

## Starost evaporita i porijeklo sulfata u Rudama kraj Zagreba

Dubravko ŠIFTAR

*Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, YU — 41000 Zagreb*

**Ključne riječi:** Evaporiti, Starost, Izotopni sastav sumpora, Gips

**Keywords:** Evaporites, Age, Isotopic composition of sulfur, Gypsum

Na temelju rezultata izotopne analize sumpora zaključuje se da su naslage gipsa kod Ruda nastale u permu. Njihov sulfat potječe pretežno iz mora onog vremena, dijelom je iz hidrotermalnih otopina, a nije isključen manji prinos vodama s kopna.

The sulfur isotope data of the gypsum beds Rude near Zagreb are indicating Permian age of evaporite deposition. The source of sulfate seem to be the coeval sea, the sulfur species from hydrothermal solutions and eventually a minor contribution by continental waters.

### UVOD

U gornjopaleozojskim klastičnim naslagama Samoborskog gorja nailazi se mjestimično na malene pojave minerala željeza i drugih nekih metala; samo je kod sela Rude (25 km zapadno od Zagreba) nastalo ležište skromnih razmjera gdje se rudarilo s prekidima od srednjeg vijeka do polovice prošlog stoljeća.

Prema Jurkoviću (1962) rudne su pojave Samoborskoga gorja nastale u istom genetskom ciklusu, a u morfološkom su pogledu dvojake: to su submarinska ekshalativno-sedimentna ležišta siderita i hematita te mezotermalne kvarcno-sideritske žice s halkopiritom u podinskom dijelu rudne serije i epitermalne baritske pojave s galenitom. Relativno debelih naslaga gipsa i anhidrita ima u krovini sedimentnih ležišta siderita i hematita, a zajedno s tamnosivim dolomitom i u dijelu njihove podinske zone pa i izvan orudnjenog područja, kako se to razabire iz geološkog stupa odnosno geološkog profila ležišta Rude (Šinkovec, 1971). Na nekim su mjestima u krovini gipsno-anhidritnih naslaga permski pješčenjaci, a na drugim donjotrijaski klastični sedimenti.

O permskoj starosti klastita u Samoborskom gorju zaključivalo se isprva na temelju litoloških sličnosti (Herač, 1956). Kasnije, nalazom fosila u dolomitno-vapnenačkoj stijeni (koja sadrži i nešto gipsa) na području oko 8 km sjeverno od Ruda utvrđeno je da ta stijena pripada gornjem permu (Herač & Škalec, 1967). S obzirom na međusobne

odnose klastita, karbonatnih stijena i evaporita treba zaključiti da i ove potonje pripadaju gornjem permu.

Izotopna analiza sumpora poduzeta je radi dobivanja podataka o starosti gipsno-anhidritne mineralizacija i o porijeklu sulfatne komponente.

#### UZORCI I NJIHOVA OBRADA

Zbog nedostupnosti rudarskih radova uzorci gipsa nisu uzeti sa svog prirodnog položaja. Za analizu su korišteni odabrani komadi gipsa s halde što postavlja stanovite granice pri tumačenju rezultata, iako je jasno da se radi o materijalu iz radišta u gornjem dijelu gipsnih naslaga.

Određivanjem kristalne vode pokazalo se da je izabrani materijal praktično čisti gips: udjeli vode između 20,6% i 20,8% veoma su blizu teoretskoj vrijednosti od 20,93%.

U dva velika izabrana komada (A i B na slikama 1 i 2) zapažaju se tanki proslojci tamnosivo pigmentiranoga gipsa. Prilikom paranja i drobljenja ovih proslojaka osjeti se slab vonj. Blagim žarenjem tamnosivi pigment izbljedi, a u kloridno-kiseloj otopini dokazana je prisutnost iona željeza. Ovi podaci upućuju na prisutnost organske tvari i minerala željeza.

Komad A je bijeli, gusti ili sitnokristalinični gips, dok je gips komada B krupnije kristaliničan i slabo ružičasto obojen. Ostali uzorci gipsa i drugih analiziranih minerala kratko su opisani u tabl. 1.

Radi dobivanja čistog sumpor-dioksida u kojem se mjeri odnos  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  bilo je potrebno izvesti reduktivno otapanje uzoraka u smjesi kloridne, jodidne i hipofosfitne kiseline, taloženje kadmij-sulfida razvijenim sumporovodikom, pretvaranje kadmij-sulfida u srebro-sulfid, oksidaciju srebro-sulfida bakar(I)-oksidom u vakuumu na temperaturi od 800 °C i hvatanje nastalog sumpor-dioksida u ampulu hladenu tekućim dušikom. Određivanje omjera sumpornih izotopa u sumpor-dioksidu izvedeno je masenim spektrometrom koji ima sustav za dvojno uvođenje plina i dvo-kolektorski sustav za hvatanje ionskih snopova.

Izotopni sastav sumpora iskazan je na uobičajeni način kao  $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$  (s obzirom na standardni troilit CD). Za sve uzorke analiziranih minerala rezultati su prikazani na tabl. 1, a za komade A i B još i posebno na slikama 1 i 2.

#### RAZMATRANJE REZULTATA

Izvršeno je 15 izotopnih analiza sumpora u sulfatnim mineralima (14 uzoraka gipsa i 1 uzorak barita) i 2 analize u sulfidnim mineralima (u halkopiritu i galenitu).

Sumpor halkopirita iz mezotermalnih kvarcno-sideritskih žica svojom niskom izotopnom vrijednošću ( $\delta^{34}\text{S} = 0,6\text{‰}$ ) upućuje na juvenilno porijeklo; to se može reći i za sumpor galenita (3,0‰) iz epitermalne baritno-galenitne pojave. Podrobnije treba razmotriti rezultate analize sulfatnih minerala.

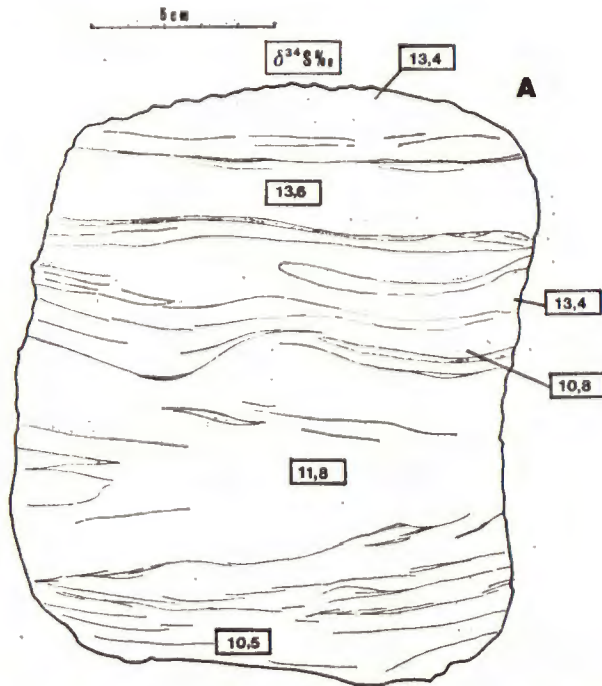
U većem dijelu komada A (sl. 1) na tri mjesta uzorkovanja dobivene su izotopne vrijednosti s uskim rasponom 10,5‰...11,8‰. Ove su vri-

Tablica 1. Izotopni sastav sumpora  
Table 1. Sulfur isotope composition

Broj uzorka Sample No.	Opis uzorka Sample description	$\delta^{34}\text{S},\%$
1		13,4
2	Bijeli, sitnokristalinični gips	13,6
3	komada A (v.sl. 1); uzorci 1—6	13,4
4	White, fine-grained gypsum from	10,8
5	handstick A (s. Fig. 1); samples 1—6	11,8
6		10,5
7		6,7
8	Srednje kristalinični, blijedo ružičasti	3,2
9	gips komada B (sl. 2); uzorci 7—11	7,2
10	Medium-grained, faintly pink coloured	6,2
11	gypsum from handstick B (s. Fig. 2); samples 7—11	3,6
12	Sitnokristalasti, sivkasti gips	
	Fine-grained, greyish gypsum	8,4
13	Žilica čistog krupnokristalastog	
	gipsa u gipsu br. 12	
	A veinlet of coarse-grained pure	
	gypsum in gypsum No. 12	9,6
14	Gips s hematitom	
	Gypsum associated with hematite	7,1
15	Halkopirit — Chalcopyrite	0,6
16	Malene nepravilne nakupine barita i	
	galenita u sideritu — Small irregular	
	accumulations of barite and galena	
	in siderite	
	a) galenit — Galena	3,0
	b) barit — Barite	11,6

jednosti u skladu s onima za marinske sulfate permske starosti. U manjem dijelu komada A dobivene su tri praktički identične vrijednosti oko 13,5 ‰; one se pojavljuju u prošlojku tamnosivoga gipsa, ali se nastavljaju i dalje u čistom gipsu. Ovi podaci upućuju na stanovitu promjenu okoliša: u manjem, donekle zatvorenom dijelu taložnog prostora nastupilo je izotopno otežavanje sulfata u izraženijim reduktivnim prilikama, ali sedimentacija nije prekidana.

Iz materijala komada B dobiveno je pet izotopnih vrijednosti s rasponom između 3,2 ‰ i 7,2 ‰. One su odviše niske da bi se mogle pripisati samo morskom sulfatu. Stoga treba uzeti u obzir i drugačiji izvor odnosno miješanje morske vode (permskog mora) s otopinama koje donose sulfate još nižih izotopnih vrijednosti. Opravdano je pomišljati na hidrotermalne otopine iz kojih su u ovom području odloženi minerali željeza, bakra i drugih nekih metala. U ovom slučaju, međutim, sulfata je u tim otopinama moglo biti vrlo malo jer je tek mikroskopskim ispitivanjem utvrđena prisutnost barita (kao hipogenog minerala u mezotermalnim kvarcno-sideritskim žicama (Jurković, 1962). Veća je vjerojatnost da je izotopni lagani sulfat nastao oksidacijom izotopno laganog



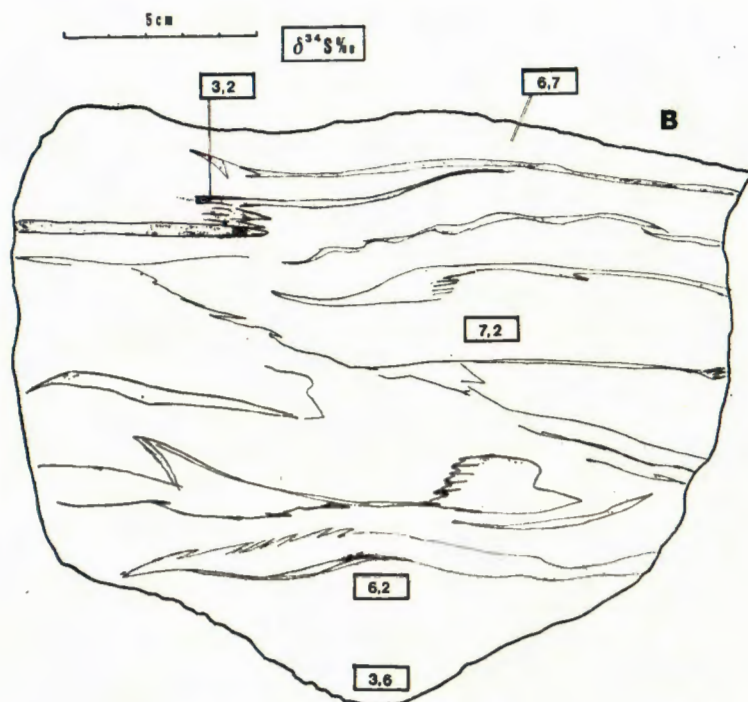
Sl. 1. Komad A; mjesta uzorkovanja s odgovarajućim vrijednostima  $\delta^{34}\text{S}$   
 Fig. 1. Handstick A; sampling positions with related  $\delta^{34}\text{S}$ -values

sulfidnog sumpora ili drugih izotopno laganih sumpornih spojeva donošanih ekshalacijama. O prisutnosti izotopno laganog sulfidnog sumpora svjedoče prije spomenuti izotopni podaci za halkopirit i galenit.

Raspon izotopnih vrijednosti u komadu B (sl. 2) može se objašnjavati promjenljivim količinskim odnosom sulfata iz dvaju, po izotopnom sastavu sumpora različitih izvora, i to onoga morskog i onoga juvenilnog porijekla. Taj promjenljivi odnos određen je i promjenama uvjeta povoljnih za oksidaciju sumpornih spojeva nižih valencija i mogućnostima unošenja laganih sulfata u taložni prostor. Pri tom ne treba sasvim isključiti mogući prinos sulfata površinskim vodama s kopna.

Izotopni sastav sumpora u gipsu uzorka br. 14 također upućuje na miješanje sulfata iz dvaju izvora, dok se za sulfat uzoraka br. 12 i br. 13 može smatrati da je u potpunosti ili gotovo u potpunosti porijeklom iz permskog mora.

Baritni sulfat uzorka br. 16 nije juvenilnog porijekla, a do takvog se zaključka može doći neizravnim načinom. Ako su barit i galenit ovog uzorka izlučeni iz iste otopine, uz uvjete kemijske i izotopne ravnoteže, tada se iz razlike njihovih vrijednosti  $\delta^{34}\text{S}$  može izračunati temperatura kristalizacije. Iz jednadžbe koja prikazuje ovisnost faktora izotopne frakcionacije o temperaturi (O h m o t o & R y e, 1979) dobivena je za ovaj slučaj temperatura kristalizacije  $554^{\circ}\text{C}$ . Ta je temperatura nepri-



Sl. 2. Komad B; mjesta uzorkovanja s odgovarajućim vrijednosti  $\delta^{34}\text{S}$   
 Fig. 2. Handstick B; sampling positions with related  $\delta^{34}\text{S}$ -values

hvatljivo visoka, što znači da barit i galenit nisu kristalizirali iz otopine u kojoj je postojala izotopna ravnoteža sulfatnog i sulfidnog sumpora. Ako je sumpor galenita juvenilnog porijekla, onda baritni sumpor mora imati neki drugi izvor. Prema izotopnoj vrijednosti 11,6‰ to može biti sulfat permskog mora.

Vrijednosti  $\delta^{34}\text{S}$  između 9‰ i 12‰ koje upućuju na permsku starost evaporita kod Ruda sukladne su onima za evaporite u pojasu Sinj — Una (Siftar, 1986). Takve vrijednosti općenito su značajne za permske evaporite u svijetu (Holser & Kaplan, 1966). Posebno treba spomenuti podatke za gips iz belerofonskih slojeva južnih Alpa (Cortecci & al., 1981): za sedam uzoraka gipsa, uz raspon  $\delta^{34}\text{S}$  između 9,3‰ i 13,8‰ srednja je vrijednost 11,6‰; jedan uzorak gipsa iz gornjeg dijela gredenskih slojeva ima 10,9‰.

Ako se niske izotopne vrijednosti mogu objasniti sudjelovanjem sumpora iz hidrotermalnih otopina, onda se može izvesti zaključak o vremenu u kojem je ta aktivnost trajala.

#### ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata izotopne analize sumpora u izabranim uzorcima gipsa iz Ruda može se zaključiti da su evaporitne naslage nastale u per-

mu. Glavnim izvorom njihova sulfata treba smatrati ondašnje more; u dijelu tih naslaga prisutan je s promjenljivim udjelima i sumpor kojemu je porijeklo u hidrotermalnim otopinama, a ne treba isključiti moguću prisutnost manjeg udjela sulfata iz površinskih voda. O hidrotermalnoj aktivnosti u permu svjedoči i prisutnost barita (udruženog s galenitom) kojemu sulfat svojim izotopnim sastavom sumpora također upućuje na permisko more kao izvor:

#### ZAHVALA

Zahvaljujem Samoupravnoj interesnoj zajednici za znanstveni rad SRH na novčanoj pomoći za troškove laboratorijskog rada.

#### LITERATURA

- Cortecci, G., Reyes, E., Berti, G., Casati, P. (1981): Sulfur and oxygen isotopes in Italian marine sulfates of Permian and Triassic ages. — *Chem. Geology*, 34(1–2), 65–79, Amsterdam.
- Herak, M. (1956): Geologija Samoborskog gorja. — *Acta geol.*, 1, (Prir. istr. JAZU 27), 49–73, Zagreb.
- Herak, M., Škalec, D. (1967): Kalkalgen im Perm des Samoborer Gebirges. — *Geol. vjesnik*, 20, 37–39, Zagreb.
- Holser, W. T., Kaplan, I. R. (1966): Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. — *Chem. Geology*, 1, 93–135, Amsterdam.
- Jurković, I. (1962): Rezultati naučnih istraživanja rudnih ležišta u NR Hrvatskoj. — *Geol. vjesnik*, 15, 249–294, Zagreb.
- Ohmoto, H., Rye, R. O. (1979): Isotopes of Sulfur and Carbon, in: H. L. Barnes (Editor), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 509–567, Wiley-Interscience, New York.
- Siftar, D. (1986): Starost evaporita u području Sinj — gornji tok Une. — *Geol. vjesnik*, 39, 55–60, Zagreb.
- Sinkovec, B. (1971): Geologija ležišta željezne i bakrene rude u Rudarna kraj Samobora. — *Geol. vjesnik*, 24, 165–181, Zagreb.

### The age of evaporites and the origin of sulfate at Rude near Zagreb

D. Siftar

The small-scale siderite-hematite ore deposit Rude (25 km W of Zagreb) is of submarine exhalative-sedimentary type hosted in the fine-grained clastic sediments of Upper Paleozoic age. In the proximal zone of the deposit the mesothermal quartz-siderite veins with chalcopyrite were formed; locally, epithermal barite-galena accumulations can be observed. The gypsum-anhydrite beds are accompanying the siderite-hematite ores. The sulfur isotope analysis of selected gypsum samples is performed. According to the  $\delta^{34}\text{S}$ -values 9‰ ... 12‰ a part of gypsum beds originated only from Permian sea sulfate, whereas the  $\delta^{34}\text{S}$ -values 3‰ ... 7‰ indicate the admixture of isotopic light sulfur from deeper sources, agreeing with the geologic evidence for hydrothermal activity in Permian. The influx of minor quantities of continental sulfate-bearing solutions is not excluded. Some higher values (about 13.5‰) are probably the result of the gypsum deposition in a more restricted pool of sedimentation. The unacceptably high isotopic temperature (554°C) excludes the possibility of barite-galena crystallization under equilibrium conditions, suggesting the deposition of barite by the precipitation of barium from hydrothermal solutions with the sulfate of Permian sea.