

Izotopové zloženie síry molybdenitu z lokalít Malé Železné, Tisovec, Hnilec a Rochovce v Západných Karpatoch

JOZEF STANKOVIČ

Geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

(Doručené 11. 1. 1990, revidovaná verzia doručená 10. 5. 1990)

Isotopic composition of sulphur in molybdenite from the Malé Železné, Tisovec, Hnilec and Rochovce localities in the West Carpathians

Isotopic composition of sulphur in molybdenites with small variability of $\delta^{34}\text{S}$ in the range from -0.1 to $-2.8\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$ has proved direct genetic relation of ore mineralization to accompanying granitoides. These data have indicated that they were not contaminated by sulphur with low values of $\delta^{34}\text{S}$ from sedimentary rocks, or by sulphates or sea water with high values of $\delta^{34}\text{S}$ in subduction zones. Ascertained values have also pointed out that the segregation of orebearing solutions, from which molybdenites crystallized, took place at high temperatures.

S početnejšími údajmi o molybdenite v Západných Karpatoch sa stretávame až v poslednom období. Našiel sa v Nízkych Tatrách v okolí Malého Železného a na ložisku Liptovská Dúbrava (Michalenko, 1959, 1960), v kryštaliniku Malej Fatry, v granodiorite Čiernej Hory (Radzo, 1958) a v okolí Kokavy nad Rimavicou (Láznička, 1965). V oblasti veporíd sa našiel aj v mylonitizovanom granodiorite síhlianskeho typu kráľovohofského pásma na SZ od Tisovca (Kamenický a Makovický, 1966). Z hnileckých granitoidov ho uvádza Drnžík et al. (1973) a z U-Mo-Cu zrudnení v perme pri Novoveskej Hute Rojkovič (1968). Z neovulkanitov Kremnických vrchov molybdenit uvádza Böhmer (1966), z Cu-Mo formácie lokality Zlatá Baňa v Slanských vrchoch Ďuďa et al. (1981), z Javoria Rojkovičová (1982), z rudného rajónu Zemplínskych vrchov Ďuďa (in Grecula et al., 1982), z Vihorlatu Bacsó (in Burian et al., 1985). Asociáciu s molybdenitom v neovulkanitoch Vtáčnika uvádza Valach a Kúšik (1974), z oblasti Prochota Brlay (in Burian et al., 1985). Naposledy sa zistil v asociácii s granitom pri Rochovciach vo vrte KV-3 (Klinec et al., 1979, 1980) a potvrdený bol v sérii ďalších vrtoch (Václav et al., 1986, 1988).

Izotopové zloženie síry (pomer dvoch stálych izotopov ^{32}S a ^{34}S) predstavuje parameter sulfidickej mineralizácie, ktorý možno využiť pri jej charakteristike a zároveň pri interpretácii ložiskotvorného procesu. Hoci prítomnosť molybdenitu sa v paragenéze zrudnení Západných Karpát zaznamenala na rade lokalít, izotopom síry tohto minerálu sa doteraz nevenovala väčšia pozornosť. Preto sme sa rozhodli získať údaje poskytujúce informácie a podklady na riešenie metalogenetických otázok a interpretovať ich na základe princípov zhrnutých v prácach Ohmota a Ryea (1979), Grinenka (1962), Ohmota (1986) a iných.

Lokality sme vybrali predovšetkým podľa možnosti

získať minimálne množstvo vzorky vhodnej na analýzy.

Podľa metodiky Grinenka (1962) sulfidy reagovali s CuO a izotopové zloženie síry sa stanovilo zo získaného SO_2 . Analýzy vykonal a vyhotovil Žák z ÚÚG v Prahe na hmotnostnom spektrometri Varian M 86 s presnosťou $\pm 0.3\text{‰}$. Všetky údaje v tab. 1 sú uvádzané pomocou bežnej notácie v ‰ v porovnaní s medzinárodným štandardom CDT.

V asociácii s molybdenitom sa nezistil žiaden vhodný sulfidický pár na stanovenie kryštalizačných teplôt, a preto zo študovaného materiálu, ktorý nebol celkom totožný s materiálom určeným na ostatné analýzy, sa pripravili práškové vzorky pre röntgenografické štúdium pomocou difraktografu Dron UM-1. Vyhodnotením rtg záznamov (analytik Gavenda z GÚDŠ Bratislava) sa zistila prítomnosť difrakčných línii patriacich hexagonálnej štruktúrnej modifikácii 2H. Takáto modifikácia je charakteristická pre vysokoteplotnú mineralizáciu (Nečajevev, 1985) a v porovnaní s nízkoteplotnou romboedrickou modifikáciou 3R, ktorá koncentruje častejší zvýšený obsah rénia, molybdenity typu 2H réniom neobsahujú. Je to i v súlade s výsledkami spektrálnych analýz, ktoré réniom v študovaných vzorkách MoS_2 nezaznamenali (analýzy vykonal a vyhodnotil Cubínek z GÚDŠ Bratislava). Existujú však názory, že réniom sa nachádza v molybdenitoch niektorých lokalít. Napr. v Rochovciach uvádza Václav et al. (1988) na základe analýz vykonaných v ÚNS Kutná Hora obsah rénia v rozpätí až do 91 ppm. Takáto skutočnosť naznačuje zároveň reálnu možnosť, že sa tu vyskytuje ďalší typ mineralizácie, resp. iná štruktúrna modifikácia molybdenitu.

Všetky študované molybdenity majú zrejme priamy genetický vzťah ku granitoidom. Izotopovým zložením celkovej síry priemerných vyvrených hornín sa zaoberá podrobne práca Ohmota a Ryea (1979). Pre nekontaminované granitické magmy predpokladajú jej autori hod-

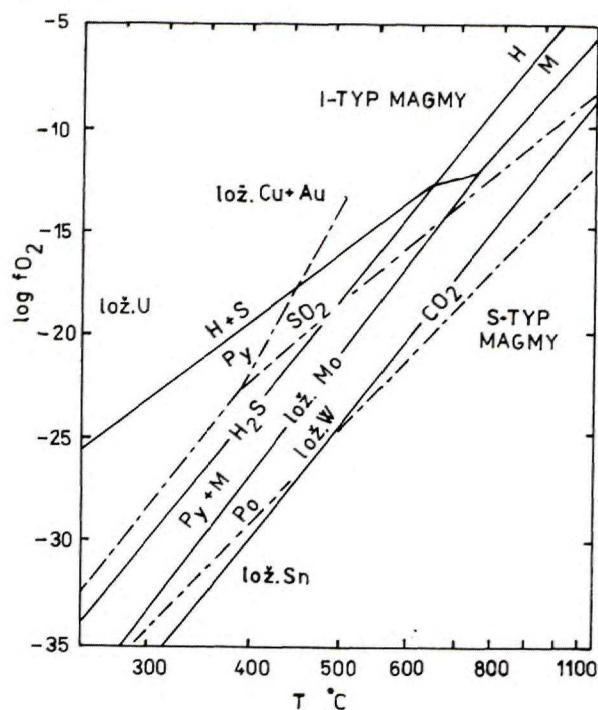
notu $\delta^{34}\text{S}$ v rozmedzí asi -3 až $+3$ ‰. Odvozené fluidá z týchto magiem môžu mať v oblasti vysokých teplôt hodnotu celkového zloženia síry roztoku, a to v diapazóne -3 až $+7$ ‰, v závislosti od oxidačného stupňa taveniny. Pre samotnú kryštalizáciu sulfidov má značný význam fugacita kyslíka. V redukčných podmienkach sa hodnota $\delta^{34}\text{S}$ sulfidov blíži k hodnote celkovej síry roztoku a je spravidla málo variabilná, v oxidačných podmienkach prechádza značný podiel síry na sulfátovú zložku, ktorá hromadí izotop ^{34}S , takže hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ sulfidov sa posúvajú negatívnym smerom a sú typicky silne variabilné.

Podmienky stability jednotlivých fáz a vznik Mo ložísk charakterizuje obr. 1 v súvislosti s izotopiou síry, ktorá je závislá od fugacity kyslíka a teploty. Dôsledkom toho bývajú záporné hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ v sulfidoch na krídlach ložísk, kde sa vplyvom zvýšenej fugacity kyslíka pri reakcii roztoku a okolitých hornín čiastočne mení redukčná forma síry na oxidačnú. V takýchto súvislostiach sa interpretovalo i izotopové zloženie síry sulfidov W zrudnenia Felbertal (Grinenko et al., 1988). Vzťah stability jednotlivých minerálnych fáz v závislosti fugacity kyslíka a síry znázorňuje obr. 2.

Štúdiom molybdenitov na niektorých lokalitách v Českom masíve sa zistilo (Losos et al., 1986; Drábek et al., 1989), že sa ich hodnota spravidla blíži hodnotám celkovej síry magmy. To by malo zároveň ukazovať, že odvedenie roztokov, z ktorých kryštalizovali molybdenity, je vysokoteplotné a že ani počas odštiepenia roztokov, a ani do kryštalizácie molybdenitu sa výrazne nezvýšila fugacita kyslíka nad hranicu $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$. Malá variabilita dát molybdenitov z našich lokalít (od $-0,1$, do $-2,8$ ‰) ukazuje, že tento rys môže byť častý nielen v Českom masíve (Losos et al., 1986) a inde (Nečajev, 1985), ale aj na výskytoch, ktoré sme my študovali. Pri takýchto predpokladoch možno dospieť k záveru, že síra granitických magiem, s ktorými sú študované molybdenity geneticky spojené, dosahuje hodnoty typické pre granitickú magmu, ktorá zrejme nebola výrazne kontaminovaná izotopicky ľahkou sírou zo sedimentárnych hornín.

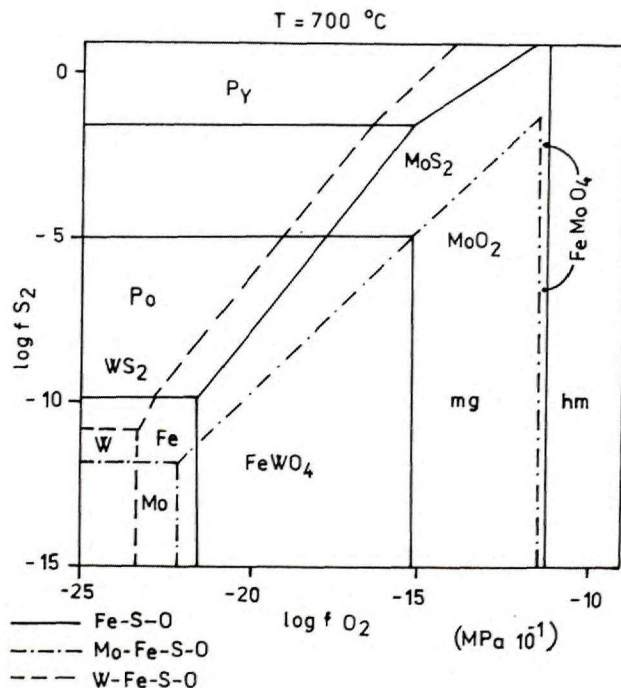
V niektorých granitoch vo svete sa zistili hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ až $+10$ ‰ (vysvetľované kontamináciou magmy sulfátmi alebo morskou vodou v zónach subdukcie) i hodnoty negatívne, ktoré granity nadobúdajú pri pohltení sedimentov so sedimentárnymi sulfidmi s izotopicky ľahkou sírou. Je pravdepodobné, že študované výskyty molybdenitov sú spojené s granitoidmi, ktoré neprekonali výraznú kontamináciu izotopicky ťažkou sírou zo sulfátov, prípadne z morskej vody, alebo izotopicky ľahkou sírou z bakteriogénnych akumulácií sulfidov v sedimentoch. Nedá sa však vylúčiť kontaminácia týchto granitoidov sírou zo sedimentov či vulkanitov, ktoré by mali izotopické zloženie síry blízke hodnote $\delta^{34}\text{S} = 0$ ‰. Na definitívne riešenie tejto otázky je potrebné analyzovať izotopické zloženie síry okolitých sedimentárnych hornín.

Pri sledovaní údajov ďalších autorov, ktorých práce sa bezprostredne dotýkajú študovaných lokalít (Kantor



Obr. 2. Vyjadrenie podmienok stability jednotlivých minerálnych fáz v diagrame fugacita kyslíka verzus fugacita síry (z práce Drábeka et al., 1989).

Fig. 2. Conditions of the stability of individual mineral phases in diagram of oxygen fugacity versus sulphur fugacity (from the work by Drábek et al., 1989).



Obr. 1. Podmienky vzniku Mo ložísk v diagrame závislosti fugacity kyslíka a teploty (z práce Ohmoto, 1986).

Fig. 1. Conditions of the origin of Mo deposits in diagram of dependence of oxygen fugacity on temperature (from the work by Ohmoto, 1986).

TAB. 1
Izotopové zloženie síry molybdenitov

Lokalita (‰ CDT)	$\delta^{34}\text{S}$
Malé Železné	— 2,3
Hnilec	— 0,1
Tisovec	— 2,3
Rochovce	— 1,5
Rochovce	— 2,8

a Ďurkovičová, 1976), sa hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ sulfidov (sfalerit, antimonit, zinkenit, boulangerit) z mineralizácie v oblasti Malého Železného pohybuju od $-3,2$ do $-4,7$ ‰. Ak sem zahrnieme i nami zistenú hodnotu (tab. 1), sulfidické minerály z tohto ložiska majú deviáciu medzi $-2,3$ až $4,7$ ‰, teda táto síra má viac izotopu ľahkej síry ^{32}S a malá variabilita $\delta^{34}\text{S}$ hodnôt vyplýva pravdepodobne z frakcionácie síry za vyšších teplotných podmienok, čo je v zhode aj s dávnejším predpokladom uvedených autorov.

Publikované analýzy izotopového zloženia síry sulfidických mineralizácií (pyrotín) z okolia Rochoviec vykazujú taktiež pozoruhodne úzku variabilitu $\delta^{34}\text{S}$ hodnôt (od $-1,3$ do $-0,5$ ‰) a blízkosť k meteoritickej síre (Kantor a Ďurkovičová, 1977). Doposiaľ skúmané vzorky pyrotínu, ale i molybdenitu ($-0,3$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$) z lokality Rochovce (in Václav et al., 1988) vykazujú hodnoty poukazujúce na existenciu dobre homogenizovaného hlbinného zdroja síry. Postavenie molybdenitu v paragenéze zrudnenia dokazuje širší časový úsek jeho tvorby v sukcesii celkovej mineralizácie (Határ a Beňka in Václav et al., 1988).

Podobné výsledky priniesli izotopické rozboru síry (Kantor) z niektorých sulfidov polymetalického zrudnenia v Zlatej Bani (Kaličiak a Ďuďa, 1981), pričom v mineráloch, ktoré sú produktom nižšej teplotnej mineralizácie, je rozptyl hodnôt $\delta^{34}\text{S}$ väčší. Zároveň z ich výsledkov vychodí, že zdroj síry v sulfidoch, ktorých akumulácie sú od centrálnomagmatickej zóny vzdialené, treba hľadať aj v mimomagmatickom zdroji, a to v okolitých súvrstviach sedimentov, kde sa rudonosné roztoky kontaminovali a obohacovali o síru biogénneho pôvodu.

Izotopmi síry v sulfidoch (molybdenit, pyrotín, pyrit, sfalerit, chalkopyrit) v žulovskom masíve i jeho plášti pri Jeseníku sa zaoberali Losos et al. (1986), ktorí uvádzajú, že hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ sulfidov z hornín vlastného žulovského masívu ($-2,6$ až $+3,9$ ‰) svedčia o prítomnosti síry hlbkového pôvodu, sčasti kontaminovanej sírou okolitých hornín, výrazne sa líšia od pozitívnych hodnôt $\delta^{34}\text{S}$ sulfidov ($+3$ až $+27,8$ ‰) z plášťa žulovského masívu. Taktiež predpokladajú, že i v prípade vzniku sulfidov metamorfnou mobilizáciou síry z plášťa žulovského masívu odrážala by sa pôvodná nehomogenita hodnôt $\delta^{34}\text{S}$ síry plášťa, pretože metamorfóza pod 600 °C nespôsobí úplnú izotopickú výmenu medzi sírou sulfidov a sírou metamorfného roztoku. Ak k tejto izotopickej výmene

nedôjde, nezmení sa významne izotopické zloženie síry sulfidov, t. j. v podstate zostane zachované pôvodné rozptiate hodnôt $\delta^{34}\text{S}$, čo predpokladáme i v našom prípade.

Na záver možno poznamenať, že charakter variácií v izotopovom zložení síry molybdenitov svedčí o hlbinných procesoch, ktoré viedli k homogenizácii i k slabému obohateniu roztokov o izotop ^{32}S na študovaných lokalitách, pričom treba brať do úvahy tak možnú kontamináciu, ako aj oxidicko-redukčné podmienky. Hoci o endogénnom zdroji molybdenitovej mineralizácie niet pochybností, na početných výskytoch ostáva naďalej nie celkom jasný spôsob obohatenia síry, a to mnohokrát i celej ďalšej sulfidickej mineralizácie. A tu by pomohol všestrannejší, detailnejší výskum.

Literatúra

- Böhmer, M. 1966: Ložiskové a paragenetické pomery zlatonosných žíl centrálnej časti kremnického rudného poľa. *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geol.*, 11, 5–123.
- Burian, J., Slavkay, M., Štohl, J. a Tözsér, J. 1985: Metalogenéza neovulkanitov Slovenska. *Mineralia slov.-Monogr.*, Bratislava, Alfa, 269 s.
- Drábek, M., Hladíková, J. a Kvaček, M. 1989: Mikrochemismus a izotopické zloženie síry molybdenitů Českého masívu. Manuskrpt ÚÚG Praha.
- Drnzík, E., Drnzíková, L. a Mandáková, K. 1973: Geologické predpoklady i perspektivy poiskov Sn-W-Mo orudnenia v Spišsko-gemerských rudných gorach (Slovakia). *Mineralia slov.*, 5, 157–164.
- Ďuďa, R., Černý, P., Kaličiak, M., Kaličiaková, E., Tözsér, J., Ulrich, J. a Veselovský, F. 1981: Mineralógia severnej časti Slanských vrchov. *Mineralia slov.-Monogr.*, Bratislava, Alfa, 98 s.
- Grecula, P. (red.) 1982: Zemplínsky ostrov (polymetalické rudy a uhlie). Manuskrpt – GP Spišská Nová Ves, 178 s.
- Grinenko, V. A. 1962: Prigotovlenije dvoukisi sery dla izotopnogo analiza. *Zur. neorgan. Chimiji*, 7, 2 478–2 483.
- Grinenko, V. A., Ivanova, G. F. a Höll, R. 1988: Izotopnyj sostav sery sulfidov stratificirovannogo šeelitovogo mestoroždenija Felbertal (Avstrija). *Geochimija*, 5, 621–632.
- Kalinčiak, M. a Ďuďa, R. 1981: Časový vývoj a formačné členenie zrudnenia v zlatobanskom rudnom poli. *Mineralia slov.*, 13, 1–23.
- Kamenický, J. a Makovický, E. 1966: Molybdenit v granodiorite kráľovohorského pásma SZ od Tisovca. *Geol. práce, Zpr.*, 39, 179–183.
- Kantor, J. a Ďurkovičová, J. 1976: Izotopové zloženie síry na antimonitových ložiskách Spišsko-gemerského rudohoria. Manuskrpt–Geofond Bratislava, 205 s.
- Kantor, J. a Ďurkovičová, J. 1977: Izotopové zloženie síry a štruktúrne modifikácie pyrotínov zo sulfidických ložísk rôznych genetických typov. *Západ. Karpaty, Sér. Mineral., Petrogr., Geochém., Lož.*, 3, 7–56.
- Klincec, A. (red.) 1979: Hlboký štruktúrny vrt KV-3. Manuskrpt – Geofond Bratislava, 312 s.
- Klincec, A., Macek, J., Dávidová, Š. a Kamenický, L. 1980: Rochovský granit v styčnej zóne gemerid s veporidmi. *Geol. Práce, Spr.*, 74, 103–112.
- Láznicka, P. 1965: Mineralogické pomery na stredním Slovensku. *Národné muzeum (Praha)*, 35 s.
- Losos, Z., Fojt, B. a Hladíková, J. 1986: Mineralogická charakteristika sulfidického zrudnenia u České Vsi u Jeseníku. *Scripta Fac. sci. nat. Univ. Purk. Brun.*, 16, 3, 143–170.
- Michalenko, J. 1959: Predbežná zpráva o výskytu molybdenitu v muskovitických pegmatitoch a aplitických žilách v Malej Železnej doline v Nízkych Tatrách. *Geol. Práce, Zpr.*, 16, 101–104.
- Michalenko, I. 1960: Zpráva o výskytu molybdenitu v muskovitických pegmatitoch a aplitických žilách v Malej Železnej doline v Nízkych Tatrách. *Čas. Mineral. Geol.*, 5, 1, 68–70.

- Nečajev, S. V. 1985: K genezisú molibdenovú orudnenija severozápadnogo rajóna ukrajinskogo štíta. *Geol. Žurn. (Kijev)*, 45, 12–24.
- Ohmoto, H., Rye, R. O. 1979: Isotopes of sulfur and carbon. In: H. L. Barnes (Ed.): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 2nd. ed., New York, John Wiley and Sons.
- Ohmoto, H. 1986: Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: J. W. Valley (Ed.): *Stable isotopes in high temperature geological processes*. *Reviews in Mineralogy* (Washington), 16.
- Radzo, V. 1958: Nový nález molybdenitu v biotitickom granodiorite Čiernej Hory pri Ťahanovciach na severozápad od Košíc. *Geol. Práce, Zpr.*, 12, 43–58.
- Rojkovič, I. 1968: Mineralogical – geochemical characterization of U-Mo-Cu mineralization in the Permian of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 19, 1, 179–204.
- Rojkovičová, L. 1982: Rudná mineralizácia v Javorí. *Mineralia slov.*, 14, 461–470.
- Václav, J. 1987: Výsledky pôdnej geochemickej prospekcie z oblasti Rochoviec. *Geol. Práce, Spr.*, 86, 111–131.
- Václav, J., Határ, J., Vozárová, A. a Beňka, J. 1988: Mo-W mineralizácia južne od Rochoviec. *Geol. Průzk.*, 30, 10, 291–294.
- Václav, J., Határ, J., Vozárová, A. a Beňka, J. 1988: Mo-W mineralizácia južne od Rochoviec. Manuscript – *Geofond Bratislava*, 295 s.
- Valach, J. a Kušík, R. 1974: Asociácia molybdenitu a fluoritu v neovulkanitoch Vtáčnika. *Mineralia slov.*, 6, 75–78.

Isotopic composition of sulphur in molybdenite from the Malé Železné, Tisovec, Hnilec and Rochovce localities in the West Carpathians

Intensive attention had been devoted to localities, from numerous occurrences of molybdenite in the West Carpathians, where the presence of studied mineral was proved in the works of the other authors: the Malé Železné locality (Michalenko, 1959), the Tisovec locality (Kamenický and Makovický, 1966), the Hnilec locality (Drnčík et al., 1973), the Rochovce locality (Klinec et al., 1979) and where minimal amount of sample, suitable for analysis, could be taken.

Results of analyses of sulphur isotopic composition in molybdenites analysed on mass spectrometer VARIAN M 86 with the accuracy $\pm 0.3\text{‰}$ are given in Tab. 1.

These results were coordinated with principles summarised in works by Grinenko (1962), Ohmoto and Rye (1979), Ohmoto (1986), as well as with data of the other authors, who use isotopic composition of sulphur as one of characteristic parameters of sulphidic mineralization (Kantor and Ďurkovičová, 1976, 1977; Drábek et al., 1989 and others) during interpretation of obtained data.

The stability conditions of individual mineral phases and the

origin of Mo deposits is characterised in Fig. 1 and 2, connecting temperature and oxygen fugacity and/or sulphur fugacity.

The ascertained data witness, by their small variability of $\delta^{34}\text{S}$ values, to deep-seated processes, which caused homogenization and weak enrichment of solutions with $\delta^{34}\text{S}$ isotope, while it is necessary to consider both contamination and oxidation-reduction conditions. This deviation of $\delta^{34}\text{S}$ values is probably caused by fractionation of sulphur isotopes under high temperature conditions, which corresponds with X-ray analysis data, which determined high temperature 2H structural modification.

Obtained values of isotopic composition are drawing near to typical values of total sulphur in magma (-3 to $+3\text{‰}$), similarly as on other localities, not only in the Czech massif (Losos et al., 1986), but elsewhere (Nečajev, 1985). A conclusion could be made from these presumptions that granitoid magma (studied molybdenites are genetically connected with it) was not contaminated significantly either sulphur with low values of $\delta^{34}\text{S}$ from sedimentary rocks, or with isotopically heavy sulphates (with high values of $\delta^{34}\text{S}$), or with sea water in subduction zones.