

BADANIE SKŁADU IZOTOPOWEGO TLENU W DOLNOŚLĄSKICH BARYTACH

UKD 546.21.02.018:549.761.34:553.689.2.065(438-14) Dolny Śląsk)

Określenie składu stałych izotopów pierwiastków w minerałach nabiera coraz większego znaczenia w rozważaniach geologicznych nad genezą złóż i formacji skalnych. Dotychczas największe zainteresowanie wzbudzają stałe izotopy siarki, tlenu i węgla. U podstaw tych rozważań tkwi założenie, że pierwotny skład izotopowy pierwiastków był stały, a obecnie obserwowane rozfrakcjonowanie izotopów w różnych obiektach geologicznych jest następstwem różnych procesów geologicznych. Znając więc obecny skład izotopowy badanego pierwiastka w określonym mineralu próbuje się odtwarzać procesy geologiczne, które doprowadziły do takiego zróżnicowania składu izotopowego.

W poszukiwaniach izotopowych najczęściej interesuje nas względne różnicowanie się izotopów, np. ^{18}O w stosunku do ^{16}O lub też ^{34}S w stosunku do ^{32}S . Dla wyrażenia zmienności stosunków $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ lub $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ wprowadzono tzw. standardowe odchylenie

δ , podające względne wzbogacenie ($+\delta$) lub zubożenie ($-\delta$) w danym mineralu pierwiastka w określony izotop w stosunku do próbki wzorcowej przyjętej za standard międzynarodowy. Standardowe odchylenie jest najczęściej wyrażane w promillach.

W pracy przedstawiono wyniki badań stosunków izotopowych tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ w barytach pochodzących z dolnośląskich złóż barytu Boguszowa i Stanisławowa. Badania te stanowiły tylko fragment szerszych rozważań na temat warunków fizyczno-chemicznych powstawania tych złóż. Problemy genezy omawianych złóż są szczegółowiej przedstawione w pracach J. Pawłowskiej (14, 15) oraz W. Kowalskiego (8, 9, 10). Celem badań składu izotopowego tlenu w barytach dolnośląskich złóż była m.in. próba przedstawienia ich bliższej charakterystyki geochemicznej na tle innych złóż barytowo-fluorytowych występujących w Europie środkowej (W. Kowalski 8, 9) oraz dostarczenie dodatkowych argumentów geochemicznych na hydrotermalną genezę dolnośląskich złóż barytowych.

Ze środowisk naturalnych znane są trzy izotopy stałe tlenu, których konwencjonalna częstotliwość wynosi:

^{16}O — 99,7 ‰
 ^{17}O — 0,04 ‰
 ^{18}O — 0,2 ‰

W badaniach geologicznych zwykle rozważa się zmienność stosunku między ^{18}O i ^{16}O . Układem odniesienia najczęściej jest skład izotopowy tlenu wody morskiej tzw. standard międzynarodowy SMOW. Według H. Craiga (2) wartość stosunku izotopowego

$$R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{ wynosi } (1993,4 \pm 2,5) \times 10^{-6}.$$

Przy obliczaniu standardowego odchylenia $\delta^{18}\text{O}$ tlenu w określonej próbce korzysta się z następującej zależności:

$$\delta^{18}\text{O}(\text{próbki}) = \frac{(R_{\text{próbki}} - R_{\text{wzorca}})}{R_{\text{wzorca}}} \times 1000$$

Uzyskane wartości $\delta^{18}\text{O}$ dla 31 barytów przedstawiono w tabeli. Zamieszczono w niej dodatkowo wartości standardowego odchylenia dla $\delta^{34}\text{S}$.

Badania wykonano w Laboratorium Geochemii Izotopów Akademii Górniczej we Freibergu (NRD). W pracach analitycznych, przy oznaczaniu składu izotopowego tlenu, korzystano z metody D. Harzera (3). Polegała ona na redukcji barytów proszkiem węglowym i przeprowadzeniu tlenu w obecności katalizatora niklowego w CO_2 . Uzyskany gaz wprowadzany był do spektrometru masowego. Pomiar wykonano na spektrometrze masowym Atlas CH-3. Standardem roboczym był wzorcowy węgiel PDB. Końcowe wyniki przedstawiono w przeliczeniu na standard SMOW. Dokładność oznaczeń wynosiła $\pm 0,5\%$.

W przeciwieństwie do bogatej literatury z zakresu różnicowania się izotopów siarki w siarczanach ($\delta^{34}\text{S}$) dane dotyczące składu izotopowego tlenu ($\delta^{18}\text{O}$) w tych minerałach są bardzo skromne. W piśmiennictwie polskim ta problematyka nie była dotychczas podejmowana.

Dane z literatury dotyczące wartości $\delta^{18}\text{O}$ wskazują na duże jej zróżnicowanie w siarczanach różnych środowisk geochemicznych. Ilustruje to diagram J. Pilota i D. Harzera (17) zamieszczony na ryc. 1.

Wtórne siarczany, będące przede wszystkim produktami utlenienia hydrotermalnych siarczków charakteryzują się zmiennością $\delta^{18}\text{O}$ w granicach od -3 do $+5$ ($+11$) ‰. Współczesne siarczany rozpuszczone w wodach oceanicznych mają bardzo stałą wartość $\delta^{18}\text{O} + 9 \div 10$ ‰. Siarczanowy tlen wód deszczowych jest średnio o 8 ‰ cięższy od tlenu wtórnych siarczanów. W siarczanach ewaporatów różnych okresów geologicznych stwierdza się natomiast znaczną zmienność $\delta^{18}\text{O}$ w granicach od $+9$ do $+23$ ‰. Przemawia to na korzyść poglądu, że stosunki izotopowe tlenu w siarczanach wód oceanicznych zmieniły się w ubiegłych epokach geologicznych. W hydrotermalnych siarczanach, stanowiących główny obiekt zainteresowań autora, $\delta^{18}\text{O}$ zmienia się w przedziale od $+8$ do $+16$ ‰. Tlen powietrza charakteryzuje się wartością $\delta^{18}\text{O} + 23$ ‰.

D. Harzer (4), na podstawie składu izotopowego tlenu wód, wyodrębnia trzy rodzaje wód naturalnych:

— wody oceaniczne, charakteryzujące się bardzo małym zróżnicowaniem składu izotopowego tlenu; $\delta^{18}\text{O}$ wód oceanicznych przyjęto za punkt zerowy skali SMOW;

— wody meteoryczne z wartością $\delta^{18}\text{O}$ około -7% ;

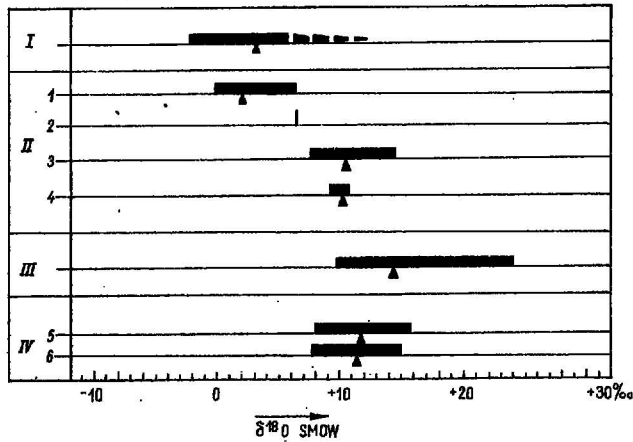
— wody pochodzenia magmowego wzbogacone w izotop ^{18}O i ze średnią wartością $\delta^{18}\text{O} + 8$ ‰.

Na podstawie tych danych D. Harzer (4) wykreślił krzywe zależności między $\delta^{18}\text{O}$ wymienionych rodzajów wód, temperaturą wód i $\delta^{18}\text{O}$ krystalizujących z roztworów wodnych barytów. Krzywe te zamieszczono na ryc. 2.

Zagadnieniem niezmiernie ważnym w interpretacji składu izotopowego tlenu jest ustalenie czynników

WYNIKI OZNACZEŃ $\delta^{18}\text{O}$ I $\delta^{34}\text{S}$ W BARYTACH (W ‰)

Nr próbki	Pochodzenie i krótka charakterystyka próbki barytu	Paragneza	$\delta^{18}\text{O}$ w skali SMOW	$\delta^{34}\text{S}$ w skali triolitu z Canon Diabło
34	Boguszów, otwór 10(B)66 biały, grubokrystaliczny	Ba/Q	+10,5	+15,3
33	jw.	Ba/S/Q	+11,2	+14,5
36	jw.	Ba/F/Q	+9,8	+17,4
37	jw.	Ba/F/Q	+12,4	+12,6
39	Boguszów, poziom VII SE biały, grubokrystaliczny	Ba/S	+12,3	+15,4
46	jw.	Ba/S	+12,1	+15,4
45	jw.	Ba/S	+10,9	+14,6
42	jw.	Ba/S	+11,2	+14,4
40	jw.	Ba/F	+9,7	+13,4
13	Boguszów, poziom V NW	Ba/F/S	+13,7	+13,5
15	Boguszów, poziom V/VI NW biały, grubokrystaliczny	Ba/F/S	+11,4	+13,5
18	Boguszów, poziom VIII NW biały, grubokrystaliczny	Ba/F/S	+10,8	+13,2
17	Boguszów, poziom VIII SE biały, grubokrystaliczny	Ba/F/S	+11,6	+13,2
9	Boguszów, poz. VIII/IX ściana 97W, biały grubokrystaliczny	Ba/S	+10,8	+13,8
10	Boguszów, poz. IX NW biały, grubokrystal.	Ba/S	+11,4	+13,1
11	jw.	Ba/S/Q	+11,7	+13,7
38	Boguszów, poziom XI SE biały, grubokrystaliczny	Ba/S/F	+10,4	+13,1
14	jw.	Ba/S	+10,4	+13,1
47	Boguszów, poziom XI biały, grubokrystal.	Ba/S	+10,5	+13,9
20	Stanisławów, poz. IV—VI różowobiałe grubokr.	Ba/S/F	+13,3	+17,5
24	jw.	Ba/S/F	+13,3	+17,5
32	jw.	Ba/S/F	+12,8	+16,5
32	jw.	Ba/S/F	+12,1	+18,1
26	jw.	Ba/S/F	+12,7	+12,6
23	Stanisławów, poz. IV—VI różowobiałe, grubo i średniokrystaliczny	Ba/F	+12,1	+16,5
25	jw.	Ba/F	+12,5	+18,1
28	jw.	Ba/F	+12,2	+14,9
30	jw.	Ba/F	+13,1	+17,0
44	Stanisławów, poz. V NW ściana 610, automorficzny, strefa wietrzenia	Ba/Mn	+10,2	+6,9
22	Góry Sowie, Zagórze Śl. biały, grubokrystaliczny	Ba/Q/S	+12,2	+7,7
48	Folkowice, biały włóknisty z dolnociechsztyńskich skał węglowych		+12,1	+11,0
19	Góry Świętokrzyskie, Wiśniówka Duża, różowy grubokrystal. z piaskowców kwarcytowych górnego kambru	Pb/Zn/Ba	+13,0	+18,2



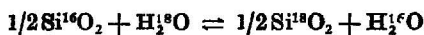
Ryc. 1. Wartości $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ w siarczanach różnych środowisk geochemicznych (wg J. Pilota i D. Harzera (17)).

I — wtórne siarczany, II — siarczany rozpuszczone w wodach: 1 — geotermalnych Wairakei (N. Zelandia), 2 — źródłanych rejonu Freibergu, 3 — deszczowych N. Zelandii, 4 — oceanicznych; III — siarczany ewaporatów, IV — siarczany hydrotermalne: 1 — Australii i Anglii, 2 — Gór Krušcowych, Turyngii, Harcu.

Fig. 1. Values $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ for sulphates from various geochemical environments (after J. Pilot and D. Harzer (17)).

I — secondary sulphates, II — sulphates dissolved in waters: 1 — Wairakei geothermal waters, New Zealand, 2 — spring waters from Freiberg area, 3 — precipitation waters from New Zealand, 4 — oceanic waters; III — evaporitic sulphates, IV — hydrothermal sulphates from: 1 — Australien and England, 2 — Erzgebirge, Thüringen and Hartz.

i procesów fizyczno-chemicznych prowadzących do różnicowania się izotopów tego pierwiastka. Główną rolę przypisuje się izotopowej wymianie zachodzącej między różnymi związkami chemicznymi zawierającymi tlen, jak i między różnymi fazami tej samej substancji, np.: ciec-z-gaz. Dla układu kwarc-woda D. Harzer (4) przedstawia następującą reakcję wymiany izotopowej:



Podobny typ wymiany ma zachodzić również w układzie baryt-woda.

Dotychczas jednoznacznie ustalono jedynie, że stała K (współczynnik frakcjonowania α) równowagi izotopowej zależy od temperatury. Jaki wpływ na wartość K ma np. ciśnienie lub aktywność innych składników roztworu bliżej nie wiadomo. R. M. Lloyd (11) ustalił tylko, że przy wzroście pH roztworu zmniejsza się gwałtownie szybkość wymiany izotopowej tlenu między siarczanem a wodą. Tenże autor (12) podaje dla równowagi izotopowej wymiany tlenu między siarczanem a wodą następującą zależność współczynnika frakcjonowania od temperatury:

(1)

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{siarczan}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{woda}} \approx 1000 \ln \alpha = 3,251 \cdot 10^6/T^2 - 5,6$$

a dla pary anhydryt-woda:

(2)

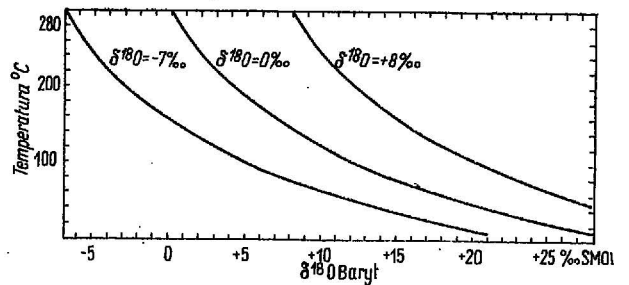
$$\delta^{18}\text{O}_{\text{anhydryt}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{woda}} \approx 1000 \ln \alpha = 3,878 \cdot 10^6/T^2 - 3,4$$

Y. Mizutani i T. A. Rafter (13) ujmują te zależności następująco:

(3)

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1000 \ln \alpha = 2,88 \cdot 10^6/T^2 - 4,1.$$

452



Ryc. 2. Krzywe zależności między $\delta^{18}\text{O}$ różnych rodzajów wód, temperaturą krystalizacji i $\delta^{18}\text{O}$ barytów (wg D. Harzera; 4).

$\delta^{18}\text{O} = -7\text{‰}$ wody meteoryczne, $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$ wody oceanów, $\delta^{18}\text{O} = +8\text{‰}$ wody magmowe.

Fig. 2. Curves of interdependences between $\delta^{18}\text{O}$ of various waters, temperature of crystallization and $\delta^{18}\text{O}$ of barites (after D. Harzer; 4).

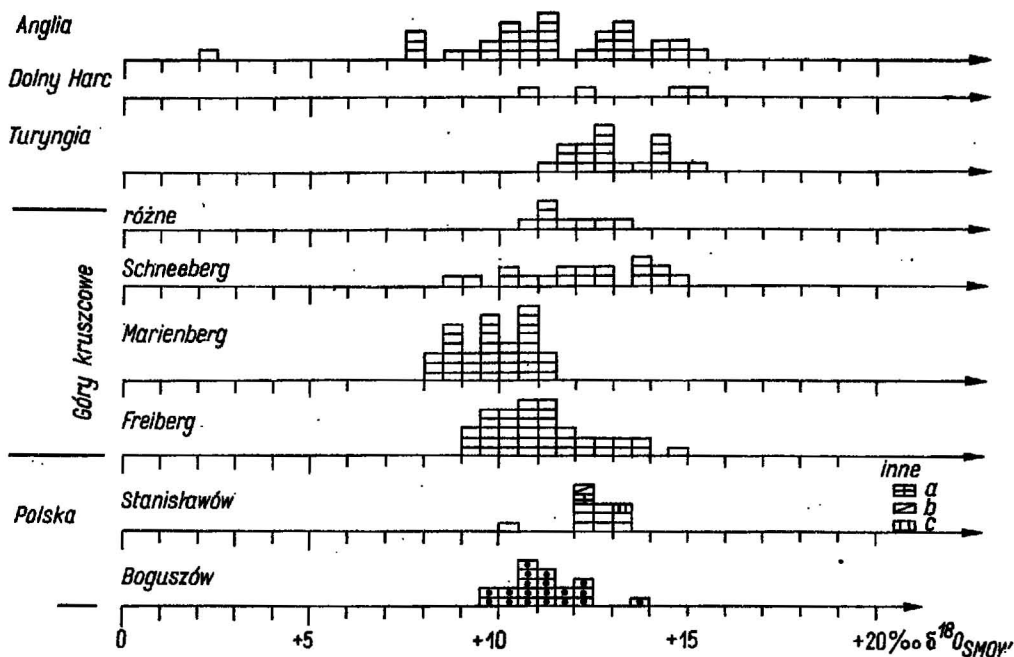
$\delta^{18}\text{O} = -7\text{‰}$ — meteoric waters, $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$ — oceanic waters, $\delta^{18}\text{O} = +8\text{‰}$ — magmatic waters.

Na ryc. 3 przedstawiono graficznie uzyskane dane $\delta^{18}\text{O}$ dla badanych barytów polskich, porównując je z danymi $\delta^{18}\text{O}$ zaczerpniętymi z literatury dla hydrotermalnych barytów. Z wykresu wynika, że $\delta^{18}\text{O}$ w hydrotermalnych barytach zmienia się w granicach od +7,5 do +15,5 ‰. Zaznacza się przy tym pewne zróżnicowanie regionalne. Baryty z Boguszowa i Stanisławowa w porównaniu z barytami ze złóż Gór Krušcowych i Turyngii charakteryzują się nieco większą stałością wartości $\delta^{18}\text{O}$.

W barytach pochodzących ze Stanisławowa (z wyjątkiem barytu stref wietrzenia) wartość $\delta^{18}\text{O}$ zmienia się w wąskich granicach od +12,1 do +13,3 ‰. Z krzywej dla wód hydrotermalnych (ryc. 2) odczytano, że baryty te krystalizowały w temperaturach 180—200°C. Dla barytu strefy wietrzenia ($\delta^{18}\text{O} + 10,2$) z krzywej dla wód meteorycznych uzyskano temperatury krystalizacji 50—60 °C. Zgadza się one bardzo dobrze z danymi Ł. Karwowskiego i A. Kozłowskiego (7), którzy metodami dekrypitometrycznymi stwierdzili, że baryty stref wietrzenia krystalizowały w temperaturze około 30°C.

W barytach z Boguszowa wartość $\delta^{18}\text{O}$ zmienia się w nieco szerszych granicach od +9,7 do +13,7 ‰. Wartości te odpowiadają temperaturom krystalizacji 170—240 °C. Dla barytów z Zagórza i Polkowic z krzywej dla wód magmowych (ryc. 2) otrzymano temperatury ich krystalizacji około 200°C, a dla barytu z Wiśniówki 180°C. Jeżeli przyjmiemy się za B. Beresiem i in. (1) oraz J. Jaroszem (6) genezę osadową mineralizacji barytowo-fluorytowej okolic Polkowic, to z krzywej dla wód meteorycznych (ryc. 2) wynika, że baryty te krystalizowały w zakresie temperatur 50—100°C.

Przyjmując za J. Pawłowską (15) średnie temperatury krystalizacji barytów w złożach Boguszowa i Stanisławowa, określone metodami dekrypitacji na około 200—220°C, autor podjął próbę określenia charakteru wód, z których te baryty krystalizowały. Posłużyły do tego celu wcześniej omówione zależności $\delta^{18}\text{O} + 9,7\text{‰}$ w barycie i temperaturze jego krystalizacji 220°C odpowiada z wylczenia skład izotopowy tlenu wody $\delta^{18}\text{O} + 2\text{‰}$, a wartości $\delta^{18}\text{O} + 13,8\text{‰}$ w barycie około +6 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ wody. Z wylczeń tych można wyciągnąć wniosek, że krystalizacja barytów w złożach Boguszowa i Stanisławowa zachodziła z wód o zmieniającym się składzie izotopowym tlenu $\delta^{18}\text{O}$ w granicach od +2 do +6‰. Były to więc w przeważnie wody pochodzenia magmowego, z pewną domieszką innych wód, być może powierzchniowych lub uwolnionych ze skał otaczających.



Ryc. 3. Diagram wartości $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ w hydrotermalnych barytach (wg D. Harzera (5) z uzupełnieniami autora dla polskich barytów). Różne: baryty Schneckenstein, Sadisdorf, Glashütte, Ehrenfriedersdorf; inne baryty: a — Zagórze Śląskie, b — Polkowice, c — Wiśniewka Duża.

Fig. 3. Diagram of the values $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ for hydrothermal barites (after D. Harzer (5), supplemented with the data obtained for Polish barites by the present author).

Various: barites from Schneckenstein, Sadisdorf, Glashütte and Ehrenfriedersdorf; other barites: a — Zagórze Śląskie, b — Polkowice, c — Wiśniewka Duża

PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone badania nad zmiennością $\delta^{18}\text{O}$ w barytach dolnośląskich pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków ogólnych:

1. Tlen dolnośląskich barytów jest wzbogacony w izotop ^{18}O . Standardowe odchylenie $\delta^{18}\text{O}$ w omawianych barytach zmienia się w granicach od +9,7 do +13,7 ‰.

2. Baryty dolnośląskie, pod względem wartości $\delta^{18}\text{O}$, są bardzo podobne do hydrotermalnych barytów innych środkowoeuropejskich złóż barytowo-fluorowych, szczególnie Gór Kruszcowych i Turynгии, i przez analogię mogą być również uważane za hydrotermalne.

3. Wody roztworów, z których krystalizowały baryty dolnośląskie, charakteryzowały się składem izotopowym tlenu $\delta^{18}\text{O}$ zmieniającym się w granicach od +2 do +6 ‰, a więc były to w przewodze wody pochodzenia magmowego. Nie wyklucza się jednak ich zanieczyszczenia innym rodzajem wód, np. meteorycznych.

LITERATURA

- Bereś B., Jarosz J., Kijewski P. — Występowanie fluorytu w dolnocechsztyńskich skałach węglanowych monokliny przedsudeckiej. Kwart. geol., 1971 r., nr 1.
- Craig H. — Standard for reporting concentration of deuterium and oxygen-18 in natural waters. Science, 1961, no. 133.
- Harzer D. — Zur Methodik der Sauerstoffisotopenuntersuchungen bei geologischen Problemen. Bergakademie, 1965, nr 17.
- Harzer D. — Sauerstoffisotopenuntersuchungen an varistischen und postvaristischen Lagerstätten Sachsens und Thüringens. Freib. Forsch. — H. C 209, 1967.
- Harzer D. — Isotopengeochemische Untersuchungen (^{18}O und ^{13}C) an hydrothermalen Mineralen aus Ganglagerstätten der DDR. Ibidem, C 247, 1970.

- Jarosz J. — Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna żył barytowych kopalni Polkowice I. Arch. KGHM Lubin, 1967.
- Karwowski Ł., Kozłowski A. — Thermogravimetric method of determination of decrepitation temperature. Bull. Acad. Pol. Sc., Sér. Sc. Terre, 1972, vol. 20, no. 1.
- Kowalski W. — Geochemia, mineralogia i geneza dolnośląskich złóż i wystąpień barytowych, cz. I. Arch. miner., 1976, t. 32, z. 2.
- Kowalski W. — Geochemia, mineralogia i geneza dolnośląskich złóż i wystąpień barytowych, cz. II. Ibidem 1977, t. 33, z. 1 (w druku).
- Kowalski W., Pilot J. — Skład izotopowy siarki i tlenu w dolnośląskich barytach. Freib. Forsch.-H., 1977.
- Lloyd R. M. — Oxygen-18 composition of oceanic sulfates. Science, 1967, no. 156.
- Lloyd R.M.—Oxygen isotope behavior in the sulfatewater system. Journ. of Geophys. Rev., 1968, no. 73.
- Myzutani Y., Rafter T. A. — Oxygen isotopic composition of Sulphates. Part 3: Oxygen isotopic fractionation in the bisulphate ion-water system. New Zealand Journ. of Science, 1969, vol. 12, no. 1.
- Pawłowska J. — Stosunki izotopowe siarki w polskich złożach barytowych. Kwart. geol., 1971, nr 2.
- Pawłowska J. — Fizyczno-chemiczne warunki powstawania dolnośląskich złóż barytu. Biul. Inst. Geol., 1973, t. 9.
- Pilot J. — Isotopengeochemie-Situation, Konzeptionen, Entwicklung, Möglichkeiten. Arch. Akademie Górnicej Freiberg, (maszynopis), 1969.
- Pilot J., Harzer D. — Sauerstoff- und Schwefelisotopenuntersuchungen an Sulfaten. Isotope Titles, Sonderheft, 1970. Bd. 1.
- Rafter T. A., Myzutani Y. — Oxygen isotopic composition of sulphates. Part 2: Preliminary results on oxygen isotopic variation in sulphates and relationship to their environment and to their $\delta^{34}\text{S}$ values. New Zealand Journ. of Science, 1967, vol. 10, no. 3.

SUMMARY

The paper presents the results of $\delta^{18}\text{O}$ studies on barites mainly derived from barite deposits at Boguszowice and Stanisławów in the Lower Silesia. The values obtained are converted into standard SMOW. Table 1 and Figure 3 present the results obtained. The temperatures of crystallization of barites, estimated on the basis of the curves $\delta^{18}\text{O} = +8\text{‰}$ of magmatic waters and using D. Häzzer diagram (Fig. 2), are equal 180—200°C and 170—240°C for Stanisławów and Boguszów barites, respectively. These values generally agree with estimations made using decipitation methods. Isotopic composition of oxygen of waters from which Lower Silesian barites crystallized was determined taking into account the above temperatures as well as $\delta^{18}\text{O}$ values estimated from R. M. Lloyd, Y. Mizutani and T. A. Rafter dependences (equations 1, 2, 3). The composition of oxygen was changing from $\delta^{18}\text{O}$ value +2 to +6‰, evidencing that those were waters mainly of magmatic origin with some admixture of other, presumably meteoric waters. Lower Silesian barites are very similar to hydrothermal barites from barite deposits of the Erzgebirge and Thuringia.

РЕЗЮМЕ

В статье представлены результаты исследований $\delta^{18}\text{O}$ в нижнесилезских баритах, прежде всего из месторождений в Богушове и Станиславова. Эти данные перечислены на стандарт СМОВ. Результаты составлены в таб. 1 и на рис. 3. При помощи диаграммы Д. Харзера (рис. 2), на основании кривых $\delta^{18}\text{O} = +8\text{‰}$ магматических вод определены температуры кристаллизации исследованных баритов: для баритов из Станиславова 180—200°C, из Богушова 170—240°C. Полученные результаты согласны с температурами кристаллизации полученными при помощи методов декрипитации. На основании этих температур и величины $\delta^{18}\text{O}$ баритов автор определил, при помощи формул Ллэйда, Мизутани и Рафтера (формулы 1, 2, 3), изотопный состав кислорода для вод, из которых кристаллизовали нижнесилезские бариты. Состав этого кислорода изменялся в пределах от $\delta^{18}\text{O} +2$ до +6‰. Это воды магматического характера, немного загрязненные другими водами, вероятно метеорными. Нижнесилезские бариты в отношении изотопного состава кислорода весьма похожи на гидротермальные бариты выступающие в Крушцовых горах и в Тюрингии.