

Geol. vjesnik	30/2	359—362	1 tabla	Zagreb, 1978
---------------	------	---------	---------	--------------

576.8:546.431'226

Bakteriogeno otopljeni barit kao mogući izvor sekundarno mobiliziranog barija

Dubravko ŠIFTAR

Zavod za rudarsku kemiju, Rud.-geol.-naftni fakultet, Pierottijeva 6,
YU—41000 Zagreb

Bakteriogeno otapanje primarnog barita moglo je biti uzrokom postanku rekristaliziranog barita s vrlo niskim sadržajem stroncija, a izrazito obogaćenog težim izotopom sumpora. Mobilizirani ioni barija i stroncija mogli su migrirati kao sastojci sekundarnih otopina.

Nedavno provedena ispitivanja izotopnog sastava sumpora u baritu iz ležišta na području Gorskoga Kotara ukazuju na marinsko porijeklo baritnog sumpora. S obzirom na poznate podatke o karakterističnim vrijednostima izotopnog sastava marinskog sumpora u pojedinim odsjecima geološke prošlosti (npr. Pilot & dr., 1972) može se zaključiti da je baritno orudnjenje nastalo u trijasu.

U istočnoj skupini baritnih pojava kod Lokava nađen je na lokaciji Sagarica barit s neobično povišenim sadržajem sumpornog izotopa mase 34. Obogaćenje izraženo uobičajenom delta-notacijom ima vrijednost $\delta^{34}\text{S} = +48,3\text{‰}$ (s obzirom na standardni troilitni sumpor iz meteorita Canyon Diablo, USA, kojem je $\delta^{34}\text{S} = 0,00\text{‰}$). U ostalim ispitanim uzorcima barita ovog područja vrijednost $\delta^{34}\text{S}$ kreće se oko 18‰.

Vrlo visoke pozitivne vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ u prirodi nastaju kao posljedica djelovanja bakterija koje reduciraju sulfate. Ove bakterije žive u anaerobnim uvjetima, a kao oksidans potreban za životnu aktivnost služe im sulfati okoline. Enzimatskom reakcijom bakterije reduciraju sulfate pri čemu dolazi do frakcionacije sumpornih izotopa: lakšim atomima sumpora obogaćuju se produkti (H_2S , HS^- , S^{2-}), a preostali sulfat postaje bogatiji težim atomima. U prirodi se takav proces obično zbiva u slabo aeriranim pridnenim slojevima morske vode ili u mulju morskoga dna gdje ima dovoljnih količina organske tvari potrebne za redukciju. Ako neprestano pritječu dovoljne količine svježega sulfata, izotopni sastav ukupnog sulfata praktički se ne mijenja, a nastali produkti (npr. sumporovodik) bit će izotopno »lagani« s odgovarajućom konstantnom vrijednošću $\delta^{34}\text{S}$. Zbiva li se redukcija sulfata u prilikama koliko-toliko »zatvorenog« sistema, bakterije će prerađivati sve teži sulfat smanjujući postupno ukupnu količinu sulfata, ali obogaćujući ga sve više težim izotopom. Razumljivo je da će i sulfidni produkti reakcije imati sve »teži«

sumpor. Povećanje koncentracije sumporovodika iznad stanovite granice sprečava daljnju aktivnost bakterija, no obično se on uklanja taloženjem željeznih i drugih metalnih sulfida ili migracijom.

Ispitani uzorak predstavlja odlomak baritne pločice debele desetak milimetara. Barit je sitnokristalast, bijel i čist; pločica ipak nije homogena jer sadrži brojne šupljine u kojima ima svjetlosmeđe limonitne tvari. Na gornjoj površini pločice izrasli su kristalići barita pločastog habitusa, veličine do 3 mm, s mnogo adherirane limonitne tvari. Donja je površina pločice više-manje ravna, što upućuje na zaključak da je barit odlagan na već prilično očvrstloj podlozi.

U izbrusku se vidi da je barit pločice sitnozrnat agregat kristalića raspoređenih bez izražene orijentacije. Veličina zrna varira od kojih 0,05 mm do 0,3 mm. Kristalići izrasli na pločici većih su dimenzija, a u pojedinima se može razabrati zonarna građa.

Kemijskom analizom utvrđen je veoma nizak sadržaj stroncija; u baritu pločice ima 0,60% SrSO_4 , a u izraslim kristalićima samo 0,30% SrSO_4 .

Vrijednost izotopnog sastava sumpora $\delta^{34}\text{S} = +48,3\%$ određena je za barit pločice.

Nema sumnje da su kristalići nastali rekristalizacijom, no niti barit njihove pločaste podloge nije primaran. Uz makroskopski i mikroskopski izgled upućuje na takav zaključak i kemijski sastav. Dok je u primarnom baritu okolnog područja atomarni odnos Sr:Ba oko 23:1000, taj je odnos u baritu promatrane pločice samo 8:1000 (u kristalićima 4:1000). Poznato je da se rekristalizacijom barita smanjuje udio SrSO_4 , jer je ovaj na niskim i umjereno visokim temperaturama topiviji od BaSO_4 i u vodi i u kloridnim lugovima (Scherp & Strübel, 1974).

Početna faza postanka ovakvog barita s vrlo »teškim« sulfatnim sumporom mogla bi se tumačiti na dva načina. Barijevi ioni mogli su biti unešeni u sredinu koja je već sadržavala izotopno znatno otežan sulfat, ali je i oko odloženog »normalnog« barita naknadno mogla nastati sredina povoljna za djelovanje bakterija koje reduciraju sulfate. U slijedećoj su fazi uz anaerobne uvjete bakterije svojom životnom aktivnošću otapale barit proizvodeći izotopno lakši sumporovodik (odnosno HS^- ili S^{2-}) i ostavljajući smanjenu količinu sulfata, no s izotopno težim sumporom. Oslobođeni ioni Ba (i Sr) spajajući se s izotopno težim sulfatnim ionima ponovno su fiksirani u rekristaliziranom baritu čim je bila dostignuta veličina produkta topljivosti BaSO_4 . U ovoj mlađoj generaciji barita znatno je niži sadržaj stroncija zbog veće topljivosti SrSO_4 . Za migraciju je ostala potpuno slobodna ona količina iona barija i stroncija koja je ekvivalentna ukupno reduciranoj količini sulfata.

Brzina kristalizacije mlađeg barita ovisila je o brzini bakteriogene redukcije primarnog barita i o brzini migriranja iona iz reakcijskog sistema; izgleda da ova potonja nije mogla biti velika. Vrlo je vjerojatno da rekristalizacija nije vremenski mnogo zaostajala za redukcionim otapanjem.

Kasnijom oksidacijom željeznih sulfida zbog postupnog povišenja oksidacijskog potencijala sredine nastala je odgovarajuća količina sulfata koja je s dijelom preostalih iona barija mogla dati najmlađu generaciju barita.

Kombinacija izrazito niskog sadržaja stroncija u baritu i neobično visoke pozitivne vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ baritnog sumpora upućuje na veliku vjerojatnost opisanog načina otapanja i ponovne kristalizacije barita.

Otapanje barita reduktivnim djelovanjem bakterija *Desulfovibrio desulfuricans* zapaženo je u laboratorijskim pokusima (Harrison & Thode, 1958). Bakteriogenim otapanjem barita i celestina objašnjava Puchelt (1964) visoke koncentracije barija odnosno stroncija (do 2000 mg/l odnosno do 600 mg/l) u jamskim vodama ugljenokopa u Ruhru.

U prirodi se rijetko pojavljuje barit s ekstremnim vrijednostima izotopnog sastava sumpora, pa je očito da se i povoljne prilike za to rijetko ostvaruju. Takav zaključak vrijedi i za goranska ležišta barita. Bit će da je ovdje tek neka prostorno veoma ograničena anomalija paleoreljeva omogućila postanak odgovarajućeg »zatvorenog sistema«. Redukcijom sulfata oslobođeni ioni Ba i Sr dobili su priliku da migriraju, no pitanje je u kojoj im je to mjeri dozvoljavala »zatvorenost« sredine; bez obzira na to put migracije nije mogao biti dug. U vezi s tim nije na odmet spomenuti da je na istoj lokaciji utvrđena mineraloška pojava viterita (Šiftar & Jurković, 1961) kojoj se postanak tumači metasomatskim djelovanjem sekundarno-hidrotermalnih otopina na dolomit. Kemizam viterita sa visokim sadržajem stroncija (odnos Sr:Ba 40:1000) zaista upućuje na sekundarne otopine. Nije isključeno da je barem u ovom slučaju sekundarna otopina donijela barij i stroncij koji su mobilizirani bakteriogenom redukcijom barita; u takvoj otopini bio je odnos Sr:Ba mnogo povoljniji za Sr od odnosa u »primarnom« baritu, dok je odnos u »sekundarnom« (rekristaliziranom) baritu izrazito promijenjen u korist barija.

Razmatranja na osnovi podataka o kemizmu barita i o izotopnom sastavu njegova sumpora ukazuju na ulogu bakterija u nekim geokemijskim procesima, a posebno na jedan od mogućih načina postanka sekundarnih minerogenih otopina.

Primljeno 10. 03. 1977.

LITERATURA

- Harrison, A. G. & Thode, H. G. (1958): Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. — *Trans. Faraday Soc.*, 54, 84—92.
- Pilot, J., Rösler, H. J. & Müller, P. (1972): Zur geochemischen Entwicklung des Meerwassers und mariner Sedimente im Phanerozoikum mittels Untersuchungen von S-, O- und C-Isotopen. — *Neue Bergbautechnik*, 2, 161—168.
- Puchelt, H. (1964): Zur Geochemie des Grubenwassers im Ruhrgebiet. — *Z. Dtsch. Geol. Ges.*, 116, 167. (cit. prema Scherp & Strübel, 1974).
- Scherp, A. & Strübel, G. (1974): Zur Barium-Strontium Mineralisation. — *Mineral. Deposita (Berlin)*, 9, 155—168.
- Šiftar, D. & Jurković, I. (1961): Viterit od Homera u Gorskom Kotaru. — *Geol. vjesnik*, 14, 89—95.

Bacterially dissolved barite as a possible source of secondary mobilized barium

D. Šiftar

In the eastern group of the sedimentary-type barite deposits near Lokve in Croatia a small-scale occurrence of recrystallized barite with a high $\delta^{34}\text{S}$ -value (+48,3‰) and being very depleted in strontium is found. A bacteriogenic dissolution of the primary deposited barite and subsequent recrystallization is discussed. The short-way migration of the mobilized barium and strontium ions resulting in the formation of small amounts of the witherite in metasomatically replaced dolomite is suggested.

Received 10 March 1977.

TABLA — PLATE I

- 1 Rekrystalizirani barit. Recrystallized barite. Lokve. x45.
- 2 Rekrystalizirani barit. Recrystallized barite. Lokve. x45.
- 3 Detalj središnjeg dijela sl. 2. Detail of central part on fig. 2. x100.



1



2



3