

Геол. ан. Балк. полуос. Ann. Geol. Penins. Balk.	62	413–419	Београд, децембар 1998 Belgrade, Decembre 1998
---	----	---------	---

УДК 54:027:546.22:553.635(497.11) Оригинални научни рад

ГЕОЛОШКА ИНТЕРПРЕТАЦИЈА РЕЗУЛТАТА ИСПИТИВАЊА СТАБИЛНИХ ИЗОТОПА СУМПОРА ИЗ АНХИДРИТСКО–ГИПСНОГ ЛЕЖИШТА ЛИПНИЦА У ГРУЖИ КОД КРАГУЈЕВЦА (СРБИЈА)

од

Милоја Илића* и Антонија Фалика**

У раду су приказани резултати испитивања стабилних изотопа ^{32}S и ^{34}S у минералној супстанци горњојурског анхидритско–гипсног лежишта Липница и дата је њихова геолошка интерпретација. Добијени резултати (аритметички просек $\delta^{34}\text{S}$ је 12,2‰, а интервал варијације 11,4–13,2‰) иду у прилог Илићеве (1993, 1995) хипотезе о субмаринском хидротермално–седиментном постанку овог лежишта. Према тој хипотези, основне компоненте лежишта (сулфатна група и калцијум) не потичу из горњојурског мора (које је представљало само средину у којој је лежиште локализовано) него из неких дубљележећих (вероватно пермских) евапорита претежно гипсно–анхидритског састава, из којих су биле мобилисане од стране хидротермалних раствора везаних за горњојурски базични магматизам. Ови раствори су, крећући се кроз подморске дубоке разломе као и пратећу мрежу раседа и пукотина, излуживали SO_4^{--} и Ca^{++} из тих евапорита, транспортовали их навише и обарали их на морском дну, где су се образовали топли извори, у виду анхидрита (који је касније делимично гипсифициран). Из тих разлога анхидрит и гипс из лежишта Липница не показују вредности $\delta^{34}\text{S}$ карактеристичне за јуру (око 17‰) него за перм и доњи тријас (12,2‰).

Кључне речи: стабилни изотопи сумпора, горња јура, анхидрит, гипс, хидротермални раствори, перм, евапорити, Липница, Крагујевац, Србија.

УВОД

Проучавајући геологију и генезу горњојурског анхидритско–гипсног лежишта Липница у области Груже код Крагујевца (сл. 1) првопоменути аутор је установио да оно представља генетски специфичну творевину: дубоководну маринску наслагу калцијум сулфата (примарног анхидрита који је касније делимично гипсифициран под утицајем подземних вода). Пошто таква лежишта до тада нису била позната у геолошкој литератури, он је изнео хипотезу о субмаринском хидротермално–седиментном постанку лежишта Липница, издвојивши га као нови генетски тип анхидритских лежишта (Илић, 1993, 1995).

Сагласно поменутој хипотези, основне компоненте лежишта Липница (сулфатна група и калцијум) не потичу из горњојурског мора (које је представљало само средину у којој је лежиште локализовано) него из неких дубљележећих (вероватно

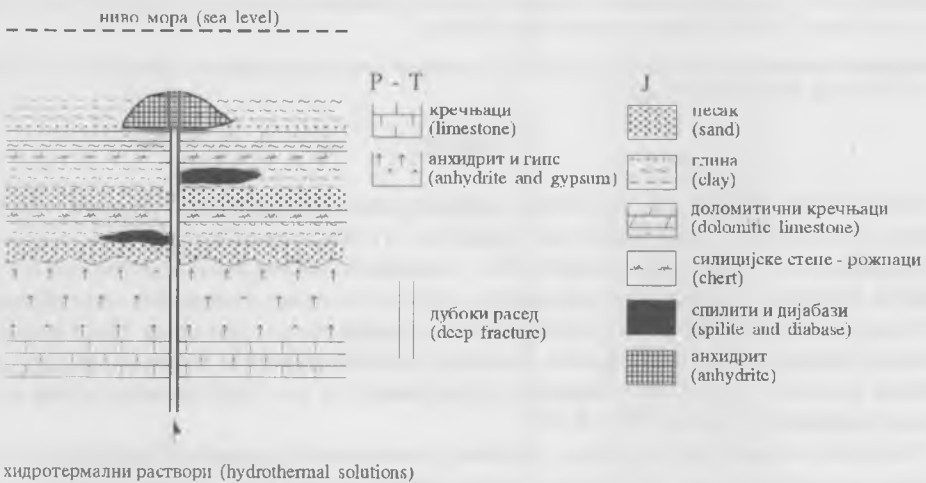
* Рударско–геолошки факултет Универзитета у Београду, Бушина 7, 11 000 Београд.

** Лабораторија за изотропска испитивања, Истраживачки и реакторски центар Шкотског универзитета, Глазгов, Уједињено Краљевство.



Сл. 1. Геолошка скица горњојурске сулфатоносне зоне у области Груже (по Илићу, 1993).

Fig. 1. A simplified geologic map of the Upper Jurassic sulphate-bearing zone in the Gruža area (after Ilic, 1993).



Сл. 2. Шематски приказ образовања калцијумсулфатних лежишта у области Груже (по Илићу, 1993, објашњење у тексту).

Fig. 2. A hypothetical diagrammatic presentation of the formation of calcium sulphate deposits of the Gruža area (after Ilic, 1993, explanation in the text).

пермских) евалорита претежно гипсно–анхидритског састава, из којих су биле мобилисане од стране хидротермалних раствора везаних за горњојурски базични магматизам. Ови раствори су, крећући се кроз подморске дубоке разломе, као и пратећу мрежу раседа и пукотина, излуживали SO_4^{--} и Ca^{++} из тих евалорита, транспортовали их навише и обарали их на морском дну, где су се образовали топли извори, у виду анхидритских тела неправилне сочивасте или пластасте форме (сл. 2).

Илић и др. (1996) обавили су и детаљна лабораторијска (мипералошка и хемијска) испитивања минералне супстанце из лежишта Липница. Резултати ових испитивања поткрепили су хипотезу о хидротермално–седиментном постанку поменутог лежишта.

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА СТАБИЛНИХ ИЗОТОПА ^{32}S И ^{34}S

Првопоменути аутор (Илић) је од већег броја примерака анхидрита и гипса, прикупљених из разних нивоа лежишта Липница, одабрао 12 репрезентативних за изотопска испитивања. Другопоменути аутор (Фалик) је одредио садржаје стабилних изотопа ^{32}S и ^{34}S из ових примерака (Лабораторија за изотопска испитивања, Истраживачки и реакторски центар Шкотског Универзитета у Глазгову). Као што је уобичајено, он је приказао однос ових стабилних изотопа сумпора ($\delta^{34}\text{S}$) и то по образцу:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{pr}} - \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{st}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{st}}} \right] 10^3$$

у којем се ознака *pr* односи на испитиване примерке а ознака *st* на стандард – троилит из метеорита кањона Диабло (CDT).

Добијене вредности $\delta^{34}\text{S}$ приказане су у табели 1.

Табела 1. Вредности $\delta^{34}\text{S}$ примерака из лежишта Липница

Table 1. $\delta^{34}\text{S}$ Values of specimens from the Lipnica deposit

Бр. No	Ознака примерка Designation of specimen	$\delta^{34}\text{S}\%$ CDF	Минерални састав Mineral composition
1	L – III – KA	11,4	анхидрит (кристал) – anhydrite (crystal)
2	L – IV – 1	11,8	анхидрит са гипсом – anhydrite with gypsum
3	L – IV – 4	12,6	анхидрит са гипсом – anhydrite with gypsum
4	L – V – 5	12,2	анхидрит са гипсом – anhydrite with gypsum
5	L – V – 10	12,5	анхидрит са гипсом – anhydrite with gypsum
6	L – VI – 6	11,8	анхидрит са гипсом – anhydrite with gypsum
7	L – VI – 8	12,0	анхидрит са гипсом – anhydrite with gypsum
8	L – VII – 4	12,3	анхидрит са гипсом – anhydrite with gypsum
9	L – VII – 7	12,2	анхидрит са гипсом – anhydrite with gypsum
10	L – IV – KG	12,5	гипс (кристал) – gypsum (crystal)
11	L – A – 1	13,2	гипс (масивни агрегат) – gypsum (massive aggregate)
12	L – A – 2	12,0	гипс (масивни агрегат) – gypsum (massive aggregate)

интервал варијације
(interval of variation)

$$(x_{\text{min}} - x_{\text{max}}) = 11,4 - 13,2\%$$

аритметички просек

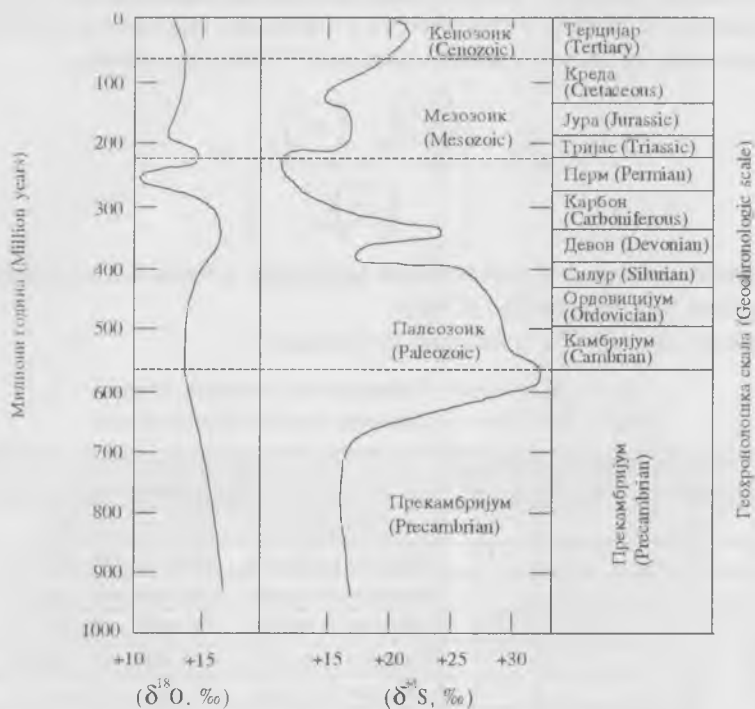
(arithmetic mean)

$$\bar{x} = 12,2\%$$

ГЕОЛОШКА ИНТЕРПРЕТАЦИЈА ДОБИЈЕНИХ РЕЗУЛТАТА

Добијени резултати исиитивања стабилних изотопа сумпора из лежишта Липница значајни су са генетског и регионално–геолошког аспекта.

Када се вредности $\delta^{34}\text{S}$ испитиваних примерака (њихов аритметички просек износи 12,2‰) упореди са дијаграмом варијације $\delta^{34}\text{S}$ у току геолошке историје (сл. 3), онда се јасно види да исте одговарају перму и почетку тријаса, што иде у прилог Илићеве (1993, 1995) претпоставке да су испод горњојурског мора постојале значајне насlage евапорита (изграђене поглавито од гипса и/или анхидрита) кроз које су циркулисали хидротермални раствори (кроз мрежу раседа и пукотина), излучивали сулфатне и калцијске јоне и, након извесног транспорта, депоновали их на дну мора, око доводних канала. Изотопски састав анхидритско–гипсне супстанце из лежишта Липница, дакле, не одговара горњој јури (када је примарни анхидрит исталожен, за коју су карактеристичне вредности $\delta^{34}\text{S}$ око 17‰) него временском интервалу перм – доњи тријас (када су исталожени хипотетични дубљележећи евапорити).



Сл. 3. Варијације вредности $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{18}\text{O}$ у моринским сулфатним минералима у току геолошког времена (по Claypool et al., 1980).

Fig. 3. Variations of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of marine sulphate minerals throughout geologic time (after Claypool et al., 1980).

Добијене вредности $\delta^{34}\text{S}$ из лежишта Липница указују на то да је у овом делу Србије постојао лагунски морински развој перма и, евентуално, доњег тријаса (који до сада није констатован) у којем су се могле образовати економски значајне насlage евапорита (гипса и/или анхидрита и соли).

Геол. ан. Балк. полуос. Ann. Geol. Penins. Balk.	62	413–419	Београд, децембар 1998 Belgrade, Decembre 1998
---	----	---------	---

UDC 54:027.546.22:553.635(497.11) Original scientific paper

GEOLOGICAL INTERPRETATION OF THE RESULTS OF SULPHUR STABLE ISOTOPE STUDY OF THE ANHYDRITE–GYPSUM DEPOSIT OF LIPNICA (SERBIA, YUGOSLAVIA)

by

Miloje Ilic* and Anthony Fallick**

The results of a study of stable isotopes ^{32}S and ^{34}S in the mineral substance of the Upper Jurassic anhydrite–gypsum deposit of Lipnica (Serbia, Yugoslavia) are presented and their geological interpretation is offered. The results (arithmetic mean of $\delta^{34}\text{S}$ is 12.2‰ and its interval of variation is 11.4–13.2‰) support Ilic's (1993, 1995) hypothesis of submarine hydrothermal–sedimentary (SEDEX) origin of the deposit. According to the hypothesis principal components of the deposit (sulphate group and calcium) do not originate from the Upper Jurassic sea (it was only an environment in which the deposit was set) but from some deeper–lying (probably Permian) evaporites of predominantly gypsum–anhydrite composition, from which they were mobilized by hydrothermal solutions, associated with the Upper Jurassic basic magnetism. These solutions, circulating through deep submarine faults as well as the accompanying net of fractures, leached SO_4^{2-} and Ca^{2+} from the evaporites, transported them upwards and precipitated them on the sea bottom, where hot springs developed, as anhydrite (which was partly gypsified later on). Therefore anhydrite and gypsum from the Lipnica deposit do not exhibit values $\delta^{34}\text{S}$ characteristic for the Jurassic (about 17‰) but for the Permian and Lower Triassic (12.2‰).

Key words: sulphur stable isotopes, Upper Jurassic, anhydrite, gypsum, hydrothermal solutions, Permian, evaporites, Lipnica, Kragujevac, Serbia.

INTRODUCTION

While studying the geology and genesis of the Upper Jurassic anhydrite–gypsum deposit of Lipnica, Gruža area near Kragujevac, Serbia, Yugoslavia (Fig. 1), the first author found that it represents genetically specific formation: a deep–water marine deposit of calcium sulphate (primary anhydrite which was, later on, partly gypsified under the influence of underground water). Since such deposit have not been known up–to–then he put forward a hypothesis on submarine hydrothermal–sedimentary (SEDEX) origin of the

* University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Djušina 7, 11000 Belgrade.

** Isotope Geology Unit, Scottish Universities Research and Reactor Centre, East Kilbride, Glasgow G75 0QU, UK.

Lipnica and distinguished it as a new genetic type of anhydrite deposits (Ilic, 1993, 1995).

According to the hypothesis, principal components of the Lipnica deposit (sulphate group and calcium) do not originate from the Upper Jurassic sea (it was only an environment in which the deposit was set) but from some deeper-lying (probably Permian) evaporites of predominantly gypsum-anhydrite composition, from which they were mobilized by hydrothermal solutions, associated with the Upper Jurassic basic magmatism. These solutions, circulating through deep submarine faults as well as the accompanying net of fractures, leached SO_4^{2-} and Ca^{++} from the evaporites, transported them upwards and precipitated them as anhydrite bodies of irregular lenticular or haystack-like form (Fig. 2).

Ilic et al. (1996) carried out detailed laboratory (mineralogical and chemical) study of the mineral substance from the Lipnica deposit. Results of the study corroborated the hypothesis of submarine hydrothermal-sedimentary origin of the deposit.

RESULTS OF SULPHUR STABLE ISOTOPE STUDY

The first author (Ilic) selected 12 representative specimens for the stable isotope study from a large number of specimens collected from different levels of the Lipnica deposit. The second author (Fallick) determined contents of stable isotopes ^{32}S and ^{34}S from the specimens. As it is customary, he presented ratio of the stable isotopes ($\delta^{34}\text{S}$) using the formula:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{pr}} - \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{st}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{st}}} \right] 10^{-3}$$

in which symbol pr designates the specimens analyzed and symbol st designates the standard: troilite from the Canyon Diablo meteorite (CDT).

GEOLOGICAL INTERPRETATION OF THE RESULTS

The obtained results of the study of stable isotopes ^{32}S and ^{34}S from the Lipnica deposit are significant both from genetic and regional-geologic aspects.

When $\delta^{34}\text{S}$ values of the specimens analyzed (their arithmetic mean is 12.2‰) are compared with the diagram of $\delta^{34}\text{S}$ variation throughout the geologic history (Fig. 3) then it is obvious that they fit the time-interval: Permian-Lower Triassic, which corroborates Ilic's (1993, 1995) supposition that under the Upper Jurassic sea there were large deposits of evaporites (built predominantly of gypsum and/or anhydrite) through which circulated hydrothermal solutions (through a net of fractures), leached sulphate and calcium ions and, after some transport, deposited them on the sea bottom around conduit channels. The isotopic composition of the anhydrite-gypsum substance from the Lipnica deposit therefore does not fit the Upper Jurassic (when the primary anhydrite was deposited

and characteristic values $\delta^{34}\text{S}$ of which are about 17‰) but the time–interval Permian–Lower Triassic (when hypothetical deeper–lying evaporites were deposited).

The obtained $\delta^{34}\text{S}$ values from the Lipnica deposit indicate a lagoon marine development of Permian and, possibly, Lower Triassic (neither of which has been found up–to–now) which could produce economically significant deposits of evaporites (gypsum and/or anhydrite and salts).

Translated by M. Ilic

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H. & Zak I., 1980: The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem., Geol.*, 28, 199–260.
- Илић М.М. (=Плић), 1993: Нови погледи на генезу калцијумсулфатних лежишта околине Груже код Крагујевца.– Саопштење у Српском геолошком друштву одржано 16. VI 1993.. Записници Српског геолошког друштва за 1993, Београд (у штампи – in press).
- Плић М.М., 1995: Calcium sulphate deposits of the Gruža area: a new view about their origin.– *Proceedings of the Carpatho–Balkan Geological Association, Geol. Soc. Greece, Sp. Publ. 4, 731–736, Athens.*
- Илић М.М., Радукић Г., Бурић С., Дангић А. и Похарц–Логар В. (=Плић et al.), 1996: Резултати лабораторијских испитивања минералне супстанце из анхидритско–гипсног лежишта Липница у Гружи код Крагујевца.– *Геол. ан Балк. полуос.*, 60/1, 285–304, Београд.