

Geol. vjesnik	28	287—293	Zagreb, 1975
---------------	----	---------	--------------

546.431:546.42: 549.76(161.17.45)

DUBRAVKO ŠIFTAR

BARIT S VISOKIM SADRŽAJEM STRONCIJA (CELESTOBARIT) IZ SREDNJOBOSANSKOG RUDOGORJA

Prikazani su rezultati ispitivanja barita s visokim sadržajem stroncija iz jedne baritne pojave blizu Kreševa u Srednjobosanskom rudogorju. Razmotreni su mogući uzroci rijetkog pojavljivanja u prirodi barita s velikim udjelom SrSO_4 .

UVOD

Pojave barita u široj okolici Kreševa na području Srednjobosanskog rudogorja veoma su brojne, no pretežno su manjih razmjera. Pripadaju grupi ležišta paleozojskog sinorogenog plutonizma. Zbog velikog udjela barita mnoge su od tih pojava gotovo monomineralne. Barit je odlagan u hidrotermalnoj (epitermalnoj) fazi, ali se mjestimično javljaju i minerali drugih faza, pa su takve pojave prijelaznog pneumatolitsko-hidrotermalnog karaktera (Jurković, 1957).

Bariti kreševskog područja odlikuju se širokim rasponom sadržaja stroncija; prema vlastitim ispitivanjima težinski udio SrSO_4 iznosi od 0,1 do 10%. Veoma visok sadržaj stroncija (više od 14%) nađen je u baritu jedne od žica na poziciji Kolovoje (oko 2 km SO od sela Deževice). Žica se nalazi u kvarcporfiru u neposrednoj blizini kontakta s dolomitom. S obzirom na to da je barit ovakva sastava u prirodi rijedak obavljena su osnovna fizikalna i kemijska ispitivanja.

Barit je slabo plavkaste boje, a struktura mu je zrnasta; pod mikroskopom se opažaju zrna veličine od 0,1 do 1 mm, pretežno od 0,2 do 0,5 mm.

FIZIKALNA I KEMIJSKA ISPITIVANJA

Gustoća

Barit je usitnjen na fragmente dimenzija 0,1–0,3 mm, pa je određena gustoća metodom piknometra uz upotrebu m-ksilena.

$$d \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 4,384 \pm 0,006$$

Kemijska i spektralna analiza

Prah osušen na 105°C raščinjen je s Na₂CO₃-talina izlužena vodom, karbonati odfiltrirani, dobro isprani i nakon toga otopljeni u razrijeđenoj dušičnoj kiselini. Barij je određen taloženjem u homogenoj otopini kao BaCrO₄, a stroncij je istaložen kao SrSO₄. U filtratu nakon odvajanja karbonata određen je SO₃ gravimetrijski kao BaSO₄. Kalcij, magnezij, silicij i aluminij određeni su kvantitativnom spektralnom analizom. U spektru uzorka registrirane su i po 2–3 najintenzivnije linije Fe, Mn, Ti i Pb, mahom vrlo slabo izražene.

Rezultati analize (Results of analysis)

BaO	55,91%
SrO	8,10%
CaO	0,04%
MgO	0,01%
SiO ₂	0,06%
Al ₂ O ₃	0,16%
SO ₃	35,40%
Gubitak žarenjem (Ignition loss)	0,26%
	99,94

Iz tih rezultata, ne uzimajući u obzir mogući minimalni udio kalcija, dobiva se preračunavanjem sastav barita:

BaSO ₄	85,56%
SrSO ₄	14,44%

Rendgenografska analiza

Uzorak je analiziran metodom praška. Korišten je Philipsov difraktometar s proporcionalnim brojačem. Brzina brojača bila je 1°/min, a

brzina vrpce 10 mm/min; napon struje iznosio je 34 kV, a jakost 18 mA. Upotrijebljena je bakarna antikatoda uz nikalni filter.¹

Izmjereni međumrežni razmaci manji su od odgovarajućih razmaka za barit, a veći od onih za celestin; bliži su razmacima za barit, što je i razumljivo s obzirom na sastav minerala.

Rendgenografski podaci
(X-ray powder data)

d (Å)	I
4,39	8
4,32	14
3,88	20
3,74	4
3,55	65
3,42	100
3,29	45
3,08	62
2,81	30
2,72	25
2,46	9
2,31	10
2,28	4
2,20	16
2,10	55
2,04	10
1,92	4
1,84	11
1,78	10

DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Rendgenografska analiza pokazala je da se radi o homogenom materijalu; to su kristali mješanci koji prema rezultatima kemijske analize imaju sastav $(Ba_{0,82}Sr_{0,18})SO_4$. Za takav mineral s više od 10 molarnih postotaka $SrSO_4$ upotrebljava se i naziv celestobarit.

Dokazano je da niskotemperaturne modifikacije $BaSO_4$ i $SrSO_4$ tvore neprekinuti niz kristala mješanaca. Grahmann (1920) je to zaključio na temelju svojih pokusa termičkom analizom; provodeći pokuse na druge načine došli su kasnije do istog zaključka Bolton & Kelle (1947), Boström & al. (1968) i Brower (1973).

Eksperimentalni dokazi o postojanju kontinuiranog niza kristala mješanaca ovih sulfata nisu mogli biti potvrđeni nalazima iz prirode. Koristeći dotad poznate analize uzoraka barita i celestina, Grahmann (1920) je izračunao sastav čistih sulfata i došao do zaključka kako u prirodi ima tek vrlo malo ovih minerala koji sadrže od 10 do 90 molarnih postotaka $BaSO_4$, a uopće nema srednjih članova s 40 do 70 molarnih

¹ Zahvaljujem D. Slovincu na pomoći pri snimanju.

postotaka BaSO_4 . Drugačije rečeno, velika većina barita sadrži više od 90 molarnih postotaka BaSO_4 , a velika većina celestina više od 90 molarnih postotaka SrSO_4 . U nizu barit-celestin zapaža se »rupa« i na uzorcima iz jednog ležišta: Collie (1879) je iznio podatke za ležište Clifton kod Bristola prema kojima u ležištu ima celestina s rasponom sadržaja BaSO_4 od 1 do 11 molarnih postotaka i barita sa 74 molarna postotka BaSO_4 i 26 molarnih postotaka SrSO_4 . Treba napomenuti da Grahamann nije uzeo u obzir podatak Zepharovicha (1866) o mineralu s podjednakim udjelom BaSO_4 i SrSO_4 , iako mu je sigurno bio poznat. Može se dopustiti da su starije analize u nekoj mjeri i nepouzdanе zbog nedostataka analitičkih metoda za međusobno odvajanje zemnoalkalnih metala. Međutim, pregledom velikog broja novijih analiza moglo se samo potvrditi ono što je i Grahamann zaključio.

Starke (1964) je sakupio 2293 analize barita različitog porijekla. Iz tih podataka proizlazi da su najčešći bariti koji sadrže 1–3 molarna postotka SrSO_4 ; gotovo 99% barita sadrži manje od 7 molarnih postotaka SrSO_4 , a tek oko 1% barita ima 7–10 molarnih postotaka SrSO_4 , uz nekoliko slučajeva još višeg sadržaja SrSO_4 . Slično vrijedi i za celestin: analize 77 uzoraka pokazuju da većina od njih sadrži manje od 4 molarna postotka BaSO_4 .

Takva jasno izražena bimodalna razdioba frekvencija kemijskog sastava kristala mješanaca BaSO_4 - SrSO_4 može se smatrati posljedicom inertnosti nastalog taloga sulfata s obzirom na razmjenu Ba-Sr. U toku taloženja ne uspostavlja se kontinuirano ravnoteža između sastava čvrste faze u cjelini i sastava otopine, nego samo između upravo nastale malene količine kristala i otopine. To se općenito opaža prilikom kristalizacije teško topivih soli. Hanor (1968) je matematskim modelima provjerio razdiobu frekvencija sastava ovih kristala mješanaca smatrajući je posljedicom pomanjkanja kontinuiranog uravnoteživanja prilikom taloženja. Uz pretpostavku da su jednako frekventne početne otopine s različitim sadržajem barija i stroncija (u rasponu od $\text{Ba}_{10}\text{Sr}_{90}$ do $\text{Sr}_{10}\text{Ba}_{90}$) dobio je krivulju razdiobe frekvencija koja se dobro slagala s krivuljom za prirodne kristale mješance. Pretpostavljajući, obrnuto, da je čitav nastali talog kristala neprestano uravnoteživan s otopinom, umjesto bimodalne razdiobe dobio je jednake frekvencije sastava sulfata unutar početnog raspona koncentracija barija i stroncija. U toku kristalizacije sastav one posljednje upravo nastale količine kristala mješanaca ovisi o ukupno istaloženoj količini barija i stroncija; što je u početnoj otopini odnos stroncija prema bariju niži, to se veća količina sulfata mora istaložiti (više od 90%), da bi posljednji obrok kristala sadržavao stroncij u onim povišenim koncentracijama koje se rjeđe javljaju u prirodi. Ako su početne koncentracije barija i stroncija u otopini čak i podjednake, takve povišene koncentracije stroncija u kristalima mješancima mogle bi se pojaviti tek nakon što je istaložena približno polovica od ukupne količine barija i stroncija.

I drugi su autori na temelju svojih pokusa došli do zaključaka da se za vrijeme kristalizacije barij koncentrira pretežno u čvrstoj fazi, a stroncij u vodenoj fazi, te da je razdioba stroncija u baritu heterogena (Gordon & al., 1954).

Međutim, Brower (1973) je dobila sićušne kristale sastava $(Ba_{0,82}Sr_{0,18})SO_4$ s potpuno homogenom razdiobom barija i stroncija, što je ispitano elektronskom mikroskopom. Kristalići veličine do 200 mikrona nastali su rekristalizacijom praška $BaSO_4$ u otopini $SrCl_2$ i $NaCl$, tako da je u zataljenoj cjevčici ta reakciona smjesa naizmjenično zagrijavana i hlađena između temperatura 35° i $185^\circ C$ tijekom dva mjeseca. Dobiveni su kristalići i s većim sadržajem Sr; molarni sastav određivan je mjerenjem indeksa loma, no zbog premalenihi dimenzija homogenost im se nije mogla kontrolirati. Iz ovih pokusa izveden je zaključak, da se rekristalizacijom može uspostaviti ravnoteža između kristala mješanaca čvrste faze kao cjeline i vodene otopine.

U prirodi se rijetko kada mogu ostvariti uvjeti za neometanu i jednoličnu kristalizaciju ukupnog mineralnog sadržaja iz konačne, ograničene količine otopine, što bi moglo dovesti do pojave kristala mješanaca bogatih stroncijem. Teško je zamisliti i prilike u kojima bi došlo do relativno brzih cikličkih izmjena zagrijavanja i hlađenja, što bi rezultiralo rekristalizacijom već istaloženog barita uz obogaćenje stroncijem iz otopine. Pokusi ne mogu u potpunosti oponašati tok kristalizacije u složenim prirodnim prilikama; ispitane su ipak neke okolnosti koje utječu na ugradnju stroncija u kristalnu rešetku barita. Kristali mješanci s većim udjelom stroncija nastat će prije svega iz otopina u kojima je odnos Ba/Sr nizak, uz višu temperaturu i viši pH, a napose onda ako se za vrijeme kristalizacije otopina ne mijša; na ugradnju stroncija nepovoljno utječe viša koncentracija $NaCl$ i fluonidnih iona u otopini (Stark, 1964). Ima dovoljno podataka dobivenih ispitivanjem barita koji ukazuju na slaganje s rezultatima laboratorijskih pokusa. Posebno je zanimljiv primjer nekih šleskih barita u kojima je utvrđena prisutnost $NaCl$, a sadržavali su tek tragove stroncija (Kuhl, 1961).

Manji ili veći raspon sadržaja stroncija u nekom ležištu barita ili u pojedinim njegovim dijelovima (sloju, leći, žici) općenita je pojava. Takvi rasponi objašnjavaju se temperaturnim režimom za vrijeme kristalizacije, dubinom zalijeganja, promjenljivim sastavom matičnih otopina, njihovom jednoličnom ili pulzirajućom ascenzijom, utjecajem vadozne vode odnosno cirkulirajućih otopina različitog sastava, svojstvima okolnih stijena, lateralnom sekrecijom, tektonskim pokretima i drugim uzrocima; jasno je kako svi mogući uzroci nisu međusobno nezavisni i da se javljaju kombinirano. Stoga i ne začuđuje, da u literaturi ima različitih tumačenja raspodjele stroncija od slučaja do slučaja, jer je u pojedinom slučaju postojala i određena kombinacija mogućih uzroka (od kojih neki možda nisu ni mogli biti uočeni). Nije daleko pomisao kako za raspodjelu stroncija u baritu i nema jedinstvenog pravila.

Pretaloživanje i izluživanje već odloženog barita može također doprinijeti određenoj raspodjeli odnosno preraspodjeli stroncija. Zapažena je i zonarna građa malenih baritnih kristala, koja nije pokazivala kristalografsku orijentaciju, pa je izveden zaključak da je ta zonarnost posljedica izluživanja stroncija sekundarnim cirkulirajućim otopinama (P a u l i & P l a t e n, 1971). Sadržaj stroncija u tim kristalima snižavao se od središnjeg dijela prema rubovima i pukotinama kalavosti (od 3,5% SrSO₄ na 0,7% SrSO₄).

Bariti iz ležišta u području Kreševa odlikuju se širokim rasponom, ali i visinom sadržaja stroncija; na primjer, bariti iz pojava na Međuvršju sadrže prosječno 6,2% SrSO₄ uz raspon od 4,3% do 8,5% (12 uzoraka), a u ležištu Raštelica, koje se genetski donekle razlikuje od ostalih, srednji je sadržaj SrSO₄ oko 4,5% uz raspon od 2% do 10% SrSO₄ (25 uzoraka). Iako nije bilo na raspolaganju dovoljno materijala iz sviju dijelova kreševskog rudnog područja, navedeni rezultati vlastitih ispitivanja kemizma tih barita ukazuju na viši sadržaj i raspon stroncija, no što bi se moglo zaključiti iz podataka J e r e m i ć a (1963).

Visok sadržaj stroncija u ispitanom baritu nesumnjivo je odraz visoke koncentracije stroncija u matičnoj otopini. Potanje ispitivanje raspodjele stroncija i utvrđivanje sviju okolnosti važnih za postanak baritne žice moglo bi doprinijeti upoznavanju uzroka ovom izrazitom obogaćenju. Stoga nije isključeno da će se u nekoj pojavi na tom području naći barit i bogatiji stroncijom od ovoga s Kolovoja.

Primljeno 05. 02. 1974.

Zavod za rudarsku kemiju,
Rudarsko-geološko-naftni
fakultet
Pierottijeva 6, 41000 Zagreb

LITERATURA

- Bolton, B. & Kelley, W. (1947): M. Sc. thesis, Syracuse Univ. (cit. prema Gordon, Reimer & Burit).
- Boström, K., Frazer, J. Blankenburg, J. (1968): Subsolidus phase relations and lattice constants in the system barium sulfate-strontium sulfate-lead sulfate. - Ark. Mineral. Geol. 4,477-485 (cit. prema C. A. 70,15060 p).
- Brower, E. (1973): Synthesis of barite, celestite and barium-strontium sulfate solid solution crystals. - Geochim. Cosmochim. Acta, 37,155-158.
- Collie (1879): Min. Mag. 2,220 (cit. prema Hintze).
- Gordon, L., Reimer, C. C. & Burit, P. B. (1954): Distribution of strontium within barium sulfate precipitated from homogeneous solution. - Anal. Chem. 26,842-846.
- Grahman, W. (1920): Über Barytölestin und das Verhältnis von Anhydrit zu Cölestin und Baryt. - Neues Jahrb. Min., 1-23.
- Hintze, C. (1930): Handbuch der Mineralogie, Bd. I, 3. Abt., 2. Hälfte. - Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig.

- Hanor, J. S. (1968): Frequency distribution of compositions in the barite-celestite series. - Amer. Mineral. 53,1215-1222.
- Jeremić, M. (1963): Metalogenija paleozojskih ležišta barita Bosne. - Arhiv za tehn. (Tuzla), 1,1-59.
- Jurković, I. (1957): The basic characteristics of the metallogenic region of the Mid-Bosnian Ore Mountains. - Ref. II kongr. geol. Jug., 504-519.
- Kuhl, J. (1961): Mineralparagenesen in den Barytgängen von N-Schlesien. - Freiburger Forschungsh., C 102,87-97.
- Pauli, J. & v. Platen, H. (1971): Zonarbau in Baryten. - Naturwissenschaften, 58,321-322.
- Starke, R. (1964): Die Strontiumgehalte der Baryte. - Freiburger Forsch, C 150, 86 (cit. prema C. A. 61,8061g).
- Zepharovich (1886): Sitzungsber. Wien. Akad. 57,740 (cit. prema Hintze).

D. SIFTAR

HIGH STRONTIAN BARITE (CELESTOBARITE) FROM MID-BOSNIAN ORE MOUNTAINS

In the Kreševo region there are numerous occurrences of epithermal barite; they belong to a group of deposits of Palaeozoic synorogenic plutonism. The distribution of strontium in the barite is erratic, with occasionally higher contents of SrSO_4 - rising up to 10%. An exceptionally high content of strontium is found in a part of a barite vein at Kolovoje (west of Kreševo). On the basis of data obtained by chemical and spectrochemical analysis and X-ray analysis by the powder method, a solid solution of the composition $(\text{Ba}_{0.82}\text{Sr}_{0.18})\text{SO}_4$ is obtained.

The possible causes of the paucity of intermediate BaSO_4 - SrSO_4 compositions in nature are discussed.

Received 05. February 1974.

Department of Mining Chemistry,
Faculty of Mining, Geology and
Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6 41000 Zagreb