

WSTĘPNE WYNIKI BADAŃ ZAWARTOŚCI STRONTU W EWAPORATACH POLSKICH METODĄ ABSORPCYJNEJ SPEKTROSKOPII ATOMOWEJ

UKD 550.42:546.42:549.761.31+549.766.21+549.451.1+549.464.1:552.531+552.635.1:543.422.5(438)

Zmienność koncentracji strontu w ewaporatach była przedmiotem badań W. Nolla (7), G. Müllera (8) i innych. Jego zawartość w produktach ewaporacji jest uwarunkowana ilościami rozpuszczalności i warunkami sedymentacji najpospolitszych w tych złożach minerałów strontu, tj. celestynu i stroncyjanitu, jak również krystalochemicznymi właściwościami jonu Sr^{2+} . Minerale strontu występują w osadach morskich na ogół w formie rozproszonej, a tworzenie się większych ich koncentracji jest możliwe w wyniku późniejszej diagenety. Stront występuje nadto w ewaporatach w formie diadochowych podstawi wapnia w jego minerałach. Z prac W. Nolla i innych wynika, że jony Sr^{2+} zastępują w niewielkich ilościach jony Ca^{2+} w kalcytce, dolomicie i gipsie, a do poważniejszych jego koncentracji może dojść w aragonicie (izostrukturnalność ze stroncyjanitem) oraz w anhydrycie (izostrukturnalność z celestynem).

Do powstawania pierwotnych minerałów strontu, głównie celestynu, dochodzi podczas ewaporacji wód morskich niekiedy już w trakcie tworzenia się osadów wapniowo-dolomitycznych, przy czym procesowi temu sprzyja ograniczona możliwość wbudowywania się jonów Sr^{2+} w sieć krystaliczną dolomitu. Przy dalszym wzroście zasolenia basenu morskiego wytrącanie się strontu w formie celestynu lub domieszek izomorficznych towarzyszy sedymentacji siarczanów wapnia. Powstające w dalszym rozwoju tego cyklu sedymentacyjnego minerały (halit i in.) zawierają na ogół już tylko niewielkie ilości Sr, a w solach potasowych stront praktycznie nie jest obecny. Tak więc największych koncentracji strontu w ewaporatach morskich bądź też w postaci własnych minerałów, bądź też domieszek izomorficznych, można się spodziewać w partiach skał wapniowo-dolomitycznych lub w utworach gipsowo-anhydrytowych. Takie zachowanie się strontu zostało stwierdzone zarówno na drodze obserwacji naturalnych osadów morskich, jak również w wyniku badań eksperymentalnych (10) polegających na śledzeniu zjawisk sedymentacyjnych, zachodzących w naturalnej wodzie morskiej w trakcie bardzo powolnego jej odparowywania.

Średnie koncentracje strontu w głównych grupach minerałów solnych wyliczone przez G. Müllera (8) wynoszą w: węglanach 0,034%, siarczanach wapnia 0,227%, solach kamiennych 0,00031%, a w solach potasowo-magnezowych 0,00014% Sr. W anhydrytach z czterech cyklotemów cechsztynu niemieckiego wynoszą one odpowiednio: 0,26, 0,23, 0,24 i 0,27% Sr, natomiast średnia zawartość w polihalitych — 0,102%. W próbkach halitu (cechsztyn) wykazano średnia 0,0003%, a w karnalitach cechsztynskich 0,00009% Sr.

Zagaldnienie koncentracji strontu w niektórych polskich utworach ewaporacyjnych było podejmowane m. in. przez A. Gawła (2), A. Łaszkiwicza (4), A. Morawieckiego, T. Domaszewską (5), K. Prochazkę i współautorów (6). A. Gawła charakteryzując osady gipsowe Polski południowej omówił genezę utworów celestynowych pojawiających się w Niecce Nadnidziańskiej. Tego rejonu dotyczy również praca A. Morawieckiego i T. Domaszewskiej, którzy wykazując obecność znacznych zawartości strontu w utworach gipsowych, wapniach i łach obszaru Czarków oraz w sąsiednich miejscowościach podkreślają istnienie w macierzystym morzu tortońskim większych koncentracji Sr^{2+} w stosunku do jego zawartości w morzach współczesnych. Iktira według Nolla wynosi 0,0013%.

Obfite wystąpienia celestynu, a niekiedy stroncyjanitu związane są ze złożami siarki w Tarnobrzegu i Szydłowie (4). Celestyn występujący w tych utworach koncentruje się podczas redukcji gipsów ulegających działaniu bakterii siarkowych. Pewne ilości minerałów strontu, a także baru zostały stwierdzone w solach kamiennych w Wieliczce przez K. Prochazkę, A. Wałę i J. Wiewiórkę (8).

W pracy niniejszej przedstawiono dane o zawartości strontu w niektórych minerałach polskich złóż solnych i gipsowych uzyskanych przy zastosowaniu atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Stanowi to pierwszy etap obszerniejszego opracowania, a zarazem jest zasygnalizowaniem użyteczności tej metody do oznaczeń strontu w minerałach solnych.

METODYKA BADAŃ

Spektroskopia atomowa absorpcyjna jest jeszcze słabo wykorzystywana w naszych pracowniach mineralogicznych, co jest spowodowane niedostatkami aparatury. Ogromna użyteczność tej metody dla badań minerałów i skał została przedstawiona przez W. Zalcifskiego (9).

Atomowa spektroskopia absorpcyjna wykorzystuje do celów analitycznych następujące zjawisko. Związki chemiczne w roztworze wprowadzone w postaci aerosolu do płomienia parują i dysocjują na atomy. Uwolnione atomy w temperaturze płomienia (ok. 1500—4000°C) parując pozostają jednak przeważnie w podstawowym stanie energetycznym. Są więc zdolne do pochłaniania monochromatycznego światła (linii rezonansowej) wysyłanego przez lampę katodową właściwą dla oznaczanego pierwiastka. Tę absorpcję światła mierzyć można za pomocą czułego spektrofotometru. Metoda ta charakteryzuje się dużą selektywnością, nie obserwuje się prawie oddziaływań międzypierwiastkowych, tak istotnych w metodach emisyjnych. Prawo Beera spełnione jest w dość szerokim zakresie stężeń oznaczanego pierwiastka, np. 50—80 ppm Sr w roztworze 0,1 n HCl. Czas wykonania oznaczenia jest podobny jak w metodzie fotometrii płomieniowej emisyjnej.

Do oznaczeń użyto (1) częściowo zmodyfikowany zestaw firmy Hilger i Watts złożony ze spektrometru UVISPEK H 700 i przystawki do atomowej spektroskopii absorpcyjnej H 909. Parametry zestawu przy oznaczaniu strontu były następujące:

prąd lampy katodowej (typ Sr FL 167)	12 mA
linia spektralna emisji	460,7 mm
szczelina spektrofotometru	0,15 mm
przepływ powietrza	325 l/h
ciśnienie gazu (propan-butane)	160 mm H_2C

Celem dokonania oznaczeń zawartości strontu w badanych próbkach wykonano wstępnie pomiary absorpcji linii rezonansowych tego pierwiastka w roztworach wzorcowych, których stężenia były zawarte w przedziałach 5—80 ppm Sr. Na podstawie tych wyników wykreślono krzywą kalibracyjną.

WYNIKI BADAŃ

Badaniom poddamy 13 próbek minerałów i skał solnych pobranych z różnych złóż polskich.

Minerał/skała	Pochodzenie	Zawartość Sr % wag.
anhydryt	Kłodawa	0,081
"	Wieliczka	0,091
"	Inowrocław	0,273
"	Nirwnice	0,042
gips	Gacki nad Nidą	0,035
"	Lopuszka Wielka	0,010
polihality	Wapno	0,091
"	Chłapowo	0,064
"	Kłodawa	0,030
"	Inowrocław	0,382
karnalit	Kłodawa	< 0,001
"	Inowrocław	< 0,001
skała dolomitowa	Zakrzewo (wiencenie)	0,020

Jakkolwiek ilość wykonanych oznaczeń strontu jest niewielka, to jednak zestawione wyniki pozwalają na uchwycenie głównych różnic w obrębie badanych grup minerałów solnych (anhydryty, gipsy, polihality) które są związane z warunkami panującymi podczas ich tworzenia się w wyniku ewaporacji, a niekiedy z wtórnymi przemianami podczas diagenety. Nawiązując do wyników badań W. Nolla można na podstawie zawartości strontu w anhydrytach wnosić o ich pochodzeniu. Tylko w próbce anhydrytu z kopalni Solno (Inowrocław) stwierdzono zawartość 0,273 Sr, odpowiadającą średniej koncentracji strontu w pierwotnych anhydrytach cechsztyńskiego niemieckiego (0,2%), (6). Wyniki uzyskane dla próbek z Wieliczki, Kłodawy i Nirwnic mogą świadczyć o przemianach zachodzących w tych utworach, polegających na kolejnych, może nawet wielokrotnych procesach hydratacji i dehydratacji. Powoduje to, z uwagi na ograniczoną możliwość wbudowywania się jonów Sr^{2+} w sieć krystaliczną gipsu, obniżenie zawartości strontu we wtórnych anhydrytach.

Zawartość strontu w próbce gipsu grubokrystalicznego z Gacki nad Nidą przeliczona na SrO wynosi 0,041%, jest więc nieco mniejsza od wartości podanych przez A. Morawieckiego i T. Domaszewską (5) dla gipsu z sąsiedniego obszaru Gacki — Krzyżanowice (0,07, 0,08 i 0,14% SrO).

W próbkach polihality z Wapna, Chłapowa, Kłodawy i Inowrocławia obserwuje się zmienną zawartość strontu (0,091, 0,064, 0,030 i 0,382% Sr). Jest to być może związane z warunkami tworzenia się tego minerału, który może być pierwotny lub skryształizowany wtórnie w wyniku zastąpienia innych siarczanowych minerałów, głównie siarczanów wapnia. Następuje to niekiedy już w początkowych stadiach diagenety soli najmłodszych. Proces ten został obserwowany we współcześnie tworzących się złożach ewaporacyjnych przez W. T. Holsera (3), podczas badań lagun kalifornijskich.

SUMMARY

The paper presents data on strontium contents in some minerals of Polish salt and gypsum deposits. The data are a result of atomic absorption spectroscopy examinations. The present work is the first phase of a more extensive elaboration. Simultaneously, it informs of the utility of the method applied in determining the strontium contents in strontium minerals.

W próbce cechsztyńskiej skały dolomitycznej z okolic Zakrzewa stwierdzono 0,02% Sr, co wiąże się z niewielką zdolnością wchodzenia jonów Sr^{2+} w sieć krystaliczną dolomitu.

Nie stwierdzono zawartości strontu w karnalitach z wysadu kłodawskiego i inowrocławskiego. Wprawdzie G. Müller podaje zawartość strontu dla próbki karnalitu z formacji cechsztyńskiej (0,00009% Sr), jednak jest on najprawdopodobniej związany z obecnością niewielkich domieszek minerałów siarczanowych.

Z powyższego wyniku niewątpliwa przydatność spektroskopii atomowej do oznaczania strontu w utworach ewaporacyjnych. Zasługuje na uwagę duża dokładność tej metody, przejawiająca się w powtarzalności wyników, jakkolwiek granica wykrywalności strontu nie jest niska. Wykrywalność strontu może zostać wybitnie zwiększona przez pobranie do badań większych naważek. Należy również podkreślić dużą szybkość wykonywania oznaczeń tą metodą.

LITERATURA

- Dumański J. — Adaptacja i modyfikacja oznaczania miedzi, cynku i manganu w materiałach roślinnych przy zastosowaniu spektroskopii atomowej. Roczn. Nauk. Rol. 90-A, 1965.
- Gawel A. — Złoża gipsu w Polsce południowej. Cement-Wapno-Gips. 1955, nr 6.
- Holser W. T. — Diagenetic polyhalite in recent salt from Baja California. Am. Min. 1966, nr 1/2.
- Łaszkiewicz A. — Siarka i celestyn z Tarnobrzegu i Szydłowa. Arch. miner. 1957, t. XX.
- Morawiecki A., Domaszewska T. — O celestynie z Czarków nad Nidą. Ibidem.
- Müller G. — Zur Geochemie des Strontiums in Ozeanen Evaporiten unter besonderer Berücksichtigung der Sedimentären Coelestinlagerstätten von Hemmelte-West (Süd-Oldenburg). Geologie, 1962, t. 95.
- Noll W. — Geochemie des Strontiums. Chem. d. Erd. 1934, t. 16.
- Prochazka K., Wala A., Wiewiórka J. — Sole kamienne ze strontem i barem w złożu solnym Wieliczki. Prace miner. (w druku).
- Zabiński W. — Absorpcyjna spektroskopia atomowa — nowa metoda analizy chemicznej minerałów i skał. Prz. geol. 1969, nr 11.
- Zerlebcowa J. K., Wołkowa N. N. — Экспериментальное изучение поведения микроэлементов в процессе испарения воды Черного моря и рапы Сасык-Сивашского озера. Геохимия, 1960, nr 7.

РЕЗЮМЕ

В статье приведены данные по содержанию стронция в некоторых минералах соляных и гипсовых залежей Польши, определенные методом атомной спектроскопии поглощения. Работа является первым этапом более крупного труда и ее целью является сообщение о пригодности данного метода для определений стронция в его минералах.