

Geochemia strontu w utworach siarczanowo-węglanowych i złożach siarki ukraińskiego Przedkarpacia

Sviatoslav V. Kushnir*

Analiza termodynamiczna reakcji konwersji siarczanów i węglanu wapnia w wodach wzbogaconych w stront wykazała, iż minerały wapniowe i strontowe mogą istnieć równoważnie przy niewysokich temperaturach w solankach tylko w pobliżu następujących stosunków molarnych $[Ca^{2+}] : [Sr^{2+}]$: gips-celestyn — 117; anhydryt-celestyn — 176; kalcyt-stroncjani — 8,3. Przy niższych stosunkach minerały wapniowe mogą przechodzić w strontowe, a przy wysokich staje się możliwe przeciwne przejście. Prawdopodobieństwo powstania wtórnych minerałów strontowych w utworach siarczanowo-węglanowych zwiększa się ze zwiększeniem mineralizacji wód warstwowych i zmniejsza się ze wzrostem temperatury. Podwyższoną strontonośność rud siarkowych złóż przedkarpackich można wyjaśnić dopływem wglębnych solanek w utwory gipsowo-anhydrytowe.

Słowa kluczowe: geochemia strontu, gipsy, anhydryty, epigeneza, analiza fizykochemiczna

Sviatoslav V. Kushnir — **Geochemistry of strontium in sulfate-carbonate deposits and sulfur deposits of the Ukrainian part of Carpathian Foredeep.** *Prz. Geol.*, 48: 698–702.

Summary. Thermodynamic analysis of reaction of sulfates and calcium carbonates in strontium-enriched waters showed that calcium and strontium minerals can exist equivalently in low temperatures in brines only near the following molar ratios $[Ca^{2+}] : [Sr^{2+}]$: gypsum-celestine, 117; anhydrite-celestine, 176; calcite-strontianite, 8.3. In lower ratios, calcium minerals can pass into strontium ones, and in high ratios an opposite transition becomes possible. A probability of origin of secondary strontium minerals in sulfate-carbonate deposits increases with increased mineralization of formation waters and decreases with the temperature growth. The increased strontium-bearing of sulfur ores in the Carpathian Foredeep deposits can be explained by the inflow of subsurface brines into gypsum and anhydrite deposits.

Key words: strontium geochemistry, gypsum, anhydrite, epigenesis, physicochemical analysis

Rozwój geochemii strontu przez długi czas cechował brak wystarczająco dokładnych metod określenia podwyższonej zawartości tego pierwiastka w różnych obiektach naturalnych. Sytuacja zmieniła się z pojawieniem się metody fotometrii płomieniowej (1955), a zwłaszcza metody absorpcji atomowej (1960), pozwalającej określić stront w roztworach przy czułości 0,01–0,2 mkg Sr/ml (Poluektov i in., 1978). Z tego względu pierwsze przeglądowe prace o geochemii strontu z reguły podsumowują materiał dotyczący poszczególnych skał bądź regionów i są jakościową charakterystyką różnych procesów geochemicznych z użyciem głównie wyników badań mineralogicznych (Noll, 1934; Burkov & Podporina, 1962; Prochazka i in., 1969).

Nowe metody analizy umożliwiły rozpoczęcie badania zachowania się strontu przy wytrącaniu poszczególnych minerałów i ekstrapolować otrzymane rezultaty na różne procesy naturalne. Już w pierwszych pracach tego kierunku pokazano, że wagowy stosunek Sr/Ca w gipsie jest zazwyczaj proporcjonalny do stosunku w roztworze macierzystym (Herrmann, 1961), a z aragonitem współwytrąca się 7–9 razy więcej Sr niż z kalcytem, przy czym współczynnik rozkładu Sr między fazą stałą i płynną może zależeć od prędkości wytrącania, temperatury i ogólnej mineralizacji roztworu (Bonch-Osmolovskaya, 1967).

Pierwszą próbę przedstawienia zachowania się strontu w procesach powstawania i diagenetycznej modyfikacji skał osadowych przedstawił Usdowski (1973), który eksperymentalnie wykazał, że zawartość strontu w wytrącającym się kalcyście, aragonicie i gipsie, a także w tworzącym się z gipsu anhydrycie, jest związana z jego

koncentracją w roztworach (tab. 1). Należy wszakże zaznaczyć, iż dane podane w tab. 1 mają charakter przybliżony, jako że w obliczeniach nie wzięto pod uwagę wielu ważnych czynników: stałe rozkładu strontu między osadem i roztworem zależą nie tyle od jego koncentracji, ile od stosunku Ca/Sr w roztworze (Ichikuni & Musha, 1978), parowanie wody z basenu ewaporatowego nie ma charakteru izotermicznego, a znaczna część siarczanów ginie w wyniku procesów redukcji siarczanów (Sonnenfeld, 1984), a przy powstawaniu osadów pierwotnych udział biorą nie wszystkie sole wody morskiej, jako że znaczna ich część (do 30%) bierze udział w przenikaniu solanek w głębiej zalegające osady (Sonnenfeld, 1984). Takie przenikanie zwiększa się ze wzrostem koncentracji solanek, dlatego jego wpływ jest największy na etapie sedymentacji NaCl i soli K–Mg. Wtedy to w warstwy utworów węglanowych i siarczanowych mogą dostawać się wysoko zmineralizowane solanki o wysokiej zawartości strontu (por. tab. 1), powodując zmiany diagenetyczne i epigenetyczne. Podobne zmiany mogą powodować wglębne solanki basenów artezyjskich — zawierające z reguły wysoką zawartość strontu (do 3 g/l) — przy przenikaniu w utwory siarczanowo-węglanowe w strefach wyładowania.

W podobnej strefie wyładowania znajdowały się w przeszłości prawie wszystkie złoża siarki ukraińskiego Przedkarpacia, powstałe w rezultacie metasomatycznego przeobrażenia badeńskich gipsów i anhydrytów w wapienie siarkonośne. Niskotemperaturowa metasomatoza zachodziła w środowisku solanek typu chlorkowego o mineralizacji 50–100 g/l (Pankiv, 1980), a późniejsze procesy rekryształizacji rud siarkowych wymagały obecności roztworów wysoko zmineralizowanych (Kushnir, 1988, s. 101).

Jednym z wyników wzmożenia zmian epigenetycznych w złożach siarki było istotne wzbogacenie w stront

*Instytut Geologii i Geochemii NANU, Naukova 3a, 79053 Lviv, Ukraina

wszystkich rodzajów otaczających skał, zwłaszcza skał gipsowo-anhydrytowych i wapieni metasomatycznych (tab. 2). Jest rzeczą charakterystyczną, iż wzbogacenie skał w stront w głębiej zalegającym złożu zagajpolskim jest znacznie większe, niż w jazowskim; zawartość strontu jest wyraźnie większa w utworach podścielających złożę niż w utworach przykrywających je (np. Kharkevich & Datsenko, 1980). Należy przy tym zaznaczyć, iż bardzo nierównomierne rozmieszczenie strontu w rudach siarki i otaczających skałach (zob. tab. 2) świadczy o obecności nie tylko wzbogacenia, ale i zubożenia, najprawdopodobniej związanego z późniejszymi procesami rozpuszczania.

Główną formą występowania strontu w złożach siarki Przedkarpacia jest celestyn; w przypowierzchniowym złożu rozdolskim stwierdzono obecność epigenetycznego celestynu, maksymalnie czterech różnych generacji (Denisevich i in., 1977), co świadczy o zmienności reżimu hydrodynamicznego złóż siarki. Całokształt danych o rozmieszczeniu strontu w złożach siarki Przedkarpacia prowadzi do wniosku, iż znaczna część strontu została dostarczona do złóż solankami wgłębnymi typu chlorkowego w czasie metasomatycznego przeobrażenia gipsów (lub podścielających anhydrytów) w wapienie siarkonośne lub rekrytalizacji samych rud. Można zatem przypuszczać, iż celestyn w złożach siarki jest tworem głównie epigenetycznym, a jego powstawanie było związane z okresami zwiększonej aktywności tektonicznej regionu (Kushnir, 1988, s. 85).

Mimo licznych prób nie udało się dotychczas stwierdzić stroncjanitu w złożach siarki na ukraińskim Przedkarpaciu (w polskich złożach siarki stroncjanit został rozpoznany mineralogicznie i geochemicznie jako zwykle współwystępujący z celestynem — np. Kowalski i in., 1980; Pilichowska, 1984; Parafiniuk, 1987, 1989), ale nie ulega wątpliwości, iż pewna część strontu danej skały wchodzi izomorficznie w skład węglanów albo znajduje się w stanie adsorbowanym na powierzchni iłów albo innych drobnodispersyjnych minerałów. W celu wyjaśnienia tych i innych problemów geochemii strontu w egzogenicznych złożach siarki wykonałem szereg badań eksperymentalnych i studiów teoretycznych, których

wyniki są przedstawione w oddzielnej monografii (Kushnir, 1988). Wyniki tych badań są następujące.

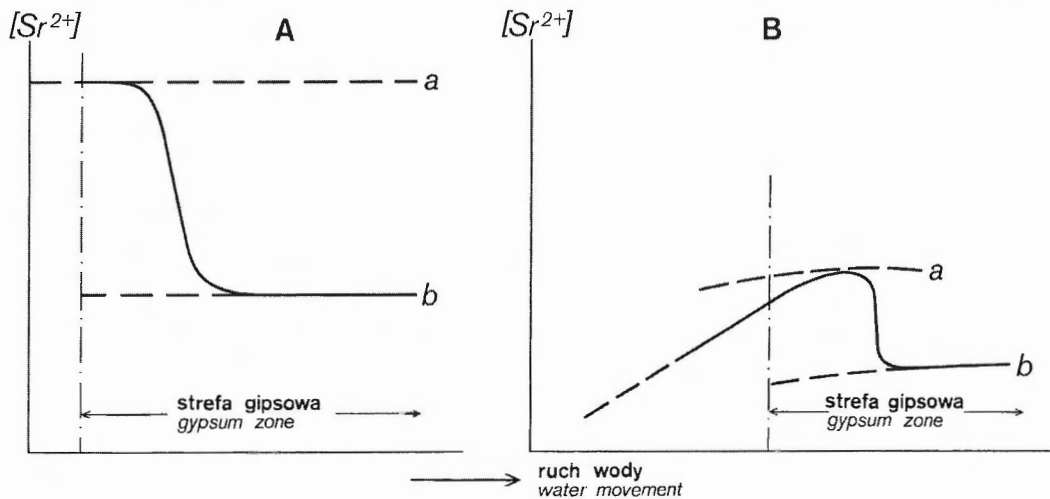
1. Stosując specjalne rozpuszczalniki można osobno określić stront „węglanowy” i „adsorbowany” w skałach niesiarczanowych, a biorąc pod uwagę różnicę ogólnej zawartości — stront „siarczanowy”, tj. stront celestynu i innych domieszek siarczanów (Kushnir i in., 1979). Badania rud wapiennych ze złóż: rozdolskiego i jazowskiego pokazało, że zawartość węglanowego strontu nie przewyższa w nich 0,03%, a adsorbowanego — 0,006%. Dlatego też w rudach zawierających 0,1% Sr większa część strontu występuje w formie celestynu (Kushnir i in., 1982).

2. Obecnie większość złóż siarki na Przedkarpaciu znajduje się w strefie aktywnej wymiany wód, a ich słodkie lub zasolone wody formacyjne zawierają podwyższoną zawartość Sr (do 30 mg/l), co świadczy o aktywnym wymywaniu celestynu. Osłabienie takiego wymywania mogło być główną przyczyną zwiększenia średniej zawartości Sr w rudach czapy złóż: jazowskiego, rozdolskiego, podorożniańskiego i zagajpolskiego, gdyż w tym kierunku zwiększa się głębokość zalegania rud i pogarszają się ich cechy filtracyjne (Kushnir, 1988).

3. Pod względem składu chemicznego wody formacyjne złóż siarki przy ich reżimie stagnującym zazwyczaj odpowiada dwóm różnym typom, różniącym się wagowymi stosunkami Sr/Ca i Sr/SO₄. Typ pierwszy to wody nasycone SrSO₄, charakterystyczne dla serii wapieni siarkonośnych i cechujące się podwyższoną koncentracją strontu. Typ drugi to wody „podwójnego nasycenia”, znajdujące się w równowadze jednocześnie z SrSO₄ i CaSO₄. Takie wody znajdują się w kontakcie z gipsami lub anhydrytami i zawierają znacznie mniej strontu. Kiedy wody pierwszego typu znajdują się w serii skał zawierających CaSO₄, powinien się wytrącać celestyn do momentu, kiedy nie będą one nasycone także względem CaSO₄ (Kushnir, 1982). W ten sposób może zachodzić stopniowe przemieszczanie Sr z serii rudnej na jej granicy ze skałami gipsowo-anhydrytowymi, prowadzące do powstania nowej warstwy epigenetycznego celestynu. Przy podniesieniu się do złóż wód wgłębnych bogatych w stront, analogiczna warstwa celestynu może powstawać w spągu serii siarczanowych, stwarzając pozór jej pierwotnego, osadowego

Tab. 1. Koncentracja strontu w roztworach i osadach przy parowaniu izotermicznym (25°C) 1 tony wody morskiej (wg Usdowski, 1973)

Skład osadu	Początkowa koncentracja strontu w roztworze, g/t	Początkowa i końcowa koncentracja strontu w osadzie, g/t	Masa końcowego roztworu, kg	Koncentracja strontu w końcowym roztworze, g/t
Następstwo wytrącania: kalcyt–gips–halit				
CaCO ₃ (k)	8	1280–3860	322,4	24,1
CaSO ₄ ·2H ₂ O	24,1	1200–2300	121,3	46,1
NaCl	46,1	–	24,5	195
Gips z solanki K–Mg	195	9750	–	–
Następstwo wytrącania: aragonit–gips–halit				
CaCO ₃ (ar.)	8	9920–27200	322,4	21,9
CaSO ₄ ·2H ₂ O	21,9	1095–2110	121,3	42,2
NaCl	42,2	–	24,5	178,3
Gips z solanki K–Mg	178,3	8920	–	–



Ryc. 1. Zmiana zawartości strontu w wodach warstwowych przy przechodzeniu przez utwory zawierające CaSO_4 z tworzeniem epigenetycznego celestynu; A — wysoko zmineralizowane wody typu chlorkowego o wysokiej zawartości strontu, B — ubogie w stront wody powierzchniowe; a — poziom nasycenia względem SrSO_4 , b — poziom podwójnego nasycenia względem SrSO_4 i CaSO_4

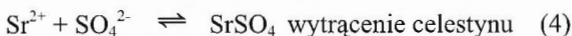
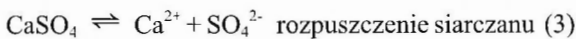
Fig. 1. Changes of strontium concentration in formational waters during the passing through CaSO_4 — containing deposits with the epigenetic celestine formation; A — highly mineralized waters of chloride type with a high strontium content, B — Strontium-poor surface waters; a — level of SrSO_4 saturation, b — level of both SrSO_4 and CaSO_4 saturation

pochodzenia. Stwierdzenie czterech różnych generacji celestynu w złożu rozdolskim (Denisevich i in., 1977) świadczy o tym, że w rudach siarki procesy powstawania celestynu wielokrotnie były wznawiane i zanikały. Możliwe mechanizmy takich procesów zostały dokładnie opisane przez autora (Kushnir, 1985); dwa z nich pokazano na ryc. 1.

4. Powstawanie epigenetycznego celestynu w gipsach i anhydrytach zachodzi w sposób następujący:



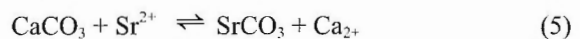
przy czym obie reakcje są dwustopniowe (Kushnir, 1985):



W zależności od stopnia przesylenia względem SrSO_4 tworzą się różne formy wytrącania celestynu: w wypadku małego przesylenia tworzą się formy wielokryształiczne w postaci szczotek, druz lub pojedynczych kryształów, natomiast w wypadku dużego przesylenia powstaje materiał drobnodispersyjny w postaci żył, warstw lub przewarstwień (Burkov & Podporina, 1962).

5. Odwrotny charakter reakcji (1) i (2) pozwala określić wagowe stosunki $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ i $\text{Sr}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ w wodach podwójnego nasycenia (i ich rozcieńczonych analogów) na podstawie wielkości iloczynów rozpuszczania siarczanów. Dla anhydrytu wynoszą one, odpowiednio, $3,6 \cdot 10^{-3}$ i $1,5 \cdot 10^{-3}$ (Kushnir, 1982), co dobrze zgadza się z danymi otrzymanymi dla złoża rozdolskiego. Podobne obliczenia pozwalają określić progową koncentrację Sr w wodach, przekroczenie której z skałami zawierającymi CaSO_4 oznacza przesylenie ich względem SrSO_4 i przesunięcie reakcji (1) i (2) w prawo. Dla czystej wody wynosi ona ok. 24 mg/l, dla roztworu 5 g/l NaCl — 27,5 mg/l, a 10 g/l NaCl — 34,8 mg/l (Kushnir, 1988, s. 108).

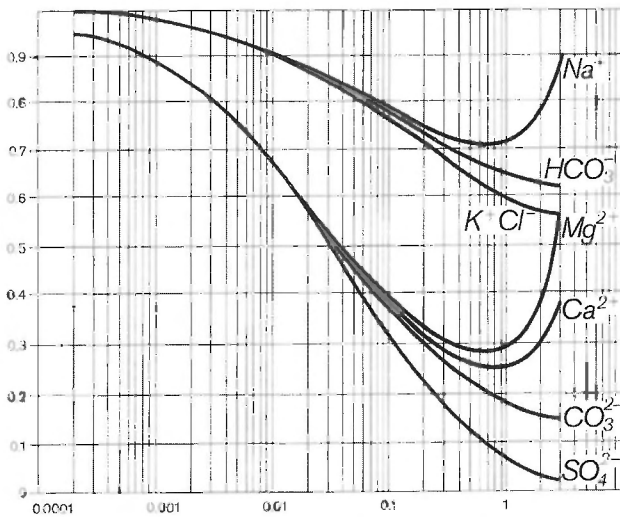
6. W roztworach SrCl_2 , zawierających 1 g/l Sr^{2+} , zachodzi stosunkowo szybka odwrotna konwersja kalcytu w stroncjani:



który to proces osiąga równowagę, kiedy końcowa zawartość Sr w roztworze osiąga ok. 400 mg/l. Wielkość tę można przyjąć za progową zawartość, przekroczenie której z słabo zmineralizowanych wód może prowadzić do powstawania epigenetycznego stroncjani w wapieniach (Kushnir i in., 1985). W solankach progowa zawartość Sr^{2+} będzie jeszcze wyższa. Ponieważ wody o takiej zawartości

Tab. 2. Zawartość strontu (g/t) w rudach i skałach złóż siarki Przedkarpacia (wg danych Denisevicha, 1980)

Rodzaj skały	Złoże jazowskie		Złoże zagajpolskie	
	Średnia zawartość	Przedział zawartości	Średnia zawartość	Przedział zawartości
Hy suity kosowskiej (przykrywające)	590	85–760	1780	170–6600
Hy z przewarstwień serii rudnej	590	170–10740	1780	85–11510
Wapienie litotamniowe	1350	10–9980	—	—
Wapienie nieosiarkowane	590	170–760	4740	3980–8970
Wapienie osiarkowane	8630	170–48220	12270	680–37050
Skały gipsowo-anhydrytowe	2120	85–26060	5670	50–52960
Głęb. występowania rud siarki	50–290 m		200–350	



Ryc. 2. Wpływ siły jonowej roztworów (I) na współczynniki aktywności (γ) niektórych jonów (Zverev, 1982). Krzywa dla Sr^{2+} powinna przebiegać podobnie jak krzywa Ca^{2+} , ale przy $I > 0,2$ powinna leżeć nieco niżej. Analogicznie powinny rozkładać się krzywe dla pary jonów CO_3^{2-} – SO_4^{2-}

Fig. 2. Influence of ion strength of solutions (I) on activity coefficients (γ) of some ions (Zverev, 1982). The Sr^{2+} curve should be located similarly to the Ca^{2+} curve although slightly lower when $I > 0.2$. The pattern of curves for the CO_3^{2-} – SO_4^{2-} ion pair should be arranged analogously

strontu spotyka się wyłącznie na bardzo dużych głębokościach, stwierdzenie pokalcytowego stroncjanitu w niegłęboko występujących sedymentacyjnych i metasomacyjnych wapieniach rud siarki jest praktycznie niemożliwe.

W odróżnieniu od procesów (1) i (2), reakcja (3) ze względu na skrajnie małą rozpuszczalność obu węglanów zachodzi topochemicznie, z powstawaniem na powierzchniach cząstek CaCO_3 skorupki SrCO_3 , przez którą zmuszone są dyfundować jony Sr^{2+} i Ca^{2+} .

Z powyższego wynika, że procesy powstawania ważniejszych epigenetycznych minerałów strontu w skałach siarczanowych i węglanowych są odwrotne, stosunkowo łatwo osiągają równowagę i dlatego mogą być poddane analizie fizyko-chemicznej.

Stałe równowagi (K_a) są związane ze zmianą energii Gibbsa (ΔG^0) zgodnie ze znaną współzależnością:

$$\lg K_a = \frac{\Delta G^0}{19,14T}$$

gdzie ΔG^0 wyrażono w dżulach, a temperatura (T) — w stopniach Kelvina. Przy 298°K , dla gipsu $K_1 = 117$, dla anhidrytu $K_2 = 173$, a dla kalcytu $K_3 = 8,33$.

W celu oceny możliwych konsekwencji przenikania — w warstwy skał zawierających CaSO_4 lub wapieni — solanek ze znaną zawartością Sr^{2+} i Ca^{2+} wystarczy obliczyć stosunki molarnych koncentracji tych jonów i określić — najprościej w sposób eksperymentalny — nasycenie wód względem SrSO_4 lub SrCO_3 . Jeśli stosunek $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Sr}^{2+}]$ jest mniejszy od równoważnych wartości K_1 , K_2 lub K_3 , w badanej solance możliwe jest przeobrażenie odpowiadających minerałów wapniowych w sprzężone minerały strontowe; jeśli jest on większy — możliwymi stają się odwrotne przeobrażenia. Należy przy tym mieć na uwadze,

że w realnych warunkach geochemicznych równoważne współistnienie sprzężonych minerałów Ca i Sr powinno obserwować się nie ściśle koło K_1 , K_2 i K_3 , a w pewnym zakresie stosunków $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Sr}^{2+}]$, położonych w pobliżu tych wielkości.

Jako przykład tej metody przeanalizujemy wglębną wodę typu chlorkowego stwierdzoną w otworze 74g w rozdolskim złożu siarki przed rozpoczęciem eksploatacji (Srebrdolski & Vdovichenko, 1966). Mineralizacja tej wody wynosiła 9,5 g/l, zawartość Ca^{2+} — 618 mg/l, a Sr^{2+} — 95 mg/l. Woda ta była bliska nasyceniu SrSO_4 (por. Kushnir, 1982). Stosunek molarny $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Sr}^{2+}]$ wynosi 14,2, tj. znacznie mniej, niż K_1 i K_2 , a więc w gipsach i anhidrytach intensywnie powinien tworzyć się epigenetyczny celestyn. Najwidoczniej podobne wody o wglębnej genezie doprowadziły w przeszłości do znacznego wzbogacenia w celestyn serii gipsowych oraz wapiennych rud Przedkarpacia powstających z gipsów. Jednakże dla systemu węglanowego (3) stosunek $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Sr}^{2+}] = 14,2$ jest za wysoki ($K_3 = 8,3$). Taka woda jest niezdolna do spowodowania wytrącania stroncjanitu w wapieniach, a może tylko przekształcać SrCO_3 w CaCO_3 . Tworzące się pod działaniem infiltrujących wód nowe minerały wapnia (lub strontu) zawsze będą zawierać izomorficzny stront (lub, odpowiednio, wapń), których koncentrację określa się stosunkiem Ca/Sr w roztworze i stałymi rozdziału odpowiednich kationów w konkretnych warunkach geochemicznych.

Nasycone SrSO_4 słabo zmineralizowane wody w podwyższoną zawartością strontu są dość szeroko rozprzeszczone w przyrodzie i mogą w odpowiednich warunkach podnosić się aż do warstwy glebowej. W takim wypadku w klimacie suchym mogą powstawać anomalie geochemiczne strontu, lecz w strefie klimatu wilgotnego powstanie podobnych anomalii jest mało prawdopodobne. Badania na specjalnym poligonie geochemicznym i zwykłych czarnoziemach w okolicach Lwowa wykazały, że sztucznie zanieczyszczone gleby warstwy zaoranej pod wpływem deszczy już po jednym roku prawie całkowicie tracą stront, wprowadzony w postaci drobnodispersyjnego celestynu. Wymyty przy tym stront tworzy w profilu charakterystyczny pik chromatografowy, przemieszczający się w niżej położone wodoprzepuszczalne warstwy z szybkością do 10 cm/rok (Kushnir i in., 1985). Stąd jest jasne, że w warunkach klimatu wilgotnego dopływ wglębnych wód zawierających stront lub powierzchniowe zanieczyszczenie gleby strontem mogą mieć niebezpieczny wpływ tylko na słodkie wody podziemne, wykorzystywane dla zaopatrzenia miast w wodę (dla większości krajów dopuszczalna zawartość strontu w wodzie pitnej wynosi 2 mg/l).

Przy ruchu nasyconych SrSO_4 , słabo siarczanowych wód przez skały zawierające tylko rzadkie wtrącenia gipsu (lub anhidrytu), wokół takich wtrąceń nieodmiennie tworzą się strefy przesylenia SrSO_4 i stają się możliwym wytrącenie celestynu w formie swoistych konkrekcji, geod, a niekiedy pojedynczych kryształów. Podobne wydzielania stroncjanitu są możliwe tylko w strefach podwyższonej koncentracji jonów CO_3^{2-} , powstających z rozpuszczonego CO_2 w warunkach alkalicznych. Takie warunki tworzą się np. na fragmentach materii organicznej rozkładanej bio-

chemicznie z wydzieleniem amoniaku (Degens, 1967, s. 121).

Przedstawiona wyżej uproszczona metoda analizy fizyko-chemicznej epigenetycznego powstawania celestynu i stroncjanitu nie ma zastosowania dla bezsiarczanych utworów terygeniczných (*red beds* i pstre utwory), zawierających zazwyczaj tylko niewielką domieszkę węglanów. Należy przy tym zaznaczyć, iż głównym sposobem powstania dużych nagromadzeń celestynu (rzadziej — stroncjanitu) w takich wysoko porowatych utworach może być tylko wymieszanie wód głębszych z wysoką zawartością strontu i wód powierzchniowych typu siarczaniego (lub węglanowego) (Burkov & Podporina, 1962), choć i tutaj znajomość równoważnych wartości K może okazać się użyteczna w celu wyjaśnienia kolejności wytrącania minerałów wapnia i strontu z wód o stopniowo wzrastającej zawartości jonów SO_4^{2-} lub CO_3^{2-} . Łatwo wykazać, że z wód o $8,3 < [\text{Ca}^{2+}]/[\text{Sr}^{2+}] < 117$ przy zwiększonej koncentracji CO_3^{2-} najpierw będzie wytrącał się kalcyt, a ze wzrostem zawartości SO_4^{2-} najpierw powinien wtrącać się celestyn.

W zakończeniu chciałbym przedyskutować możliwe drogi powstania stroncjanitu, stwierdzonego w wapieniach siarkonośnych polskiego Przedkarpacia (Kowalski i in., 1980; Parafiniuk, 1989). Analiza fizykochemiczna prowadzi do wniosku, iż w powstałych złożach siarki kosztem redukcji ostatecznego siarczanu wód porowych lokalnie powstaje środowisko alkaliczne o $\text{pH} = 9-10$, co prowadzi do przemiany dużej części jonów HCO_3^- w CO_3^{2-} . Powoduje to osadzenie jonów Ca^{2+} w formie CaCO_3 na powierzchni ziarn wapienia, a po osiągnięciu stosunku $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{Sr}^{2+}] < 2,6$ zaczyna powstawać SrCO_3 . Równolegle zachodzi rozpuszczenie celestynu, podtrzymujące stosunkowo wysoką zawartość Sr^{2+} w roztworze i dostarczające nowych ilości SO_4^{2-} dla przedłużenia redukcji siarczanu (por. Parafiniuk, 1989). W ten sposób najprawdopodobniej powstał stroncjanit w złożach siarki ukraińskiego Przedkarpacia, ale po powstaniu hydrogeologicznie otwartych struktur (Kityk i in., 1979), istniejących tutaj od końca ostatniego zlodowacenia, uległ on całkowitemu przekształceniu w CaCO_3 (lub SrSO_4) pod wpływem wysokich koncentracji jonów Ca^{2+} (lub SO_4^{2-}) w wodach warstwowych.

Literatura

- BONCH-OSMOLOVSKAYA K.S. 1967 — Soosazhdenie strontsia s karbonatami i sulfatami kaltsia. Tr. Inst. Geol. Arktiki, 149: 92–130.
- BURKOV V.V. & PODPORINA E.K. 1962 — Strontsiy. Mineralogia, geokhimiya i osnovnyye tipy mestorozhdeniy. Izd. AN SSSR, Moskva.
- DEGENS E.T. 1967 — Geokhimiya osadochnykh obrazovaniy, Mir, Moskva.
- DENISEVICH A.N., ARKHIPOVA L.D. & ZALIZNA S.T. 1977 — Generatsii epigeneticheskogo tselestina na sernykh mesto rozhdeniyakh Predkarpattia. Geol. Geokhim. Gor. Iskop., 49: 36–42.
- DENISEVICH A.N. 1980 — Osobennosti razmieshchenia strontsia w Predkarpatskom seronosnom basseynie. [W:] Kityk V.I. (red.), Litologia, mineralogia i geokhimiya mestorozhdeniy samorodnoy sery. Naukova Dumka, Kiev.
- HERRMANN A.G. 1961 — Zur Geochemie des Strontiums in den salinaren Zechsteinablagerungen der Stassfurt-Serie des Südhartzbezirkes. Chemie der Erde, 21: 137–194.
- HRYNIV S.P., KUSHNIR S.V. & HAYEVSKIY V.H. 1990 — Raspre-delenie strontsia v polihalite i anhidrite iz otlozheniy kaliynykh soley Predkarpattia. [W:] Petrichenko O.I. (red.), Geologia i geokhimiya solesnosnykh otlozheniy neftegazonosnykh provintsiiy. Naukova Dumka, Kiev.
- ICHIKUNI M. & MUSA S. 1978 — Partition of strontium between gypsum and solution. Cheml. Geol., 21: 359–363.
- KHARKEVICH V.V. & DATSENKO N.M. 1980 — Nekotoryye osobennosti nakopleniya strontsiav sernykh mestorozhdeniyakh Predkarpattia. [W:] Ekzogennyye mestorozhdeniya redkikh elementov. Mir, Moskva.
- KITYK V.I., POLRUNOV V.F. & STEPANENKO O.H. 1979 — Stroyenie i zakonomiarnosti razmieshchenia sernykh mestorozhdeniy SSSR. Naukova Dumka, Kiev.
- KOWALSKI W., OSMÓLSKI T. & PILICHOWSKA E. 1980 — Stroncjanit w złożu kopalni Machów. Arch. Miner., 36: 29–46.
- KUSHNIR S.V. 1982 — O dwukh tipakh strontsenosnykh wod zony sernykh mestorozhdeniy Predkarpattia. Geokhimiya, 3: 421–426.
- KUSHNIR S.V. 1985 — Mekhanizm obrazovaniya epigeneticheskogo tselestina w CaSO_4 -soderzhashchikh porodach. Geokhimiya, 10: 1455–1463.
- KUSHNIR S.V. 1988 — Hidrogeokhimiya sernykh mestorozhdeniy Predkarpattia. Naukova Dumka, Kiev.
- KUSHNIR S.V., SHUTER J.N. & HAYESKIY V.H. 1979 — Opredelenie form nakhozhdzenia strontsia v sernykh rudakh. [W:] Kityk V.I. (red.), Voprosy geologii i geokhimiya galogenykh otlozheniy. Naukova Dumka, Kiev.
- KUSHNIR S.V., SHUTER J.N. & PANKIV R.P. 1982 — Osnovnyye formy nakhozhdzenia strontsia v sernykh rudakh Predkarpattia. [W:] Kityk V.I. (red.), Geologia i geokhimiya niemetalichestkikh poleznykh iskopayemykh. Naukova Dumka, Kiev.
- KUSHNIR S.V., SHUTER J.N. & SHAYNIUK A.I. 1985 — Osazhdenie karbonata kaltsia iz kislykh rastvorov i vozmozhnaya geokhimicheskaya rol etogo processa. [W:] Kityk V.I. (red.), Evapority Ukrainy. Naukova Dumka, Kiev.
- NOLL W. 1934 — Geochemie des Strontiums. Chemie der Erde, 8: 507–595.
- PANKIV R.P. 1980 — Uslovia obrazovaniya sernykh mestorozhdeniy Predkarpattia (po dannym izucheniya reliktoy mineraloobrazuyushchikh rastvorov v mineralakh). [W:] Kityk V.I. (red.), Litologia, mineralogia i geokhimiya mestorozhdeniy samorodnoy sery. Naukova Dumka, Kiev.
- PARAFINIUK J. 1987 — Stront i bar w siarkonośnych utworach miocenu północnej części zapadliska przedkarpackiego. Arch. Miner., 43/1: 87–143.
- PARAFINIUK J. 1989 — Minerály strontu i baru w złożach siarki rejonu Tarnobrzegu. Arch. Miner., 43/2: 41–60.
- PILICHOWSKA E. 1984 — Krystalografia celestynu ze złoża siarki w Machowie koło Tarnobrzegu. Arch. Miner., 40: 23–37.
- POLUEKTOV N.S., MISHCHENKO V.T., KONONENKO L.J. & BELTTIUKOVA S.W. 1978 — Analiticheskaya khimiya strontsia. Nauka, Moskva.
- PROCHAZKA K., WALA A. & WIEWIÓRKA J. 1969 — Sole kamienne ze strontem i barem w złożu solnym Wieliczki. Pr. Miner. PAN, 18: 7–74.
- SONNENFELD P. 1984 — Brines and evaporite. Academic Press, Orlando.
- SREBRODOLSKIY B.I. & VDOVYCHENKO H.M. 1966 — Strontsiy v podzemnykh vodakh rayona Rozdolskogo seronogo mestorozhdeniya (USSR). Geokhimiya, 9: 1129–1132.
- USDOWSKI E. 1973 — Das geochemische Verhalten des Strontiums bei der Genese und Diagenese von Ca-Karbonat- und Ca-Sulfat-Mineralen. Contrib. Minerl. Petrol., 38: 177–195.
- ZVEREV V.P. 1982 — Rol podzemnykh vod w migratsii khimicheskikh elementov. Niedra, Moskva.