

Geol. vjesnik	31	279—286	2 table	Zagreb, 1979
---------------	----	---------	---------	--------------

549.1

Autigeni celestin u vapnencima donjeg trijasa i evaporitnim sedimentima permotrijasa u Dalmaciji

Biserka ŠCAVNIČAR¹ i Stjepan ŠCAVNIČAR²

s

¹ Geološki zavod, Sachova 2, P. p. 283, YU—41000 Zagreb

² Mineraloško-petrografski zavod Prir.-mat. fakulteta, Demetrova 1,
YU—41000 Zagreb

U fosilifernim kampilskim vapnencima Muća nalazi se celestin kao mineral zamjene u ljušturicama molusaka, te u osnovi kao gnijezda i žilice.

Utvrđen je kao autigeni akcesorni mineral u sedimentima evaporitnog facijesa (gipsu, gipsoznoj glini, dolomikritima, dolomitnim vapnencima) u području Sinja, te na otocima Visu (Komiža) i Palagruži. Determinacija je vršena mikroskopski i rendgenografski. Tretirani su problemi postanka celestina u ovim sedimentnim stijenama.

UVOD

Na području Hrvatske opisana je pojava celestina jedino u Gorskom Kotaru (Šiftar & Sinkovec, 1973), gdje dolazi u baritno-dolomitnom horizontu koji pripada prijelaznoj zoni između perma i donjeg trijasa. Postanak mu je sedimentno-marinski, kao i barita, što su utvrdili svojim radovima Jurković (1959) i Šušnjara & Sinkovec (1972).

Celestin je sada otkriven kao autigeni akcesorni mineral u sedimentima permotrijasa i donjeg trijasa u Dalmaciji. Tokom višegodišnjeg rada na znanstvenim temama o trijasu Vanjskih Dinarida obrađene su naročito litofacijalne i petrografske karakteristike stijena morskog facijesa donjeg trijasa i evaporitnog facijesa permotrijasa (Ivanović et al. 1971; B. Ščavničar & et al. 1973; B. Ščavničar & Šušnjara, 1977).

Celestin smo utvrdili u karbonatnim stijenama donjeg trijasa u Muću (potok Zmijavac) i to pretežno u fosilifernim vapnencima kampilskih naslaga.

U sklopu evaporitnih naslaga u Dalmaciji determinirali smo celestin kao akcesorni mineral u gipsu, gipsoznoj glini, dolomitima i dolomitnim vapnencima u području Sinja, te na otocima Visu i Palagruži. Slične pojave celestina u svijetu unutar evaporitnih naslaga različite starosti opisali su i interpretirali brojni autori (West et al. 1968; Rapson & McGugan 1970; Füchtbauer & Müller 1972; Veizer & Demović 1974, i dr.).

Svaka utvrđena prisutnost celestina u sedimentima zavređuje posebnu pažnju. Nairne, stroncij je jedan od najvažnijih manjinskih elemenata

u karbonatnim stijinama i sve češće se koristi kao potencijalni indikator facijesa (npr. Kinsman, 1969; Veizer & Demovič, 1974); s druge strane stroncij je redoviti sudionik evaporitnog ciklusa — za evaporite su uostalom vezana i glavna ležišta celestina.

Obrada je izvršena mikroskopski i rendgenografski. S obzirom na akcesorne količine celestina u istraženim sedimentima potrebnu količinu za rendgensku determinaciju uspjeli smo izdvojiti mehaničkim dezagriranjem uzoraka ili otapanjem karbonatne komponente, te separacijom i koncentracijom teških minerala po specifičnoj težini. Neka kemijska ispitivanja nisu se mogla obaviti zbog malih količina izdvojenih proba sa celestinom.

Mikroskopska determinacija izvršena je u petrografskim preparatima i preparatima teške frakcije. Za determinaciju poslužila su optička svojstva kao što su reljef, paralelno potamnjenje, relativno niske interferentne boje, te optički pozitivan dvoosni karakter u konvergentnom svjetlu. Na izdvojenim zrnima celestina iz svih uzoraka mjeren je indeks loma metodom imerzije, a dobivene vrijednosti variraju u rasponu 1,622—1,630.

Rendgenogrami su dobiveni uz primjenu filmske ili brojačke tehnike, ili obiju. Pri obradi teške frakcije trebalo se zbog malih količina ograničiti samo na filmsku tehniku; u radu je korišteno kobaltno zračenje (Fe filtar), cilindrična Philipsova kamera s dijametrom od cca 114,6 mm i asimetričnim ulaganjem filma. U analizi mineralnog sastava sveukupnog netopivog ostatka ponegdje se zbog većih količina mogla koristiti i brojačka tehnika, a snimanja su obavljena s $CuK\alpha$ zračenjem uz grafitni monohromator i proporcionalni brojač.

REZULTATI MIKROSKOPSKIH I RENDGENOGRAFSKIH ISTRAŽIVANJA

Celestin u vapnencima donjeg trijasa

Muč — Potok Zmijavac (područje Sinja)

Celestin se na ovom lokalitetu pojavljuje u karbonatnim stijinama donjeg trijasa, i to u vapnencima kampilskih naslaga. Kampilske naslage predstavljene su debelom monotonom serijom tankoslojenih fosilifernih vapnenaca, pločastih glinovitih vapnenaca i listićavih kalcitnih lapora, koji se međusobno izmjenjuju. Celestin se pojavljuje samo u vapnencima bez gline, tipa biomikrita i biomikrosparita. Sadrže kao krupniji biodetritus cijele i fragmentirane ljuštore molusaka, te brojne sitne mikrofosile (najčešće foraminifera *Meandrospira iulia*). Od sporednih terigenih primjesa prisutan je siltni i sitnozrnati pjeskoviti detritus: kvarc, muskovit, klorit, kiseli plagioklas.

Celestin je u ovim vapnencima pretežno mineral zamjene u ljuštura ma molusaka (Tab. I, sl. 1 i 2), a u manjoj mjeri u kalcitnoj osnovi. Fragmenti ljuštura (veličine do 5 mm) često se sastoje od samo jednog krupnog kristala celestina (Tab. I, sl. 5 i 6); rjeđe agregat od 2—3 zrna ispunjava ljušturicu ili je dio ljuštore od celestina, a dio od kalcita (Tab. I, sl. 3). Duž rubova potiskuje ga kalcit matriksa, koji u obliku skaleno-

edarskih kristalića prodire u celestin (Tab. I, sl. 6). Zbog toga su često granice sulfatiziranih ljuštura zubičaste.

Osim u ljušturicama, celestin se pojavljuje u obliku manjih gnijezda nepravilnih zrna u kalcitnoj osnovi ili ispunjava pukotinice i formira žilice (Tab. I, sl. 4). Uvijek je relativno krupnozrnat, iako ne kao celestin u ljušturama. Obično je potiskivan od kalcita osnove. Sadrži uklopke kalcita, katkad i terigenog detritusa.

Na zrnima celestina vidi se kalavost, katkad oba sistema, i paralelno potamnjenje. Optička svojstva, kao interferentne boje prvog reda, dvoosni optički pozitivni karakter i indeks loma upućivali su na celestin. Determiniran je sigurno rendgenografski u netopivom ostatku ovih vapnenaca. U relativnim intenzitetima i položajima difrakcijskih maksimuma difraktogram celestina ($CuK\alpha$ zračenje) dobro se slaže s podacima ASTM-a, kartica br. 5-0593 za čisti sintetski $SrSO_4$ (Mallinckrodt Chem. Works Spect). Inače, sastav netopivog ostatka vapnenca je polimineralan; u njemu su pored celestina rendgenografski utvrđeni kvarc, kiseli plagioklas i ilito-muskovit kao glavni sastojci, dok je gips akcesoran.

Celestin u sedimentima evaporitnog facijesa permo-trijasa

a) Otok Vis-Komiža (uvale Gusarica, Pištica, Nova Pošta)

Celestin je utvrđen u gipsu, ranodijagenetskom dolomikritu i dolomitnom stromatolitnom vapnencu. Uz celestin, uobičajeni akcesorni konstituenti ovih sedimenata su organska (ugljevita) supstancija, pirit (ponegdje limonitiziran), kvarc i kiseli plagioklas.

Celestin je predstavljen nepravilnim zrnima ili malim agregatima od nekoliko zrna koji tvore gnijezda unutar gipsne (Tab. II, sl. 9 i 13) ili karbonatne (Tab. II, sl. 7) osnove. U zrnima celestina koja su razvijena u karbonatnim stijenama vide se katkad inkluzije karbonatnih zrna. U nekim dolomikritima celestin s gipsom ispunjava šupljine i pore ili dolazi u žilicama.

Zrna celestina su bezbojna, nepravilnog oblika — iznimno izduženi kristalići (Tab. II, sl. 8). Veličina im iznosi od cca 0,05—0,5 mm. Rubovi zrna su neravni, često nagriženi, sa znakovima potiskivanja od strane gipsa ili karbonatne osnove.

Separacijom po specifičnoj težini izdvojena zrna celestina (Tab. II, sl. 10, 11, 12) promatrana su pomoću binokularne lupe: zrna su bezbojna prozirna, staklastog sjaja. Oblik im je nepravilan, s pojedinim razvijenim kristalnim plohamama. Najčešće su agregati od nekoliko zrna. Raznolik oblik zrna celestina potječe od oblika intersticija koje ispunjava, ili je zubičasta površina posljedica zamjenjivanja.

Rendgenski je determiniran u uzorcima gipsa iz uvale Gusarica, te u gipsu i karbonatnim stijenama iz uvale Pištica. Rendgenogrami tog celestina po intenzitetima i međumrežnim razmacima potpuno odgovaraju podacima za celestin iz tzv. gessoso-solfifero serije kod Girgentija na Siciliji (Miheev, 1957).

b) Otok Velika Palagruža

Celestin je nađen u gipsu i gipsoznoj glini na otoku Velika Palagruža. U uzorku gipsa utvrđena su nepravilna bezbojna zrna i agregati celestina koji se u preparatu ističu pozitivnim reljefom iz gipsne osnove. U gipsoznoj glini celestin je utvrđen u ostatku nakon razmuljivanja i odstranjivanja pelitne komponente. Separiran je bromoformom i izdvojen u teškoj frakciji u kojoj je rendgenski i mikroskopski jednoznačno determiniran. Pod lupom promatrana njegova zrna su bezbojna, mliječno mutna, nepravilnog oblika i neravne površine.

c) Područje Sinja (lokalitet Dolići)

U teškoj frakciji, izdvojenj iz uzorka gipsa s lokaliteta Dolići, opažena su također pojedinačna ili agregirana mineralna zrna, bez boje, staklastog sjaja i neravne površine. Ta zrna su optički i rendgenografski determinirana kao celestin. Njihov rendgenogram u svemu slični rendgenogramima celestina iz uzoraka Komiže.

d) Celestin(?) na ostalim nalazištima evaporitnih naslaga u Dalmaciji

Već je ranije u stijenama koje dolaze u sklopu evaporitnog kompleksa u području Drniša, Vrlike i Knina uočena pojava akcesornog minerala koji je po svojim mikroskopskim karakteristikama upućivao na barit: tako u gipsu, dolomikritima i rauhvakama Kosova i Petrova polja, te Vrlike (Ivanović et al., 1971), kao i područja Zrmanje (Fritz, 1973). Kako zbog male količine raspoloživih uzoraka ovaj mineral nije tada bio koncentriran u teškoj frakciji, niti je rendgenski kontroliran, predstoji revizija ovog podatka u smislu eventualne pripadnosti celestina; ovome treba prethoditi novo uzorkovanje na terenu.

DISKUSIJA

Sadržaj stroncija u morskoj vodi (od cca 8 ppm) oko 5 puta je manji od koncentracije zasićenja SrSO_4 , pa u ukupnoj količini (bezwodnih) soli u moru stroncij sudjeluje sa svega 0,023%. Njegovu raspodjelu na pojedine mineralne faze pri potpunom isparavanju morske vode ispitaio je Müller (1962). On je ustanovio da se jedva 0,51% stroncija ugrađuje u karbonat (kalcit i dolomit), 35,74% u Ca-sulfate, u kojima je koncentracija stroncija (0,23%) oko 10 puta veća od prosječne, 1,06% u halit i 0,11% u ostale soli. Preostatak od 62,58% čini tzv. »slobodni« stroncij, koji se kao celestin počinje taložiti u graničnom području karbonatne i sulfatne kristalizacije, tj. kod povećanja koncentracije soli morske vode za 3 do 5 puta (ovisno o početnoj koncentraciji stroncija, kao i o sastavu i temperaturi otopine). Slijedi da je normalno očekivati autigeni celestin uz evaporitne sulfate i karbonate i da naši, prije opisani nalazi celestina u uzorcima Komiže, Palagruže i Sinja (lokalitet Dolići), to potvrđuju. West et al. (1968) našli su čak, pored celestina u žilicama i tankim proslojcima u nefosilifernom laminiranom vapnencu i dolomitu u Irskoj, i gnijezda s pseudomorfozom celestina po gipsu i anhidritu, a kao rezultat naknadnog potiskivanja lakše topivih Ca-sulfata; autori eva-

poritne naslage uspoređuju s dolomitom i gipsom koji danas nastaje na plimskim ravninama i u plitkim lagunama.

U traženju izvora stroncija, i zatim prihvatljivog objašnjenja same autigeneze celestina u marinskim karbonatnim stijenama, treba poći od podataka o koncentraciji stroncija u karbonatima. Prema Kinsmanu (1969), odnos Sr^{2+}/Ca^{2+} u morskoj vodi je prilično stalan i srednja mu je vrijednost 0.86×10^{-2} ; taj je odnos nešto povećan u vodama visokog saliniteta zbog taloženja Ca-sulfata i smanjen uz ušća rijeka zbog donosa Ca-hidrokarbonata. U kontinentalnim vodama srednja vrijednost Sr^{2+}/Ca^{2+} iznosi 0.32×10^{-2} . Eksperimentom koprecipitacije nađeno je (Kinsmann, 1969) da koeficijent raspodjele, $k(Sr^A)$, definiran kao odnos Sr^{2+}/Ca^{2+} u istaloženom aragonitu prema Sr^{2+}/Ca^{2+} u matičnici za taloženje aragonita, linearno pada s porastom temperature od 1.17 ± 0.04 kod $16^\circ C$ do 0.88 ± 0.03 kod $80^\circ C$. Vrijednosti za $k(Sr^C)$, gdje C označava kalцит, približno su 0.14 kod $25^\circ C$ i 0.08 kod $100^\circ C$. Iz tih podataka izvodi se važan zaključak, da je u temperaturnom intervalu od 25 do $100^\circ C$ odnos koeficijenata $k(Sr^A)/k(Sr^C)$ oko 8, znači visok i prilično stalan.

Prirodni materijali su eksperimentalne nalaze mnogostruko potvrdili. Među brojnim podacima za recentne taloge, koje navodi Kinsman (1969), spominjemo samo neke usrednjene vrijednosti. Koncentracija stroncija u aragonitnoj kori marinskih oolita Bahama i Perzijskog zaljeva iznosi 9000 do 10600 ppm, u akrecionim zrnima oko 9500 ppm, u aragonitu skeleta grebenskih koralja oko 8000 ppm, u algalnom aragonitu oko 8700 ppm; sve te vrijednosti blizu su Sr^{2+}/Ca^{2+} odnosu koji se može predvidjeti na osnovi koprecipitacijskih podataka; no u prirodi ima i odstupanja zbog dodatnog biokemijskog utjecaja na raspodjelu stroncija između tekuće i čvrste faze. Kod razvijenijih molusaka npr., gdje Sr^{2+} i Ca^{2+} prije ugradnje putuju kroz tkivo, aragonit skeleta sadrži svega 1100 do 4000 ppm stroncija (Bathurst, 1971); to je još uvijek osjetno više nego u kalcitnim ostacima (školjkaši, planktonske foraminifere i drugi) sa sadržajem stroncija od 1000 do 1200 ppm, a pogotovo više nego u ranodijagenetskom dolomitu sa 100 do 600 ppm Sr^{2+} , premda on nastaje iz aragonitnog mulja u uvjetima poput onih u današnjim lagunama.

Müller (1967) je ustanovio da sadržaj stroncija u recentnim sedimentima uz istočnu obalu Somalije opada od obale prema pučini, i to je povezao s prisutnošću aragonita u priobalnim karbonatnim pijescima, odnosno kalcita u dubljim glinovitim talozima.

Veizer & Demović (1974) su na osnovi preko 1200 analiza ustanovili da je u mezozojskim karbonatnim stijenama zapadnog dijela centralnih Karata raspodjela stroncija bimodalna i da je vrlo vjerojatno naslijeđena od originalnog sedimenta, pa prema tome racionalno uvjetovana. Visoku koncentraciju u »hipersalinim«, kao i tamno obojenim vapnencima, autori su skloni pripisati primarnoj aragonitnoj mineralogiji, dok povećanje Sr u dubokomorskom vapnencu vežu za stabilni niskomagnezijski kalцит; smanjeni sadržaj Sr^{2+} u litoralnim i neritskim organogenim i organo-detritičnim vapnencima upućuje na prvotan visokomagnezijski kalцит, koji je bio i glavni izvor karbonatnog cementa u toku ispunjavanja mnogobrojnih pora.

Ti i drugi istraženi primjeri i laboratorijski eksperimenti jasno pokazuju da se prelaz stroncija iz morske vode u karbonatni sediment prvenstveno ostvaruje putem kristalizacije aragonita, i to kako zbog udjela aragonita u svježe oformljenom karbonatu, tako i zbog povoljnog koeficijenta raspodjele, $k(\text{Sr}^{\text{A}})$. Cijeli proces je energetski uvjetovan kristalnom strukturom aragonita, koja dopušta supstituciju Ca^{2+} , okruženog s 9 iona kisika, s kationima većim od Ca^{2+} , kao što su Sr^{2+} , Pb^{2+} , pa čak i Ba^{2+} (s radiusom od 1.13 Å, 1.20 Å, odnosno 1.35 Å prema 0.98 Å za Ca^{2+}). Nasuprot tome, u strukturi kalcita (s koordinacijskim brojem 6 za Ca^{2+}) dobro se smještavaju ioni manji od Ca^{2+} (npr. Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}).

Aragonit će kao nestabilna modifikacija CaCO_3 (misli se na tlak manji od cca 3 kbara) u prisutnosti vodene faze prije ili kasnije prijeći u kalcit, i to najvjerojatnije procesom postepenog otapanja aragonita (s površina zrna) praćenog taloženjem kalcita; naime, direktna transformacija (suhi proces) aragonita u kalcit ima mjerljivu brzinu tek na oko 400°C, dok je za inverziju ispod 100°C potrebno više od 10⁷ godina (Fyfe & Bischoff, 1965). Sudbina oslobođenog stroncija ovisi o više faktora. U karbonatnoj vodenoj otopini bez prisustva SO_4 iona mogu se na osnovi prije navedenih koeficijenata raspodjele i produkta topivosti stroncijanita očekivati različite situacije: npr. u zatvorenom sistemu pri otapanju stroncijem bogatog aragonita postepeno se povećava koncentracija Sr^{2+} u otopini i paralelno u taloženom kalcitu, i to sve dok kalcit ne postigne koncentraciju Sr^{2+} u polaznom aragonitu, a otopina [uz $k(\text{Sr}^{\text{C}}) = 0.14$ i uz $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ u aragonitu od 1.14×10^{-2}] odnos $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ od 8.2×10^{-2} ($= 1.14 \times 10^{-2}/0.14$). Taj odnos u otopini još je uvijek niži od odnosa $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ otopine u ravnoteži s kalcitom i stroncijanitom, pa se prema tome ne očekuje taloženje stroncijanita; ono bi moglo nastupiti tek nakon otvaranja sistema u smislu isparavanja otapala. U slabije ili jače protočnoj sredini (otvoreni sistem), koncentracija stroncija bit će odgovarajuće niža i u taloženom kalcitu i u otopini, te različita na pojedinim nivoima karbonatnog sloja duž kretanja vode od ulaza do izlaza iz sloja, a mijenjat će se i u toku procesa kalcitizacije aragonita — znači da je precipitacija stroncijanita još manje vjerojatna. U prisutnosti sulfatnog iona, koji može potjecati iz morske vode zaostale u porama sedimenta ili pak nastajati oksidacijom sulfida, veći dio stroncija istaložit će se kao relativno teško topivi celestin; taloženje će biti prvenstveno u međuprostorima, a zatim i uz potiskivanje karbonata. Uzorak iz Muća pružio je tipičan primjer postanka celestina na upravo opisani način.

Zahvaljujemo S. Međimorcu, asistentu Mineraloško-petrografskog zavoda Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, za pomoć pri izradi i čitanju rendgenograma.

Primljeno 30. 03. 1978.

LITERATURA

- Bathurst, R. G. C. (1971): *Carbonate Sediments and their Diagenesis. — Developments in Sedimentology, 12*, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam.
- Fritz, F. (1973): Geološka građa područja Prevljes—Palanke (sjev. Dalmacija) s detaljnim prikazom evaporitskih naslaga. — *Geol. vjesnik, 26* (1972), 195—206, Zagreb.

- Füchtbauer, H. & Müller, G. (1970): Sedimente und Sedimentgesteine, Stuttgart.
- Fyfe, W. S. & Bischoff, J. L. (1965): The Calcite-Aragonite Problem. U: Pray, L. C. & Murray, R. C., (Eds.): *Dolomitization and Limestone Diagenesis*. — *Soc. Econ. Pal., Min., Spec. Publ.*, 13, 3—13.
- Ivanović, A., Ščavničar, B., Sakač, K. & Gušić, I. (1971): Stratigrafski položaj i petrografske karakteristike evaporita i klastita okolice Drniša i Vrlike u Dalmaciji. — *Geol. vjesnik*, 24, 11—33, Zagreb.
- Jurković, I. (1959): Pojave barita u Hrvatskoj. — *Geol. vjesnik*, 12, 77—94, Zagreb.
- Kinsman, D. J. J. (1969): Interpretation of Sr²⁺ Concentrations in Carbonate Minerals and Rocks. — *Jour. Sed. Petrology*, 39/2, 486—508.
- Mišejev, V. I. (1957): *Rentgenometričeskij opredelitelj mineralov*. — Gosgeol. tehizdat p. 511, Moskva.
- Müller, G. (1962): Zur Geochemie des Strontiums in Ozeanen Evaporiten unter besonderer Berücksichtigung der sedimentären Coelestinlagerstätte von Hennele-West. (Süd Oldenburg). — *Geologie*, 11, Beih. 35, 1—90.
- Müller, G. (1967): Strontium Distribution in Recent Indian Ocean Sediments off the Eastern Coast of Somalia. — *Jour. Sed. Petrology*, 37/3, 957—960.
- Ščavničar, B., Sokač, B., Velić, I. & Sušnjara, A. (1973): *Paleogeografija trijasa u području Vanjskih Dinarida (Vis, Palagruža, Gorski kotar)*. — Fond struč. dokum. Inst. za geol. istraž. 229/73, Zagreb.
- Ščavničar, B. & Sušnjara, A. (1977): *Donji trijas Muća (Sinj)*. — Fond struč. dokum. Inst. za geol. istraž., Zagreb.
- Siftar, D. & Sinkovec, B. (1973): Pojava celestina i kalciostroncijanita kod Mrzlih Vodica u Gorskom kotaru. — *Geol. vjesnik*, 25, 237—244, Zagreb.
- Sušnjara, A. & Sinkovec, B. (1973): Stratigrafski položaj ležišta barita Gorskog kotara. — *Geol. vjesnik*, 25, 149—154, Zagreb.
- Veizer, J. & Demović, R. (1974): Strontium as a tool in facies analyses. — *Jour. Sed. Petrology*, 44/1, 93—115.
- West, I. M., Brandon, A. & Smith, M. (1968): A Tidal Flat Evaporitic Facies in the Viséan of Ireland. — *Jour. Sed. Petrology*, 38/4, 1079—1093.
- X-Ray Powder Data File, ASTM Special Technical Publications 48-J. Philadelphia 3, Pa, 1960.

Authigenic celestite in Lower Triassic limestones and Permo-Triassic evaporitic deposits in Dalmatia (south Croatia)

B. Ščavničar and S. Ščavničar

Celestite was determined as an authigenic accessory mineral in Lower Triassic carbonate rocks, as well as in Permo-Triassic sediments of the evaporitic facies. The identification was made by microscopic investigation of thin sections combined with X-ray diffraction analyses of heavy liquid (bromoform) separates.

Celestite in the rocks of the Lower Triassic

Celestite was identified in the limestones of Campilian beds in Muć (near Sinj); the rocks are silty biomicrites and biomicrosparites, which contain fragments of molluscan shells, echinodermal plates and foraminifers (*Meandrospira iulia*). Celestite is present, mostly, as a replacement mineral in the shells of molluscs (Pl. I, figs. 1, 2, 3, 5); one or few relatively coarse grains of SrSO₄ may occupy the whole section of the shell; the borders (rims) of grains are often corroded due to subsequent etching and replacement by calcite of matrix (Pl. I, fig. 6). Celestite was also found as aggregates of small grains in calcareous matrix, and as a filling in cracks and veinlets (Pl. I, fig. 4). Some of the celestite grains contain inclusions of calcite or terrigenous detritus. The optical properties, (relief, interference colours, straight extinction, positive character of birefringence, indices of refraction) were those which strongly suggested the presence of celestite, but unanimous

confirmation came from X-ray diffraction. The data obtained for intensities and interplanar distances were identical to those for a pure synthetic SrSO_4 (ASTM card No 5-0593).

Celestite in the sediments of evaporitic facies

Celestite was established in rock gypsum, early diagenetic dolomicrite and stromatolitic dolomitic limestone from the island of Vis (Komiža), in rock gypsum and gypseous clay of the island of Velika Palagruža and in the rock gypsum near Sinj (Dolići). Celestite occurs as irregular grains or small aggregates in carbonate (Pl. I, fig. 7) or gypsum (Pl. II, figs. 9, 13) groundmass. Separated by heavy liquid, celestite looks like colourless, transparent, irregular grains of glassy lustre (Pl. II, figs. 10, 11, 12); its optical properties correspond to those of celestite from Muć, but the X-ray data for the samples from three mentioned localities are very close to the data for celestite from the evaporitic deposits of Sicily (Miheev, 1957).

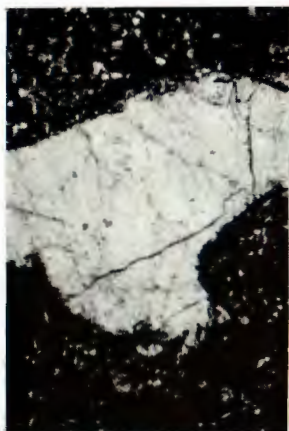
Celestite is an expected accessory mineral in evaporite assemblage. It is known (Müller, 1962) that less than 40% of strontium, dissolved in sea water, will enter, during the evaporation, as a substituting element, different salts, mostly in Ca-sulphates; the remaining 60% of »free« strontium is ready to crystallize as SrSO_4 — the process starts somewhere between carbonate and sulphate crystallization stages when the volume of sea water is reduced at 1/3 to 1/5 of the original value.

Concerning the origin of strontium and a convincing interpretation of the authigenesis of celestite in marine carbonate rocks, attention is paid to the role of aragonite. The reasons are as follows. The crystal lattice of aragonite with nine oxygen atoms around Ca^{2+} cation is much more suitable for Sr^{2+} — Ca^{2+} substitution, then the structure of calcite with coordination number six for Ca^{2+} . Coprecipitation experiments (Kinsman, 1969) have shown that that distribution coefficient of strontium, defined as the ratio of $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ value in the precipitated CaCO_3 , to the $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ value in the mother solution, is about eight times greater for aragonite than for calcite. The data are in close agreement with the strontium concentration and distribution between aragonite and calcite in recent marine deposits of both organic and inorganic origin. The transformation of aragonite into the stable form of calcite is connected with the substantial liberation of strontium originally captured in aragonite. Its precipitation depends on a number of factors; in the presence of SO_4^{2-} ions celestite will eventually grow in the rock interstices or by replacing CaCO_3 — as found in the limestone of Muć.

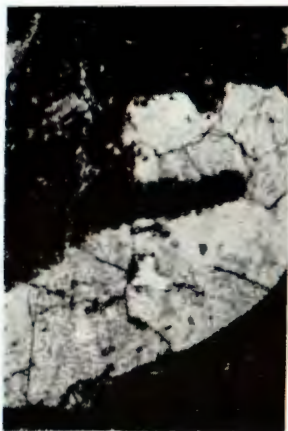
Manuscript received March 30, 1978.

TABLA — PLATE I

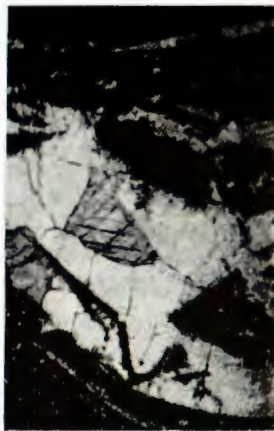
- 1—2 Celestin kao mineral zamjene u ljušturama moluska. Donji trijas — kampil-ske naslage. Muć. 17. X.
Celestite as a replacement mineral in the molluscan shells. Lower Triassic — Campilian beds. Muć. 17 X.
- 3 Celestin s kalcitom u ljušturici moluska. Donji trijas — kampil-ske naslage. Muć. 17 X.
Celestite with calcite in the shell of mollusc. Lower Triassic — Campilian beds. Muć. 17 X.
- 4 Žilica celestina u vapnencu. Donji trijas — kampil-ske naslage. Muć. 44 X.
Vein of celestite in the limestone. Lower Triassic — Campilian-beds. Muć. 44 X.
- 5 Ljuštura moluska ispunjena monokristalom celestina. Donji trijas — kam-pil-ske naslage. Muć. 44 X.
Shell of mollusc replaced by a single crystal of celestite. Lower Triassic — Campilian beds. Muć. 44 X.
- 6 Isto kao 5, ali ukršteni nikoli. Duž rubova vidi se zamjenjivanje celestina kalcitom osnove. 100 X.
Same as 5. Crossed nicols. Along borders the replacement of celestite by calcite is visible. 100 X.



1



2



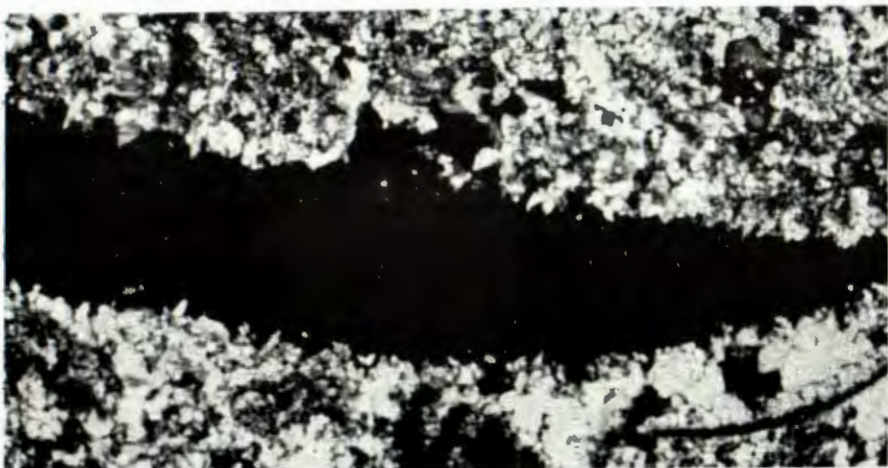
3



4



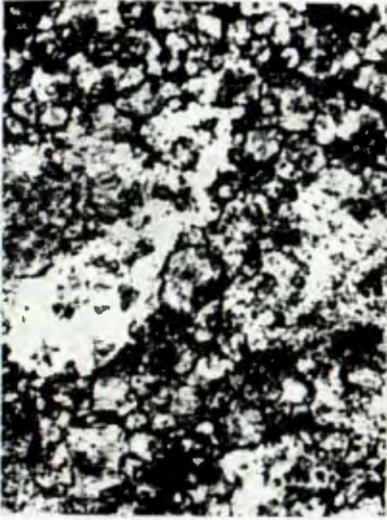
5



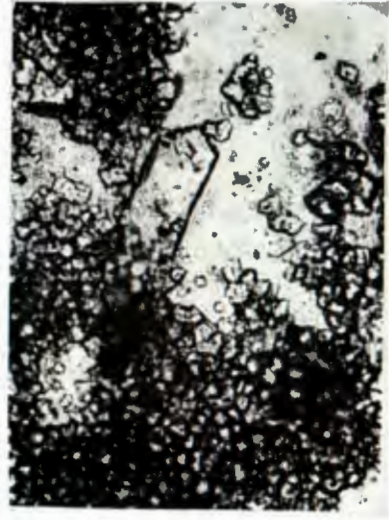
6

TABLA — PLATE II

- 7 Agregat celestina (svijetlo polje) u vapnencu evaporitnog kompleksa. Komiža-Pištica. Permotrijas. 47 X.
Aggregate of celestite (white field) in the limestone of evaporite deposits. Komiža-Pištica. Uper Permian-Lower Triassic. 47 X.
- 8 Kristal celestina u dolomikritu s gipsom. Komiža-Nova Pošta. Permotrijas. 270 X.
Crystal of celestite in the dolomicrite with gypsum. Komiža-Nova Pošta. Upper Permian-Lower Triassic. 270 X.
- 9 Celestin u gipsu. Komiža-Gusarica. Permotrijas. 100 X.
Celestite in rock gypsum. Komiža-Gusarica. Upper Permian-Lower Triassic. 100 X.
- 10 Celestin iz teške frakcije hibridnog sedimenta evaporitnog facijesa (karbonatni silit s gipsom). Komiža-Pištica. Permotrijas. 250 X.
Celestite from the heavy fraction of a hybrid sediment of evaporitic facies (calcareous siltite with gypsum). Komiža-Pištica. Upper Permian-Lower Triassic. 250 X.
- 11-12 Isto kao 10. 97 X.
Same as 10. 97 X.
- 13 Celestin u gipsu. Komiža-Nova Pošta. Permotrijas. 104 X.
Celestite in the rock gypsum. Komiža-Nova Pošta. Upper Permian-Lower Triassic. 104 X.



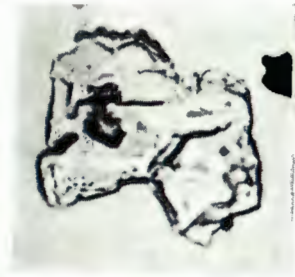
7



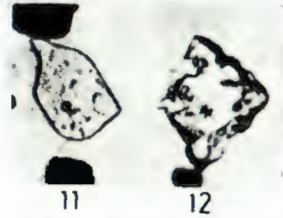
8



9

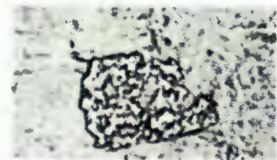


10



11

12



13