparatu opažaju se sitnozrne mineralne nakupine, a česti su i radijalno zrakasti mineralni agregati. Po optičkim svojstvima i načinu pojavljivanja sličan je aragonitu.

FIZIKALNA I KEMIJSKA ISTRAŽIVANJA

Celestin

Za određivanje gustoće, za kemijsku, spektralnu i rendgenografsku analizu uzet je isti materijal; u njemu se pod mikroskopom nisu zapažale nikakve primjese.

Gustoća

Izabrani materijal usitnjen je na fragmente dimenzija 0,12–0,25 mm. Gustoća je određena piknometrom uz upotrebu m-ksilena.

$$d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 4,005 \pm 0,004$$

Kemijska i spektralna kvantitativna analiza

Uzorak je raščinjen s osmerostrukom količinom Na_2CO_3 , ohlađena talina izlužena je vodom, a talog karbonata odfiltriran i dobro ispran razrijeđenom otopinom Na_2CO_3 .

U filtratu je određen SO_3 gravimetrijski kao BaSO_4 . Karbonati su otopljeni u razrijeđenoj dušičnoj kiselini pa je barij određen kao kromat nakon dvokratnog taloženja u homogenoj otopini; stroncij je u filtratu iza kromata istaložen kao karbonat te je nakon ispiranja i otapanja taloga konačno istaložen i određen kao SrSO_4 . Gubitak žarenjem određen je žarenjem na temperaturi od 950°C .

Kalcij nije određen kemijskom analizom jer nijedna metoda separacije od Sr (i Ba) ne bi dala zadovoljavajuće rezultate s obzirom na malene količine kalcija. Stoga je određen kvantitativnom spektralnom analizom po metodi dodatka, mjerenjem odnosa intenziteta određenih spektralnih linija kalcija i stroncija.

Kemijski sastav celestina (Chemical composition of celestite)

SrO	51,80%
BaO	4,55
CaO	0,49
SO_3	43,22
$\text{H}_2\text{O}^{105^{\circ}}$	0,00
Gubitak žarenjem (ign. loss)	0,02
	100,08

Analičar D. Šiftar

Iz kemijske analize, pretpostavljajući da gubitak žarenjem potječe od minimalnih primjesa dolomita, dobiva se preračunavanjem ovaj sastav celestina:

SrSO ₄	91,88%
BaSO ₄	6,93
CaSO ₄	1,19

Kvalitativna spektralna analiza

Spektralna analiza izvršena je kvarcnim spektrografom srednje disperzije ISP-30. U uzorku celestina identificirane su linije ovih elemenata: Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Si, Sr, Ti i V. Linije stroncija i barija su brojne, od kalcija i magnezija prisutno je nekoliko najintenzivnijih. Od ostalih navedenih elemenata utvrđene su samo 2-3 od najintenzivnijih linija koje su mahom slabo ili vrlo slabo izražene (Al, Mn, V).

Rendgenografska analiza

Uzorak je analiziran metodom praška u komori promjera 114,6 mm (Philips). Film je smješten po metodi Straumanisa. Upotrijebljena je bakarna antikatoda i nikalni filter. Uz jakost struje od 18 mA i napon od 34 kV eksponirano je 4 sata. Intenziteti refleksa procijenjeni su vizuelno (skala od 1 do 10).

Osim linija celestina nisu utvrđene linije drugih minerala. Izmjereno je 11 međumrežnih razmaka, a navodimo podatke za najintenzivnije linije.

Rendgenografski podaci za celestin
(X-ray powder data of celestite)

d (Å)	I
3,30	8
2,977	8
2,740	5
2,680	4
2,050	10
2,012	10

Kalciostroncijanit

Zbog načina pojavljivanja kalciostroncijanita nije bilo moguće dobiti potrebnih količina dovoljno čistog materijala za sva ispitivanja. Pri struganju sitnih kristala s podloge nije se moglo izbjeći tomu, da bude zahvaćen i materijal te podloge.

Kemijska i spektralna analiza

Prah uzorka otapan je u hladnoj razrijeđenoj dušičnoj kiselini (1:10). Neotopljeni dio je odfiltriran, a dušičnokiselni filtrat uparen do suha. Izlu-

čeni nitrati osušeni su na 130°C, a zatim je pomoću dušične kiseline ($d=1,46$) odvojen kalcij od stroncija (i barija). Konačno su kalcij i stroncij određeni kompleksometrijskom titracijom.

Barij je određen kvantitativnom spektralnom analizom.

Ugljični dioksid određen je hvatanjem u amonijakalnoj otopini $BaCl_2$, pa kompleksometrijskom titracijom barija u izlučenom $BaCO_3$.

Kemijski sastav kalciostroncijanita
(Chemical composition of calciostrontianite)

Analitičar: D. Šiftar

SrO	57,60%
CaO	9,85
BaO	0,23
CO ₂	32,37
	100,05

Preračunavanjem se dobiva ovaj sastav kalciostroncijanita:

SrCO ₃	82,11%
CaCO ₃	17,59
BaCO ₃	0,30

Za kvantitativnu spektralnu analizu uzorak je otapan u hladnoj razrijeđenoj solnoj kiselini (1:10). Neotopljeni dio je odfiltriran i izaren. Filtrat je nakon dodatka par kapi koncentrirane sumporne kiseline uparen do suha, a ostatak izaren na 400°C. Dobiveni sulfati podvrgnuti su kvantitativnoj spektralnoj analizi uz upotrebu baždarnih smjesa sličnog sastava. Na temelju mjerenja odnosa intenziteta za linije kalcija, barija i stroncija te nakon preračunavanja u karbonate dobiven je ovaj sastav kalciostroncijanita:

SrCO ₃	82,3%
CaCO ₃	17,4
BaCO ₃	0,3

Utvrđena je prisutnost magnezija u količini od 0,007%.

Kvantitativna spektralna analiza neotopljenog dijela pokazala je da se radi o baritu s oko 2,8% SrSO₄.

Osim brojnih linija barija i nekoliko najintenzivnijih linija stroncija identificirano je u spektru neotopljenog dijela više najintenzivnijih linija Si, Al i Fe, nekoliko linija Ca, Mg, Mn, Ti i V te linija Pb 2833, 1 A.

Rendgenografska analiza

Ova analiza izvršena je na isti način kao i analiza celestina. Osim linija kalciostroncijanita ustanovljene su dvije najintenzivnije linije barita koje su u rendgenogramu slabo izražene. Taj barit potječe iz podloge agregata kalciostroncijanita.

Rendgenografski podaci za kalciostroncijanit
(X-ray powder data of calciostronctianite)

d (Å)	I
3,49	10
3,40	8
2,98	2
2,81	5
2,52	2
2,42	7
2,158	2
2.032	10
1,959	4
1,929	3
1,882	6
1,805	6

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Provedenim analizama utvrđeno je da su ispitani minerali celestin i kalciostroncijanit.

U skladu s udjelom BaSO_4 gustoća ovog celestina nešto je veća od one čistog SrSO_4 (4,00 prema 3,96). Rendgenografska analiza ukazuje na to da je barij ugrađen u kristalnu rešetku: u rendgenogramu nisu ustanovljene ni one najintenzivnije difrakcione linije barita, a dimenzije međumrežnih razmaka nešto su povećane u odnosu na dimenzije u čistom SrSO_4 . Ovaj uzorak celestina sadrži 5,65 molarnih postotaka BaSO_4 ; u prirodi ima oko 2% celestina sličan sastav (H a n o r, 1968).

Relativno mnogo kalcija sadržanog u stroncijanitu moglo bi navesti na pomisao da se radi o smjesi karbonata. Međutim, radom Hollan da i dr. (1963) pokazano je kako je potpuno moguće postojanje homogenog materijala i s najvećim do tada zabilježenim sadržajem kalcija (oko 20% CaCO_3); rendgenografskim ispitivanjem eksperimentalno dobivenih materijala utvrđena je pravilnost u smanjivanju dimenzija elementarne rešetke stroncijanita s povećanjem udjela kalcija.

U rendgenogramu ovdje ispitivanog minerala nisu zapažene linije kalcijevih minerala. Neke od difrakcionih linija eventualno prisutnog aragonita mogle bi biti prekrivene linijama stroncijanita (3,40 Å, 1,88 Å), no nisu registrirane linije aragonita koje ne koincidiraju s linijama stroncijanita. U prilog ugradnji kalcija u kristalnu rešetku govori i smanjenje dimenzija međumrežnih razmaka prema onima u čistom SrCO_3 .

Kristali u obliku vrlo strmih piramida koje smo primijetili na našem materijalu javljaju se često kod stroncijanita vrlo bogatih kalcijem (P a l a c h e, B e r m a n & F r o n d e l, 1951).

Iz literature su poznati podaci za kalciostroncijanit koji je gotovo identičan ovdje opisanom. U slijedećoj tablici navedeni su radi usporedbe međumrežni razmaci za ove minerale:

- (a) čisti SrCO_3 (Swanson i dr., 1954)
- (b) kalciostroncijanit s 14,4% CaCO_3 (Dietrich, 1960)
- (c) kalciostroncijanit sa 16–20% CaCO_3 (Mitchell i Pharr, 1961)
- (d) kalciostroncijanit iz ovoga rada, sa 17,6% CaCO_3

hkl	(a) d (Å)	(b) d (Å)	(c) d (Å)	(d) d (Å)
110	4,37	4,34	4,33	
020	4,21	4,17	4,16	
111	3,54	3,51	3,51	3,49
021	3,45	3,41	3,40	3,40
002	3,01	2,98	2,98	2,98
012	2,84	2,815	2,81	2,81
200	2,55	2,54	2,53	2,52
022	2,45		2,43	2,42
220	2,18	2,165	2,16	2,158
221	2,05	2,04	2,04	2,032
041	1,99	1,96	1,96	1,959
202	1,95	1,935	1,93	1,929
132	1,91	1,885	1,88	1,882
113	1,83	1,81	1,81	1,805

Kalciostroncijanit je sekundarni mineral nastao djelovanjem descendentskih ugljičnokiselih odnosno bikarbonatnih otopina na celestin.

Po načinu postanka celestin se ne razlikuje od barita; međutim, o uzrocima lokalne koncentracije stroncija koja je uvjetovala pojavu celestina ne može se za sada ništa određenoga reći.

Primljeno 31. 1. 1972.

Zavod za rudarsku kemiju
Zavod za mineralogiju, petrologiju i
ekonomsku geologiju
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zagreb, Pierottijeva 6

LITERATURA

- Dietrich, R. V. (1960): Calciostrontianite from Pulaski and Rockingham Counties, Virginia. – *Am. Min.* 45, 1119–1124.
- Hanor, J. S. (1968): Frequency distribution of compositions in the barite-celestite series. – *Am. Min.* 53, 1215–1222.
- Holland, H. D., Borcsik, M., Munoz, J. & Oxburgh, U. M. (1963): The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite and of Ca^{2+} with strontianite between 90° and 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 957–977.
- Jurković, I. (1959): Pojave barita u Hrvatskoj. *Geol. vjesnik*, 12, 77–94.
- Mihceev, V. I. (1957): Rentgenometričeskij opredelitelj mineralov. Gosnaučtehrizdat, Moskva.
- Mitchell, R. S. & Pharr, R. F. (1961): Celestite and calciostrontianite from Wise County, Virginia. *Am. Min.* 46, 189–195.
- Palache, C., Berman, H. & Frondel, C. (1951): Dana's System of Mineralogy, 7th ed., vol. 2. Wiley, New York & Chapman and Hall, London.
- Swanson, H. E., Fuyat, R. K. & Ugrinic, G. M. (1954): Standard x-ray diffraction pattern. *Nat. Bur. Stand. U. S.*, circ. 539, 73. (cit. prema Mitchell and Pharr).
- Šušnjara, A. & Šinkovec, B. (1972): Stratigrafski položaj ležišta barita Gorskog kotara. *Geol. vjesnik*, 25,

D. ŠIFTAR and B. ŠINKOVEC

THE OCCURENCE OF CELESTITE AND CALCIOSTRONTIANITE NEAR MRZLE VODICE IN GORSKI KOTAR

On the west border of the barite deposit of the sedimentary type near Mrzle Vodice in the Croatian province of Gorski kotar, within a barite occurrence in dolomite, D. Šiftar identified celestite and calciostrontianite.

Celestite appears in the form of dense and fibrous mineral aggregates, coloured faintly blue. On the basis of the data of a chemical and spectrochemical analysis the following composition of celestite is performed:

$SrSO_4$	91.88%
$BaSO_4$	6.93
$CaSO_4$	1.19

The density determined by the picnometric method gave the value

$$d_{40}^{20} = 4.005 \pm 0.004$$

In the emission spectrum of celestite it was possible to identify numerous lines of Sr and Ba, some lines of Ca and 2–3 weak or very weak lines of Al, Fe, Mg, Mn, Si, Ti and V.

An x-ray analysis by powder method showed the diffraction lines of celestite only-

Calciostrontianite is present only rarely and in very small amounts. It appears in cavities forming small aggregates of tiny acicular crystals. A chemical and spectrochemical analysis gave the following composition of calciostrontianite:

SrCO ₃	82.11%
CaCO ₃	17.59
BaCO ₃	0.30

An x-ray analysis did not show the presence of any calcium mineral diffraction lines.

The performed analyses confirm that the investigated minerals are celestite and calciostrontianite. The barium found by the analysis of celestite belongs to celestite crystal lattice, while calcium found in the sample of calciostrontianite belongs to calciostrontianite crystal lattice.

Calciostrontianite is a secondary mineral formed by the action of descendent bi-carbonate solutions on celestite.

The genesis of both celestite and barite is of the same type. At this moment, however, it is not possible to say anything definite about the cause of the local concentration of strontium resulting in the formation of celestite.

Received 31th January 1972.

*Department of Mining Chemistry
Department of Mineralogy, Petrology and
Economic Geology
Faculty of Mining, Geology and Petroleum
Engineering
Zagreb, Pierottijeva 6*