

Geol. vjesnik	34	95—107		Zagreb, 1981
---------------	----	--------	--	--------------

UDK: 553.63

O kemizmu barita i o nekim okolnostima postanka baritnih ležišta Gorskoga Kotara i Like

Dubravko SIFTAR

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

Na temelju izotopnog sastava sumpora i sadržaja stroncija u baritu izvedeni su neki zaključci o izvorima rudne tvari i o prilikama pri postanku ležišta.

UVOD

Sedimentna ležišta barita u Gorskom Kotaru i Lici po mnogočemu su slična, no postoje i stanovite razlike. Razlika ima dakako i između pojedinih baritnih pojava ili skupina u istom ležištu. Kemizam barita odraz je prilika u kojima je primarni talog nastajao i promjena kojima je kasnije bio izvrnut. Poznavanje kemizma može pridonijeti objašnjavanju tih uvjeta, ali može ukazati i na izvore mineralne tvari. Stoga kemijska i fizikalno-kemijska ispitivanja spadaju u poveći niz različitih istraživačkih postupaka koji su nužni za proučavanje i naoko jednostavnih geoloških objekata.

Važne su značajke kemijskog sastava barita sadržaj stroncija i izotopni sastav sumpora. Stroncij se ugrađuje u kristalnu rešetku barita zamjenjujući barijeve ione. Iz velikog broja podataka koje je skupio i obradio *Stark* (1964) proizlazi da su najčešći bariti koji sadrže do 3 molarna postotka SrSO_4 (što odgovara oko 2,4 težinska postotka), a gotovo 99% barita sadrži manje od 7 molarnih postotaka SrSO_4 (oko 5,6 težinskih postotaka). Sadržaj stroncija u baritu ovisi o koncentraciji barija i stroncija u mineralogenim otopinama i o kemizmu tih otopina, te o temperaturi izlučivanja barita. Primarno izlučeni barit može se otopiti, no onaj koji sadrži stroncija otapa se inkongruentno. Sve će to utjecati na sadržaj stroncija. Stoga je važno navesti neke osnovne podatke o topljivosti SrSO_4 i BaSO_4 . Zbog neujednačenosti eksperimentalnih postupaka brojčane se vrijednosti ponešto razlikuju u radovima pojedinih autora, no nema dvojbi o osnovnim značajkama hidrotermalne topljivosti barijeva i stroncijeve sulfata. One su prema *Scherpu* i *Strübelu* (1974) slijedeće: na običnim temperaturama topljivost SrSO_4 nekoliko je desetaka puta veća od topljivosti BaSO_4 ; povišenjem temperature do 350° C topljivost SrSO_4 veoma se smanji, dok se topljivost BaSO_4 neznatno povećava; u natkritičnom području topljivost SrSO_4 s porastom temperature jako naraste, dok topljivost BaSO_4 do 450° C najprije opada pa tek potom raste; porastom tlaka povećava se topljivost obaju sulfata, napose

na višim temperaturama; prisutnost NaCl u otopini povećava topljivost i jednog i drugog, no osnovni odnosi ostaju isti kao i u čistim vodenim otopinama. Zapaženo je povišenje topljivosti BaSO_4 u kloridnim otopinama i drugih alkalnih i zemnoalkalnih metala, posebno u više koncentracije i na povišenim temperaturama (npr. Učameišvili & dr., 1966). Za razliku od topljivosti čistog SrSO_4 koja se porastom temperature smanjuje, topljivost SrSO_4 iz barita koji sadrži Sr porastom temperature najprije poraste te dostiže maksimum u vodenim otopinama na kojih 100°C , a u kloridnim otopinama na oko 130°C . Većom koncentracijom sulfata u otopini ujedno je potisnuta topljivost BaSO_4 pa su u području temperatura između 80°C i 130°C najveće razlike u koncentracijama Ba i Sr u otopini. Takvu inkongruentnu topljivost (Ba, Sr) SO_4 ispitivali su Gundlach & dr. (1972) na uzorku barita s 8,5% SrSO_4 . Ona je genetski zanimljiva jer ukazuje na moguću uzrok niskom sadržaju Sr u baritu, napose onom rekristaliziranim. Zbog niske topljivosti izgleda Blountu (1977) prijenos većih koncentracija BaSO_4 u otopinama nevjerojatnim; prema njegovu će mišljenju oksidacija i redukcija sumpornih spojeva u otopinama imati važniju ulogu pri izlučivanju i otapanju barita u prirodi od njegove topljivosti.

Izotopni sastav sumpora u sulfidnim i sulfatnim mineralima podložan je promjenama koje su posljedica fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa u prirodi. Od četiri stabilna izotopa sumpora najčešći su oni s masenim brojevima 32 i 34, pa se izotopni sastav izražava omjerom količina ovih izotopa. Općenito su sulfati bogatiji težim izotopom od sulfida. Maleni raspon izotopnih vrijednosti u nekom ležištu upućuje na homogeni izvor ili barem na izotopno homogeniziranje prije odlaganja minerala. Najveća frakcionacija sumpornih izotopa izazvana je procesima redukcije sulfata djelovanjem nekih anaerobnih bakterija. Sulfidni produkti takve bakteriogene redukcije obogaćuju se lakšim izotopom, dok se preostali sulfat obogaćuje težim. Izotopni sastav marinskih sulfata mijenjao se u toku geološke prošlosti Zemlje poprimajući karakteristične vrijednosti u pojedinim razdobljima. O tome svjedoči izotopni sastav sumpora u evaporitima različite starosti. Na toj osnovi može se sa stanovitom sigurnošću izreći zaključak o starosti odnosno o stratigrafskoj pripadnosti mineralizacije kojoj je izvor u marinskim sulfatima.

Iz ovog sažetog prikaza može se nazrijeti da bi poznavanje sadržaja stroncija i izotopnog sastava sumpora u ispitivanim baritima moglo pridonijeti barem djelomičnom objašnjavanju geološke povijesti baritnih ležišta.

ZNAČAJKE BARITNIH LEŽIŠTA U GORSKOM KOTARU I LICI

Baritna ležišta Gorskog Kotara i Like pripadaju istom tipu: to su sedimentna marinska ležišta (Jurković, 1959). Najznačajniji su oblici primarnih baritnih pojava veći ili manji lećasti ulošci (skladovi); u njihovoj blizini nalaze se često i povećane količine baritnog nanosa (sekundarna ležišta). Mjestimično su u okolnim stijenama nađena manja gnijezda, pojedinačne žice, okorine i spletovi baritnih žilica; ti su oblici nastali metasomatskim odlaganjem barita iz sekundarno-hidrotermalnih otopina

(Jurković, 1959). Primarne strukture barita upućuju na postanak iz gelova. Zbog irintenzivnijih dijagenetskih promjena nailazi se u ličkim ležištima vrlo rijetko na ostatke takvih struktura, dok su u goranskima češće.

Jednostavna je parageneza ličkih baritnih pojava. Uz barit kao glavni mineral mjestimično ima ponešto pirita i veoma malo galenita i sfalerita. Od hipergenih minerala ima željeznih oksida odnosno hidroksida.

Parageneza goranskih barita nešto je bogatija. Barit je glavni mineral, a utvrđeni su još viterit (u istočnom dijelu), celestin i stroncijanit (u zapadnom dijelu) i željezni sulfidi; od hipergenih minerala zapaženi su željezni i manganski oksidi i kalcedon. Zapadni dio (oko Mrzlih Vodica) znatno je bogatiji željeznim sulfidima od istočnog dijela (oko Lokava).

Ležišta se razlikuju starošću. Goranska ležišta treba prema mišljenju Sušnjara & Šinkovca (1973) smjestiti u prijelaznu zonu perm-donji trijas. Baritna tijela vezana su za bazalne slojeve donjotrijaskih dolomita (Šćavníčar, 1973) koji konkordantno naliježu na klastične sedimente gornjeg paleozoika. Kontakt je baritnih leća s tim sedimentima oštar, no odnos prema dolomitu potpuno je drugačiji. On se očituje izmjenjivanjem tanjih ili debljih slojeva i leća barita i dolomita, te nepravilnim rasporedom manjih ili većih nakupina barita u dolomitu i dolomita u baritu (Sušnjara & Šinkovec, 1973). Stoga je i sadržaj barita u dolomitu promjenljiv, a općenito opada od bogatijih podinskih dijelova baritnih leća prema krovinskim slojevima dolomita.

Lička su ležišta starija od goranskih i vezana su na vapnence i dolomite karbonske starosti. Veliki broj baritnih pojava nalazi se po obodima vapnenačkih masa na kontaktima s glinovitim škriljavcima (Jurković, 1959). Mjestimično se nailazi na baritne žice u vapnencima. Barit u donjem dijelu velikog sklada na Pilaru prisno je izmiješan s dolomitom pa su im i količine podjednake. Podinu ovog baritno-dolomitnog tijela čine crni glinoviti škriljavci.

SADRŽAJ STRONCIJA I IZOTOPNI SASTAV SUMPORA

Uzorci barita i drugih minerala iz goranskih i ličkih baritnih ležišta uzimani su u toku istražnih radova i za vrijeme eksploatacije ležišta pretežno potkraj pedesetih i početkom šezdesetih godina, a manjim dijelom i početkom sedamdesetih godina. Materijal je odabiran tako da u njemu budu zastupljeni po mogućnosti svi različiti oblici koji su zapaženi na terenu.

Sadržaj stroncija određen je spektrokemijskom metodom uz upotrebu barija kao unutrašnjeg standarda (Siftar, 1975); na temelju odnosa $\text{SrSO}_4/\text{BaSO}_4$ dobivenog analizom brojčano je izražen kao postotak $\text{SrSO}_4 : \% \text{SrSO}_4 = 100 \cdot \text{SrSO}_4 / (\text{BaSO}_4 + \text{SrSO}_4)$.

Izotopni sastav sumpora izražen je količinskim odnosom izotopa s masenim brojevima 34 i 32 prema uobičajenom obrascu:

$$\delta^{34}\text{S}\text{‰} = 1000 \cdot (\text{R}_{\text{uz}} - \text{R}_{\text{st}}) / \text{R}_{\text{st}}$$

gdje R_{uz} označava omjer $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ za ispitivani uzorak, a R_{st} označava taj omjer u standardnom troilitu iz meteorita Canyon Diablo u Arizoni. Takvim načinom prikazana su odstupanja izotopnog sastava uzorka od referentnog sastava troilitnog standarda kojemu je vrijednost $\delta^{34}\text{S} =$

0,0‰. Vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ pozitivne su za one uzorke koji sadrže više izotopa ^{34}S od standarda, a negativne su za one kojima je sadržaj izotopa ^{34}S manji od standardnog. Priprema barita za izotopnu analizu sumpora obuhvaća niz operacija; raščinjavanjem barita s Na_2CO_3 dobiven je Na_2SO_4 , sulfat je tada reduciran do sumporovodika pomoću jodovodične kiseline, sumporovodik je taložen kao CdS koji je preveden u Ag_2S ; oksidacijom Ag_2S pomoću Cu_2O u vakuumu na 800°C dobiven je čisti sumporni dioksid u kojem je konačno određen izotopni sastav sumpora masenim spektrometrom s dvokolektorskim sistemom. Standardna devijacija za vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ iznosila je 0,3‰.

Rezultati ispitivanja prikazani su na tablicama 1 i 2.

Tablica 1. Izotopni sastav sumpora i sadržaj stroncija u baritu iz Gorskoga Kotara

Oznaka uzorka	Kratak opis	$\delta^{34}\text{S}$, ‰		SrSO_4 , ‰
		barit	drugi minerali	
G 1 LS	Zrnca barita u sipkoj žučkastoj masi	+18,8		1,78
G 2 LS	Čisti barit, ostaci gelne strukture	+18,6		1,83
G 3 LS	Čisti barit iz drobljenih izjedjenih zrna			1,34
G 4 LS	Barit uz mnogo limonita	+23,1		1,45
G 5 LH	Čisti barit iz tankog sloja s limonitom			1,77
G 6 LH	Sivkasti barit			1,56
G 7 LH	Sivkasti barit, uz limonit	+21,1		1,54
G 8 LH	Gotovo bijeli barit			1,46
G 9 LH	Tanka žilica sivkastoga barita	+18,9		1,69
G 10 LH	Barit s paralelnim nizovima šupljica, izjeden			1,42
G 11 LSK	Tamnosiivi barit	+18,0		1,50
G 12 LSK	Sivkasti barit			1,58
G 13 LSK	Gusti, jedva nešto sivkasti barit	+18,3		1,85
G 14 LSK	Tanka pločica bijeloga kristaliničnog barita	+48,3		0,60
G 15 LSK	Stupičasti kristalići barita izrasli iz pločice G 14			0,30
G 16 LSK	Sićušni pločasti kristali barita, ostrugani s G 15			1,93
G 17 LSK	Gelni pirit, uz viterit i sivi dolomit		+17,6	
G 18 LSK	Sitna zrnca sivkastog barita u limonitnoj masi	+23,6		1,36
G 19 MVM	Barit s celestinom (u dolomitu) odnos barit : celestin oko 3 : 1, ostaci gelnih struktura	+21,1		~20
G 20 MVM	Tanka prevlaka gustog bijelog barita na G 19	+21,8		5,40
G 21 MVM	Celestin, ostaci gelne strukture		+24,0	
G 22 MVM	Tanki pločasti kristali barita			3,70
G 23 MVM	Sipki baritni materijal među pločastim kristalima G 22			6,00
G 24 MVM	Sivkasti, ponešto mutni kristali			~13

Oznaka uzorka	Kratak opis	$\delta^{34}\text{S}, \%$		SrSO ₄ , %
		barit	drugi minerali	
G 25 MVO	Barit uz nešto limonita	+23,2		1,95
G 26 MVO	Barit s limonitom, uz nešto gelnog piritita	+27,3		2,36
G 27 MVO	Baritna žilica u limonitu		+5,3	2,00
G 28 MVO	Baritna breća u limonitnoj masi	+24,8		1,21
G 29 MVO	Baritna žilica u limonitnoj masi			2,36
G 30 MVG	Čisti barit uz nešto limonita	+18,1		2,33
G 31 MVZ	Gusti sivkasti barit s nešto limonita			3,44
G 32 MVZ	Barit u dolomitu, s nešto piritita	+18,6		2,46
G 33 MVZ	Barit, prisno primiješan pirit	+25,7	+8,8	1,86
			+11,3	

Oznake uzorka:

G	—	Gorski Kotar
LS	—	Lokve, Svoznica
LH	—	Lokve, Homer
LŠK	—	Lokve, Šagarica, Kozolom
MVM	—	Mrzle Vodice, Mrzlica
MVO	—	Mrzle Vodice, Opaljenac
MVG	—	Mrzle Vodice, Glavica
MVZ	—	Mrzle Vodice, Zelin

Tablica 2. Izotopni sastav sumpora i sadržaj stroncija u baritu iz Like

Oznaka uzorka	Kratak opis	$\delta^{34}\text{S}, \%$		SrSO ₄ , %
		barit	drugi minerali	
L 1 K	Žica pločastog, gotovo providnog barita u vapnencu	+12,9		0,51
L 2 K	Prozirni stupićasti kristali barita	+16,6		0,55
L 3 K	Pločasti kristali barita na vapnenačkoj podlozi			1,11
L 4 BI	Fragmenti krupnijih, providnih kristala, jasne kalavosti	+13,2		1,48
L 5 BI	Pločasti barit u limonitnoj masi			0,33
L 6 BI	Izokrštane baritne pločice, među njima limonitna tvar	+17,6		1,10
L 7 BII	Tanke pločice barita, uz nešto limonita			1,42
L 8 BII	Neppravilne nakupine kristalastog barita u gel-piritu	+19,6		1,62
L 9 BII	Prozirni, pločasto kalavi barit s nešto limonita	+17,1	-1,5	2,30
L 10 BII	Izrazito pločasto kalav, gotovo providan barit	+14,7		0,62
L 11 BII	Barit sivkasto zamućen, s malenim gnijezdom limonitne tvari			0,38

Oznaka uzorka	Kratak opis	$\delta^{87}\text{S}, \%$		SrSO ₄ , %
		barit	drugi minerali	
L 12 BII	Pločice svjetloplavkastog barita			0,41
L 13 Š	Stupićasti kristali barita, s nešto limonita	+11,5		1,31
L 14 Š	Prozirni krupnokristalasti barit	+13,3		0,85
L 15 Š	Sitnolićasti kristali barita			1,21
L 16 PR	Gusto stisnuti stupićasti kristali prozirnog barita	+16,3		1,24
L 17 PR	Pločasti barit, s nešto limonitne tvari			1,38
L 18 PR	Manji pločasti kristali barita			1,03
L 19 PR	Krupni fragmenti pločastog barita			2,18
L 20 PH	Kristalasti, dobro kalavi barit u sivkastom dolomitu	+17,0		0,71
L 21 PH	Barit s dolomitom, prisno prorašteni	+16,1		1,26
L 22 PH	Barit sa sitnim nakupinama galenita i piritu, u dolomitu	+14,5		1,49
			galenit	-15,0
			pirit	-15,8
	Sulfidni sumpor podinskog glinovitog škriljavca			-17,7
L 23 PH	Prozirni, dobro kalavi barit	+17,2		0,95

Oznake uzorka: L — Lika
 K — Kravarica
 BI — Bat I
 BII — Bat II
 Š — Šarac
 PR — Pilar, vrh radilišta 1959.
 PH — Pilar, istražni hodnik 1973.

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Podaci o sadržaju stroncija pokazuju da je barit u goranskim ležištima bogatiji stroncijem od onoga u ličkim.

U samim goranskim ležištima postoje u tome razlike između istočne (lokvarske) i zapadne (mrzlovodičke) skupine. Barit zapadne skupine sadrži nešto više stroncija; uz to je u blizini izvora Mrzlice utvrđena pojava celestina, pa uzorci iz tog malenog područja predstavljaju zapravo smjese barita i celestina u različitim omjerima. Na ostalim nalazištima zapadne skupine nije zapažen celestin, a sadržaj SrSO₄ u baritu redovito premašuje 2% (Opaljenac, Glavica, Zelin). U istočnoj skupini barit ima prosječno oko 1,6% SrSO₄, a ni u jednom uzorku nije utvrđeno više od 2%,

U pretežnom broju ispitanih uzoraka ličkih barita ima do 1,3% SrSO₄, priličan je udio onih s manje od 1%, a oni s više od 2% tek su izuzeci.

Jasne su razlike izotopnog sastava sumpora.

U goranskim ležištima pretežu vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ između 18‰ i 19‰, na pose u istočnom dijelu; u zapadnom dijelu utvrđene su i više vrijednosti, sve do 27‰. Vrijednost od 48‰ (G 14) predstavlja izuzetak izrazito lokalnog značaja. Izotopne vrijednosti svojim uskim rasponom upućuju na izotopno homogen izvor sumpora.

U ličkim ležištima su vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ niže od onih u goranskim, te i najviše vrijednosti jedva premašuju 17‰ (uz izuzetak L 8). Širina raspona od kojih 6‰ nije suviše velika i također upućuje na homogen izvor sumpora.

Razlike izotopnog sastava sulfidnog i sulfatnog sumpora drugačije su u goranskim i ličkim ležištima, a mogu se smatrati posljedicom različitih prilika pri odlaganju barita i u toku dijagenetskih promjena.

Geološki podaci jasno pokazuju da su baritna ležišta Gorskoga Kotara i Like nastala u marinskoj sredini; vrijednosti izotopnog sastava sumpora i njihov uski raspon upućuju na marinski sulfat kao izvor sumpora za baritnu mineralizaciju. Razlika apsolutnih vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ za sumpor goranskih i ličkih barita očito mora potjecati od različitih vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ marinskih sulfata. Izotopni sastav sumpora u goranskim ležištima navodi na zaključak o donjotrijaskoj starosti (Siftar, 1979), a podaci za ličke barite ne proturječe srednjokarbonskoj starosti. Takvi se zaključci temelje na brojnim podacima o mijenjanju izotopnog sastava marinskih sulfata u toku geološke prošlosti (npr. Nielsen, 1976).

O prilikama koje su utjecale na promjene kemizma može se raspravljati ako je poznat kemizam primarno izlučenog barita. Prema geološkim podacima takav bi bio onaj barit koji je nastao u prisnoj vezi s dolomitom. Rezultati rudnomikroskopskih istraživanja upućuju na barit u kojem se još mogu zapaziti ostaci primarne gelne strukture. Indikativnim se smatra i miris koji se osjeti pri drobljenju mnogih uzoraka: okludirani plinovi očito sadrže sumporovodika. U goranskim ležištima veza barita s dolomitom često je jasno uočljiva; u ličkim ležištima to se prvenstveno odnosi na pilarski sklad, a nije isključeno da su neke pojave primarnog barita u ličkom području žičnog oblika u vapnencima. Ostaci gelnih struktura u ličkim baritima rijetko su zapaženi (Bat), u goranskim baritima su češći; posljedica je to različitog intenziteta dijagenetskih promjena. To može vrijediti i za miris pri drobljenju koji je u ličkih barita za razliku od goranskih vrlo slab ili jedva zamjetljiv. Treba ipak napomenuti da se sumporovodik može razvijati i u toku dijagenoze sve dok ima sulfata i organske tvari.

Može se očekivati da će dijagenetske promjene primarno izlučenog barita u marinskoj sredini biti izražene smanjenjem sadržaja stroncija zbog veće topljivosti SrSO_4 i pomakom vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ zbog ovisnosti o oksidacijsko-redukcijskim prilikama.

U istočnom (lokvarskom) dijelu goranskih ležišta može se primarnim smatrati barit s ujednačenim izotopnim sastavom sumpora ($\delta^{34}\text{S}$ između 18‰ i 19‰); u tim je uzorcima i postotak SrSO_4 nešto viši nego u onih nekoliko uzoraka s višim vrijednostima $\delta^{34}\text{S}$. Posebno se ističe uzorak G 14 s izvanredno visokim pozitivnim $\delta^{34}\text{S}$ i veoma smanjenim postotkom SrSO_4 . Iz navedenih se podataka može zaključiti da je u ovom dijelu ležišta smanjenje sadržaja stroncija praćeno povišenjem vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$; ono je objašnjeno upravo biogenim reduktivnim otapanjem baritnog sulfata, što je naročito došlo do izražaja u veoma malenom području sa

značajkama zatvorenog sistema, u anaerobnoj sredini bez mogućnosti pritjecanja svježeg sulfata (Šiftar, 1978). Na takvu sredinu upućuje i piritni sumpor uzorka G 17; vrijednost od +17‰ veoma je visoka za pirit i lako se objašnjava biogenom redukcijom izotopno otežalog sulfatnog sumpora. O mobilizaciji stroncija i o kratkom putu do njegova barem djelomičnog ponovnog zahvaćanja u baritnu rešetku svjedoči usporedba podataka za uzorke G 15 i G 16. Uz povoljnije okolnosti taj put može biti i duži, na što upućuje sadržaj stroncija u viteritu istog nalazišta gdje je omjer Sr/Ba znatno viši od tog omjera u primarnom baritu.

Iako je postotak SrSO_4 u baritima zapadnog dijela goranskih ležišta nešto viši, može se zapaziti ista tendencija sniženja sadržaja stroncija s izotopnim otežavanjem sumpora. Poviške pozitivne vrijednosti za $\delta^{34}\text{S}$ piritnog sumpora i ovdje upućuju na pritvaranje sedimentacionog basena što je mogla biti posljedica izdizanja kopna. Sniženje postotka stroncija uz istovremeno izotopno otežavanje barita ukazuje na bakterijsku redukciju kao uzrok dijagenetske rekrystalizacije barita.

O prilikama koje su vladale pri izlučivanju barita barem u jednom dijelu ličkog baritnog područja svjedoče podaci iz donjeg dijela pilarskog sklada (uzorci L 20 do L 23). U malenom broju uzoraka koji se ponešto razlikuju tek po količinskom odnosu barita i dolomita može se zamijetiti jasan pad sadržaja stroncija praćen manjim porastom vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$. To može biti posljedica dijagenetskih promjena. Podaci o izotopnom sastavu sulfidnog sumpora (L 22) pokazuju da se je pretpostavljeno primarni barit izlučivao uza stalno pritjecanje dovoljnih količina svježeg sulfata, jer samo u takvim okolnostima mogu nastati velike razlike u izotopnom sastavu sulfata i sulfida uzrokovane biogenom redukcijom sulfata (ovdje ta razlika iznosi oko 30‰). Pri tom ostaje izotopni sastav sulfata praktički konstantan, te bi se stoga vrijednost $\delta^{34}\text{S}$ od +14,5‰ mogla smatrati izotopnom vrijednošću marinskog sulfata. Zanimljivo je usporediti uzorak barita L 16 iz vršnog dijela pilarskog sklada s uzorkom L 21: uz potpuno različit habitus kernizam im je identičan. Ta pojava upućuje na moguće dijagenetske promjene koje nisu bile praćene promjenom kemizma. S druge strane, vanjskim izgledom gotovo identični baritni materijal pokazuje znatne razlike u postotku SrSO_4 (uzorci L 17 do L 19); jedan je od tih uzoraka izuzetno bogat stroncijem.

Uzorci barita s područja Bata imaju širok raspon sadržaja SrSO_4 , od najniže (0,33‰) do najviše registrirane vrijednosti (2,30‰). Izotopni sastav baritnog sumpora odgovara onome u pilarskom skladu, no nema jasne veze između vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ i postotka SrSO_4 . To se može proširiti i na uzorke s nalazišta Kravarica i Šarac. Posebno treba upozoriti na uzorke L 1 i L 2 koji uz identičan postotak stroncija imaju jasno različite izotopni sastav sumpora. Ako se na poziciji Bat i danas još može naći na ostatke primarnih gelnih struktura, onda proizlazi da je kemizam barita barem u nekim uzorcima s tog nalazišta najmanje izmijenjen u odnosu na primarni. To bi prvenstveno moglo vrijediti za uzorke s natprosječno visokim sadržajem stroncija; s obzirom na izotopni sastav sumpora vrijednosti bi odgovarale onima s Pilara. Izotopno teškim baritnim i sulfidnim sumporom ističe se uzorak L 8. S obzirom na dosta visok postotak SrSO_4 nije jasno radi li se o dijagenetskoj promjeni. Ako je to primarni barit, onda je morao nastati u prilikama relativno zatvorenog sistema, uz ograničen prinos svježeg sulfata (razlika prema uzorku L 22

s Pilara). Za niže vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ između +11‰ i +13‰ moglo bi se iznijeti nekoliko objašnjenja, no nijedno od njih nije sigurno. Sumpor marnskog sulfata kroz karbon prema permu postaje izotopno sve lakši (vrijednosti $\delta^{34}\text{S}$ postaju sve niže). Mlađa baritna mineralizacija mogla bi stoga imati i lakši sulfatni sumpor; u vezi s tim može se postaviti pitanje o vremenu potrebnom za odlaganje barita odnosno za postanak ležišta, uz mogućnost neprekidnog ili prekidanog izlučivanja. Marnski sulfat mogao je postati izotopno lakši na nekom manjem području i time što je mogao sadržavati sulfat nastao oksidacijom izotopno lakšeg sumpora sumporovodika. Biogeni sumporovodik može na mjestu postanka u pridnenom sedimentu ostati fiksiran u željeznim i drugim metalnim sulfidima; ako za to ne postoje uvjeti, ostat će otopljen u vodi ili će iz nje izići. Kako su naročito povoljna mjesta za biogenu redukciju međuplimatske površine, može se zaključiti da će u odgovarajućim prilikama doći do oksidacije sulfidnog sumpora, i to ne samo onoga iz sumporovodika, nego i onoga iz metalnih sulfida.

Nameće se pitanje, napose u vezi s goranskim baritima, nije li barit istaložen sulfatom koji je u odnosu na sulfat otvorenog mora bio već donekle izotopno otežan. Izotopni podaci za pretpostavljeni primarni barit u lokvarskom dijelu ležišta praktički su identični, bez obzira da li je barit čist ili manje-više siv od primjesa organske tvari i pirita. Nešto je izotopno teži baritni sumpor ako je uz barit dosta limonita (limonitizacija pirita). Stoga izgleda opravdanim zaključiti kako je primarni barit taložen sulfatom koji se nije bitno razlikovao izotopnim sastavom sumpora od onoga u otvorenom moru.

Dok analiza sumpornih izotopa daje povoda za zaključak o marnskom porijeklu baritnog sumpora, dotle odnos stroncija i barija u baritu ne omogućuje jednoznačan odgovor na pitanje o izvoru ovih elemenata. U doseg goranskih i ličkih baritnih ležišta nema znakova takve marnatske aktivnosti kakva bi se sa sigurnošću mogla smatrati uzrokom postanku minerogenih otopina s barijem i stroncijem. Lateralna sekrecija isticana je kao mehanizam mobilizacije barija već u prvoj opsežnoj studiji o geokemiji barija (v. Engelhardt, 1936). O mobilizaciji barija (i stroncija) pri alteraciji i trošenju stijena ima i brojnih novijih podataka. U nekim prilikama ne bi trebalo isključiti djelovanje hidrotermalnih otopina koje su nastale u vezi s marnatskim procesima na većim dubinama (Boström & Peterson, 1966); takve otopine u toku ascenzije izlaze iz okolnih stijena uz ostale elemente i barij. Izvorom barija može postati i barit raspršen u sedimentima; on se može mobilizirati čim u porama sedimenata zavladaju prilike povoljne za bakteriogenu redukciju sulfata (Puchelt, 1974); ako sediment sadrži oko 200 ppm Ba, a volumen pora iznosi oko 25%, tada potpunom redukcijom BaSO_4 mogu nastati otopine s oko 1500 mg Ba na litar. Takve a i više koncentracije barija utvrđene su u formacijskim vodama sedimenata karbonske, dijelom i devonske starosti (Puchelt, 1971). Otopine s barijem pokrenute i na veće udaljenosti tektonskim pokretima naići će na otopine sa sulfatima pa će se izlučivati barit.

S obzirom na sličnost u geokemijskom ponašanju barija i stroncija otopine iz kojih je odlagan barit sadržavale su i stroncija; odnos barija i stroncija mogao je u njima biti veoma promjenljiv. Uz taj primarni stroncij mogao je biti zahvaćen u baritni sediment i stroncij iz drugih izvora.

Bariti Gorskoga Kotara i Like odloženi su uz karbonatne sedimente s kojima su mjestimično prisno izmiješani. Uputno je stoga uzeti u obzir podatke o stronciju u kalcijско-karbonatnim sedimentima i o njegovu ponašanju prilikom promjena takvih sedimentata.

Iz eksperimentalnih podataka o anorganskom načinu taloženja na običnoj temperaturi proizišlo je da je koeficijent raspodjele stroncija između aragonita i vodene otopine oko osam puta veći od koeficijenta raspodjele između kalcita i vodene otopine (Kinsman & Holland, 1969; U s d o w s k i, 1973). Stoga se na običnoj temperaturi, u ravnoteži s morskom vodom, može naći oko 8300 ppm Sr u aragonitu i oko 1200 ppm Sr u kalcitu. Gotovo identične vrijednosti utvrđene su i u recentnim organogenim aragonitnim i kalcitnim sedimentima, pa je U s d o w s k i (1973) zaključio kako i uz takav način postanka sadržaj stroncija u sedimentu odgovara koncentraciji Sr u morskoj vodi i koeficijentu raspodjele između čvrste faze i otopine.

Prema podacima J a c o b s o n a & U s d o w s k o g (1976) oba ova minerala rekristaliziraju u dijagenezi dajući konačno kalcit s koncentracijom stroncija koja se kreće oko 450 ppm Sr. Prijelaz aragonita u kalcit (prema izvedenim pokusima) može se djelomično zbivati i u čvrstom stanju, pa je u takvim slučajevima koncentracija Sr u konačnom kalcitu nešto veća od one koncentracije koja je ostala nakon transformacije s otapanjem i ponovnim taloženjem. Isti su autori ustanovili, da je koeficijent raspodjele stroncija za ravnotežu kalcit/otopina dvostruko veći od koeficijenta raspodjele za ravnotežu dolomit/otopina. Provedeni pokusi pokazali su i to, da ranodijagenetski dolomit koji nastaje reakcijom kalcijeva karbonata s morskim lugovima visoke ionske jakosti može imati više stroncija od kasnodijagenetskog dolomita.

Iz navedenih podataka proizlazi, da se prilikom dijagenetskih promjena kalcijско-karbonatnih sedimentata oslobađa znatna količina stroncija. Na temelju brojnih podataka izvršio je U s d o w s k i (1973) bilansu stroncija koja je navela na zaključak da tako mobilizirani stroncij najvećim dijelom ostaje u pornim otopinama, a tek približno dvadeseti dio odlazi u more. Stoga je lako objašnjiv postanak celestina u dolomitu o čemu svjedoči i stariji podatak S k i n n e r a (1960), da u recentnim dolomitima i drugim karbonatima iz laguna južne Australije ima i do 3% celestina.

Prisna veza između barita i dolomita u goranskim ležištima upućuje na mogućnost ugradnje u kristalnu rešetku barita i onog stroncija koji je prispio u porne otopine dolomitizacijom kalcijevih karbonata. To bi pogotovo vrijedilo za zapadni dio tih ležišta gdje su postoci Sr viši od onih u istočnom dijelu, a površ toga utvrđena je i prisutnost celestina. Iako taj mineral može nastati na nekoliko načina, u ovom je to slučaju vjerojatno bilo direktnim taloženjem stroncija sa sulfatima iz već koncentriranih otopina ili reakcijom aragonita sa sulfatima. Uzroci zapaženih razlika koncentracije stroncija između barita istočne i zapadne skupine mogli su biti složeni i o njima se može samo nagađati. Zbog malene prostorne udaljenosti teško bi bilo zamisliti različite uvjete u sedimentacijskom basenu ako nije bilo vremenske razlike; ako je odlaganje barita u čitavom području bilo istovremeno, tada bi trebalo prihvatiti nejednakosti u paleoreljevu basena. U okviru takvih nagađanja može se pomišljati na različite udjele aragonita i kalcita, na različiti stupanj koncentriranosti

morske vode u kojoj je došlo do taloženja sulfata, na posebni ili dodatni izvor barija u istočnom dijelu ležišta i na druge okolnosti.

Primjenjujući takva razmatranja na barite ličkog područja moglo bi se zaključiti da su nastali iz otopina koje su primarno bile siromašnije stroncijem od onih goranskih; veći udio barija mogao je potjecati iz formacijskih voda sedimentata koje zbog obilja organske tvari nisu sadržavale sulfata. Obogaćenje barita stroncijem koji je oslobođen i pokrenut dolomitizacijom moglo je doći u obzir samo mjestimično, prvenstveno na Pilaru.

Danas ustanovljeni sadržaj stroncija u baritu mogao je dijelom biti prouzročen i promjenama u toku rekristalizacije primarnog baritnog sedimenta, jer nisu isključena mjestimična ponovna otapanja i kristalizacija. Jedan je od važnih uzroka otapanja primarnog sedimenta veći tlak na kontaktu mineralnih zrnaca nego na njihovoj granici s pornom otopinom; zrnca se na tim mjestima otapaju, a minerali ponovno izlučuju u porama (U s d l o w s k i, 1975). Porni prostor može biti zatvoren ili otvoren prema okolini. U prvom će slučaju rekristalizirani barit sadržavati istu koncentraciju stroncija kao i primarni talog, iako raspodjela stroncija može biti drugačija. U drugom će slučaju u porni prostor pridolaziti otopina za koju se opravdano može pretpostaviti da nije zasićena s obzirom na barit. Kako je topljivost barijeva sulfata malena, on će rekristalizirati praktički u istom prostoru, ali s manje stroncija. Izgleda da su u takvim okolnostima otvorenog sistema postoci stroncija mogli poprimiti onako niske vrijednosti kakve su ustanovljene mjestimično u baritu ličkog područja; uz to treba imati na umu inkongruentno otapanje barita koji sadrži stroncija. Vjerojatniji je uzrok otapanju barita bakterijska redukcija; odnos intenziteta takvog otapanja i protoka cirkulirajućih otopina kroz sediment odredit će stupanj zatvorenosti sistema. To je veoma jasno izraženo u goranskim uzorcima G 14 i G 15, gdje je izrazito nizak postotak stroncija povezan s izrazito teškim sulfatnim sumporom. U ličkim baritima takva je veza znatno slabije izražena (uzorci PH), što može govoriti u prilog boljem protoku cirkulirajućih otopina (ne zaboravljajući na raspoloživost organske tvari, brzinu redukcije i druge okolnosti). Sve je to moglo pridonijeti širini raspona sadržaja stroncija u baritu ovog područja. Istraživanje raspodjele stroncija i izotopnog sastava sumpora u dovoljno velikim baritnim kristalima moglo bi pripomoći rješavanju pitanja u vezi s kemizmom primarnog i rekristaliziranog barita.

Na temelju razmatranja podataka o izotopnom sastavu sumpora i sadržaju stroncija u baritima Gorskoga Kotara i Like mogu se u sažetom obliku izvesti slijedeći zaključci.

Uzak raspon izotopnih vrijednosti baritnog sumpora upućuje na izotopno homogen izvor sulfata; za goranske barite to je marinski sulfat donjeg trijasa, a za ličke barite marinski sulfat srednjeg (i gornjeg ?) karbona. Izotopni sastav sumpora sulfidnih minerala izlučenih uz barit pokazuje da su se prilike u sedimentacionom basenu goranskih barita približavale onima zatvorenog sistema, dok su se lički bariti dijelom odlagali pod okolnostima otvorenog sistema. Takvi su uvjeti vladali i barem u jednoj fazi dijagenetskih procesa; uz promjene izotopnog sastava sumpora o tom svjedoče i promjene sadržaja stroncija u baritu. Goranski bariti u prosjeku su bogatiji stroncijem od ličkih. Osim stroncija koji je dospio u sedimentacioni prostor zajedno s barijem zahvaćen je

u baritnu rešetku i stroncij oslobođen dolomitizacijom; takvo je obogaćivanje stroncijem najviše izraženo u zapadnom dijelu goranskih ležišta. Veći raspon sadržaja stroncija u ličkim baritima može se objasniti okolnostima odlaganja i dijageneze barita, pri čemu treba uzeti u obzir i veću starost ovih ležišta od one goranskih.

Primljeno 30. 5. 1980.

NAPOMENA

Autor zahvaljuje Samoupravnoj interesnoj zajednici za znanstveni rad III na novčanoj pomoći za troškove izotopnih mjerenja.

LITERATURA

- Blount, C. W. (1977): Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. — *Amer. Mineral.*, 62, 942—957.
- Boström, K. & Peterson, M. N. A. (1966): Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise. — *Econ. Geol.*, 61, 1258—1265.
- Engelhardt, v. W. (1936): Die Geochemie des Bariums. — *Chem. Erde*, 10, 187—246.
- Gundlach, H., Stoppel, D., Strübel, G. (1972): The Hydrothermal Solubility of Barite. — *24th Int. Geol. Congress*, Montréal 1972, Sect. 10, Geochemistry, 219—229, Montréal.
- Jacobson, R. L. & Usdowski, H. E. (1976): Partitioning of Strontium between Calcite, Dolomite and Liquids. — *Contr. Mineral. and Petrol.*, 59, 171—185.
- Jurković, I. (1959): Pojave barita u Hrvatskoj. — *Geol. vjesnik*, 12, 77—94.
- Kinsman, D. J. J. & Holland, H. D. (1969): The coprecipitation of Sr²⁺ with aragonite between 16° and 96°C. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 1—19.
- Nielsen, H. (1976): The Changes in $\delta^{34}\text{S}$ of Oceanic Sulfate with Age. *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/2 (K.-H. Wedepohl, Editor), 16—B—20. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Puchelt, H. (1971): Barium. *Handbook of Geochemistry*, Vol. II/4, (K.-H. Wedepohl, Editor), 56—I—6. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Puchelt, H. (1974): Biogene lateralsekretionäre Baryte. — *Fortschr. Min.*, 52/2, 99.
- Scherp, A. & Strübel, G. (1974): Zur Barium-Strontium Mineralisation. — *Mineral. Deposita* (Berlin), 9, 155—168.
- Skinner, H. C. W. (1960): Formation of Modern Dolomitic Sediments in South Australian Lagoons. — *Bull. Geol. Soc. Amer.* (Abstr.), 71, 1976.
- Starke, R. (1964): Die Strontiumgehalte der Baryte. — *Freiberg. Forsch.*, C 150, 86 (cit. prema C. A., 61, 8061 g).
- Šćavničar, B. (1973): Klastiti trijasa u Gorskom Kotaru. — *Acta geol.* VII/3. (Prir. istr. 39), 105—160, JAZU, Zagreb.
- Šiftar, D. (1975): Određivanje stroncija u baritu spektrokemijskom metodom. — *Zbornik radova RGN fak.*, 45—49.
- Šiftar, D. (1978): Bakteriogeno otopljeni barit kao mogući izvor sekundarno mobiliziranog barija. — *Geol. vjesnik*, 30/2, 359—362.
- Šiftar, D. (1979): Izotopni sastav sumpora u baritnim ležištima Gorskoga Kotara. — *Zbornik radova RGN fak.*, 333—344.
- Sušnjara, A. & Šinkovec, B. (1973): Stratigrafski položaj ležišta barita Gorskog Kotara. — *Geol. vjesnik*, 25, 149—154.

- Učameišvili, N. E., Malinin, S. D., Hitarov, N. I. (1966): Rastvorimost barita v koncentrirannyh rastvorah hloridov nekotoryh metallov pri povyšennyh temperaturah (v svjazi s voprosami genezisa baritovyh mestoroždenij). — *Geohimija*, No. 10, 1193—1205.
- Uzdowski, H.-E. (1973): Das geochemische Verhalten des Strontiums bei der Genese und Diagenese von Ca-Karbonat- und Ca-Sulfat-Mineralen. — *Contr. Mineral. and Petrol.*, 38, 177—195.
- Uzdowski, H.-E. (1975): Fraktionierung der Spurenelemente bei der Kristallisation. — VI + 104 p., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.

On the chemism of barite and on the some conditions of the barite deposit formation in Gorski Kotar and Lika

D. SIFTAR

Sulfur isotope composition and strontium content of barite samples from marine sedimentary barite deposits of Gorski Kotar and Lika in Croatia are determined. A rather narrow range of $\delta^{34}\text{S}$ -values in barites from both Gorski Kotar and Lika is indicating a homogeneous source of the sulfate sulfur: it was the marine sulfate of Lower Triassic age and Middle Carboniferous age in Gorski Kotar and Lika, respectively. The sulfide-sulfate isotopic relations indicate a rather close basin of barite deposition in Gorski Kotar, whereas the barite deposits of Lika formed in the conditions approaching to an open system. Relating the sulfur isotope ratios of barites to their strontium content a bacteriogenic reductive dissolution of barite in some parts of the Gorski Kotar deposit is suggested. The strontium content of barites from the same deposit is on the average somewhat higher and more evenly distributed than in barites from Lika. The dolomitization process releasing some quantities of strontium acted possibly as a supplementary source of strontium, especially in the Gorski Kotar deposit.