

Geol. vjesnik	33	209—212	Zagreb, 1981
---------------	----	---------	--------------

553.068:553.065:551.735

## Rezultati izotopne analize sumpora u baritnim ležištima Hrvatske

Dubravko ŠIFTAR i Dunja SRZIC

*Rud.-geol.-naftni fakultet, Pierottijeva 6,  
Institut »Ruđer Bošković«, Bijenička 54, YU-41000 Zagreb*

Određen je izotopni sastav baritnog sumpora iz ležišta barita u Hrvatskoj te je izveden zaključak o mogućem izvoru sumpora.

Dva su genetska tipa ekonomski važnih baritnih ležišta u Hrvatskoj: plutonsko-hidrotermalni u Petrovoj gori i sedimentni u Lici i Gorskom kotaru.

Epitermalne baritne žice u Petrovoj gori nastale su zapunjavanjem otvorenih pukotina u kvarcnim pješčenjacima i konglomeratima gornjeg paleozoika (Jurković, 1958). Pojas baritnih pojava razmjerno je uzak; započinje nešto južnije od rijeke Gline na bosanskom području (Resina, Crkvine) te se u dužini od oko šest kilometara proteže približno smjerom sjever-jug do Visokog brda. Dalje prema sjeveru nastavlja se ručni pojas mezotermalnim kvarcno-sideritnim žicama.

Odnos sumpornih izotopa određen je u 12 uzoraka barita, pretežno iz južnog (Crkvine) i sjevernog dijela (Kijak) baritonosnog područja. Dobivene su vrijednosti  $\delta^{34}\text{S}$  u rasponu od  $+5,0\text{‰}$  do  $+11,4\text{‰}$ , sa srednjom vrijednošću  $+8,7\text{‰}$ .

Nije zapažena korelacija između izotopnih vrijednosti sumpora i sadržaja stroncija u baritu, generacije barita i mjesta uzimanja uzorka u žici. Ipak je u jednom uzorku pad sadržaja  $\text{SrSO}_4$  od  $6,3\%$  na  $1,4\%$ , vjerojatno kao posljedica rekristalizacije, popraćen smanjenjem  $\delta^{34}\text{S}$  za  $2\text{‰}$ .

Izotopni podaci pokazuju da sumpor nije ili barem nije isključivo juvenilnog porijekla; rudonosne otopine mogu se smatrati hidrotermalnim u širem smislu, te su vrlo vjerojatno sadržavale sumpor koji je već sudjelovao u eksogenom ciklusu.

Sedimentna baritna ležišta jugozapadne Like vezana su uz naslage gornjega karbona tako da se baritne pojave nalaze u rubnim zonama vapnenačkih masa na njihovim kontaktima s glinovitim škriljavcima (Jurković, 1962). Veliki baritni sklad na Pilaru sadrži u svom podinskom dijelu ojednake količine barita i dolomita. U baritu se mjestimično mogu zapaziti tek neznatne količine sulfida, pretežno pirita. Rijetki očuvani ostaci prvotnih koloidnih struktura barita upućuju na način postanka.

Izotopnoj analizi sumpora podvrgnuto je 11 uzoraka barita s pozicija Kravarica, Bat, Šarac i Pilar. Osim jedne vrijednosti  $\delta^{34}\text{S}$  od  $+11,5\text{‰}$

sve su ostale u rasponu od  $+13,0\text{‰}$  do  $+17,6\text{‰}$ , sa srednjom vrijednošću  $+15,3\text{‰}$ . U dolomitno-baritnom dijelu pilarskog sklada nađene su neznatne količine pirita i galenita kojima su određene izotopne vrijednosti sumpora  $\delta^{34}\text{S} -15,8\text{‰}$  odnosno  $-15,0\text{‰}$ .

Uski raspon izotopnih vrijednosti sulfatnog sumpora upućuje na izvor sumpora homogenog sastava; izrazito negativne vrijednosti za sulfidni sumpor mogu se objasniti bakterijskom redukcijom sulfata. Ove okolnosti upućuju na zaključak da je sumpor baritnog ležišta marinskog porijekla. Izotopne vrijednosti najvećim su dijelom u skladu s gornjokarbonskom starošću baritne mineralizacije.

Sedimentna baritna ležišta Gorskoga kotara sastoje se od dvije skupine baritnih pojava na rubu paleozojskog horsta kod Lokava i Mrzlih Vodica. Ove potonje sadrže znatnije količine željeznih sulfida. Općenito su prvotne gelne strukture barita bolje očuvane od onih u ličkim ležištima i češće se zapažaju (Jurković, 1962). Skladovi i slojne žice barita nalaze se u kontaktnoj zoni između permskih klastičnih sedimenata i donjotrijaskih dolomita (B. Šćavničar, 1973; Sušnjara & Sinkovec, 1973).

Analizirano je 15 uzoraka barita. Dobivene su vrijednosti  $\delta^{34}\text{S}$  u rasponu od  $+18,0\text{‰}$  do  $+27,3\text{‰}$ , a od toga dvije trećine u rasponu od  $+18,0\text{‰}$  do  $+22,0\text{‰}$ .

S obzirom na brojčane vrijednosti i uski raspon izotopnog sastava može se izvorom sumpora smatrati marinski sulfat. Izotopni sastav triju uzoraka piritnog sumpora s vrijednostima od  $+5,0\text{‰}$  do  $+17,0\text{‰}$  može se objasniti bakterijskom redukcijom marinskog sulfata u djelomično zatvorenim basenima. Na temelju podataka o izotopnom sastavu marinskog sumpora u geološkoj prošlosti (npr. Solomon & dr., 1971; Pilot & dr., 1972), a uzimajući u obzir i prije spomenute rezultate geoloških istraživanja, može se starost baritne mineralizacije smatrati donjotrijaskom.

Rezultati izotopnih analiza izraženi su promilima relativnog odstupanja od standardne vrijednosti prema obrascu

$$\delta^{34}\text{S} = (R_{uz}/R_{st} - 1) \cdot 1000\text{‰}$$

gdje  $R_{uz}$  označava omjer  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  u uzorku, a  $R_{st}$  taj omjer u standardnom meteoritskom troilitu Canyon Diablo (CDT).

Omjer sumpornih izotopa određivan je u sumpornom dioksidu masenim spektrometrom Varian CH 7. Radi dobivanja sumpornog dioksida sulfatni sumpor barita reduciran je jodovodičnom kiselinom u sulfidni, a taj je oksidiran u sumporni dioksid bakar(I)-oksidom u vakuumu na temperaturi od  $800\text{ °C}$ .

#### Napomena

Autori zahvaljuju Samoupravnoj interesnoj zajednici za znanstveni rad (SIZ III) koja je novčanom pomoći omogućila obavljanje laboratorijskih ispitivanja.

## LITERATURA

- Jurković, I. (1958): Metalogenija Petrove gore u jugozapadnoj Hrvatskoj. — *Geol. vjesnik*, 11, 143—228.
- Jurković, I. (1962): Rezultati naučnih istraživanja rudnih ležišta u NR Hrvatskoj. — *Geol. vjesnik*, 15/1, 249—294.
- Pilot, J., Rösler, H. J. & Müller, P. (1972): Zur geochemischen Entwicklung des Meerwassers und mariner Sedimente im Phanerozoikum mittels Untersuchungen von S-, O- und C-Isotopen. — *Neue Bergbautechnik*, 2, 161—168.
- Solomon, M., Rafter, T. A. & Dunham, K. C. (1971): Sulphur and oxygen isotope studies in the northern Pennines in relation to ore genesis. — *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. earth sci.)*, 80, B259—275.
- Šćavničar, B. (1973): Klastiti trijasa u Gorskom Kotaru. — *Acta geol.* VII/3 (Prirodosl. istr. 39), 105—160.
- Sušnjara, A. & Šinkovec, B. (1973): Stratigrafski položaj ležišta barita Gorskog Kotara. — *Geol. vjesnik*, 25, 149—154.

### Results of sulfur isotope analysis in the barite deposits of Croatia

D. Šiftar & D. Srzić

There are two genetic types of economically significant barite deposits in Croatia: the plutonic-hydrothermal barite veins in Petrova gora and the sedimentary deposits in Lika and Gorski kotar.

In Petrova gora the barite vein sets in the quartzose sandstones and conglomerates of Upper Palaeozoic age are forming a relatively narrow belt about 6 km long extending in approximately south-north direction. The zone of these epithermal veins is passing over northward into a zone of mesothermal quartz-siderite and quartz occurrences with some sulfides.

The isotopic composition of sulfur in 12 samples of barite is determined. The  $\delta^{34}\text{S}$ -values ranging from +5,0‰ to +11,4‰ (mean value +8,7‰) are obtained.

No correlation between  $\delta^{34}\text{S}$ -values and strontium content as well as between isotope composition and barite generation is established. However, in a hand specimen of barite a decrease of strontium content from 6,3%  $\text{SrSO}_4$  to 1,4%  $\text{SrSO}_4$  followed by a change in  $\delta^{34}\text{S}$  from +11,1‰ to +9,2‰ is obtained, probably due to recrystallization effects.

The isotopic data do not exclude the possibility that the mineralizing solutions contained some sulfur from exogenic sources.

The layered bodies of sedimentary type barite in south-western Lika are deposited within shales or between shales and bituminous clayey limestones of the Upper Carboniferous age. In the barite bodies only inappreciable amounts of pyrite, sphalerite and galena are observed. Primary colloid structures of barite have disappeared during diagenetic processes, but some relics of such structures remained in places indicating the mode of barite formation. The basal part of the large barite body at Pilar contains about equal amounts of barite and dolomite.

The  $\delta^{34}\text{S}$ -values for 11 samples of barite ranging from +11,5‰ to +17,6‰ (mean value +15,0‰) are established. In the dolomite-rich part of the Pilar barite body the sulfur isotope analysis for pyrite and galena in a barite-dolomite hand specimen gave the values -15,8‰ and -15,0‰, respectively.

The narrow range of the  $\delta$ -values of the barite sulfur is indicating a source of homogeneous isotopic composition. The distinct negative values for both pyrite and galena are explicable as an effect of the bacterial sulfate reduction. The conclusion can be done that the barite sulfur is of marine origin, with  $\delta^{34}\text{S}$ -values indicating a Carboniferous age of the barite mineralization.

The barite deposits of Gorski kotar are of the same type as those just described in Lika. The barite lenses and layers are situated in the contact zone between the

clastic sediments of the Permian age and the dolomite of the Lower Triassic age. One can distinguish two groups of barite occurrences: the eastern group near Lokve and the western group near Mrzle Vodice, at a distance of some 5 km. The barite of the western group is accompanied by significant amounts of iron sulfides. The primary gel structures often remained preserved in dense grayish barite; however, a coarse-grained pure barite formed as a result of diagenetic processes is also found.

Sulfur isotope analysis has been performed on 15 samples of barite; the  $\delta^{34}\text{S}$ -values ranging from +18,0‰ to +27,3‰, predominantly from +18,0‰ to +22,0‰ are obtained.

The positive  $\delta^{34}\text{S}$ -values for some pyrite samples ranging from +5,0‰ to +17,0‰ can be attributed to sulfate reduction in a relatively closed marine environment.

The homogeneity of the isotopic composition of the barite sulfur and the  $\delta\text{S}$ -values obtained are indicating a marine source of the barite sulfur, probably of the Lower Triassic age.