

## $^{32}\text{S}$ | $^{34}\text{S}$ -izotópok eloszlása és szerepe a mecseki uránércesedésben

Vincze János — Opauszky István — Horváth István

(2 ábrával, 2 táblázzal)

**Összefoglalás:** A szerzők, tekintettel a téma újszerűségére hazai viszonylatban — a szakirodalom alapján röviden ismertetik a stabil kénizotópok elkülönülési törvényszerűségeit a geokémiai—biogeokémiai folyamatokban. A mecseki uránérclelőhely tömegspektrométerrel meghatározott  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  izotóparányainak nagy sáv szélessége (22, 21—23, 10) és nagy izotóparány átlagértéke (22,61) a uránoxid ásványokkal szoros paragenetikai egységet alkotó pirit képződésében igen erős biogén hatásra (baktérium-irit képződésre) utalnak, így új oldalról bizonyítják az uránércképződés körében végzett korábbi vizsgálatok eredményét.

A mecseki uránérclelőhely képződésének tanulmányozása során végzett mikroszkópi megfigyelések (Kiss J. 1958—60, Vincze J. és munkatársai, 1965), és elméleti következtetések (Vincze J. 1963.) arra utaltak, hogy a lelőhely keletkezésében lényeges szerepe lehet a szulfátredukáló baktériumoknak. A lelőhely érce ércásványtanilag lényegében pirit-szurokérc típusú ércesedés, amely folyóvízi eredetű üledékes rétegsorban helyezkedik el.

Mikroszkópban a pirit szöveti megjelenése (gömbhalmazos szerkezet, rossz polirozhatóság) az irodalomban ismertett baktériumpiritekre emlékeztet. Az értelepes réteggöszlet redoxpotenciál-pH diagramjában a vizsgált minták adatai az ún. szulfátredukáló baktériumok működésének tartományába esnek. Az utóbbi években a baktérium eredetű pirit jelenlétének tisztázására két irányban folytak vizsgálatok:

1. Szolnok J. és Virágh Károly. (1966) az érc jelenlegi baktérium flóráját vizsgálva, az ún. redukált típusú érceben szulfátredukáló baktériumok (*Desulfovibrio desulfuricans*) az ún. oxidált típusú érceben a szulfidokat szulfáttá oxidáló baktériumok (*Thiobacillus ferrooxidans*) jelenlétét mutatták ki.

2. A szerzők kísérleti méréseket végeztek az érc piritje  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  stabil izotóp arányának meghatározására, és a kapott eredményekből irodalmi analógiák alapján a dolgozat keretében összefoglalt genetikai következtetésekre jutottak.

Mivel kénizotóp vizsgálatot földtani céllal hazánkban eddig nem végeztek, ezért röviden ismertjük a kénizotópok természetbeni eloszlására vonatkozó fontosabb összefüggéseket, a témakörben megjelent külföldi szakirodalom alapján.

\* Előadták a Magyarhoni Földtani Társulat Mecseki Csoportjának 1967. jan. 26-i szakülésén, és újabb irodalmi adatokkal kiegészítve az Ásványtan-Geokémiai Szakosztály 1969. jan. 27-i előadóján. Kézirat lezárva: 1969. III. 15.

## A kén stabil izotópjai. A kénizotóparányok alakulása a földtani-geokémiai folyamatokban

A kénnek négy stabil izotópjai ismeretes, ezek százalékos aránya Macnamara és Thode (1950) szerint:  $^{32}\text{S} = 95,081\%$ ,  $^{33}\text{S} = 0,750\%$ ,  $^{34}\text{S} = 4,215\%$ ,  $^{36}\text{S} = 0,017\%$ .

Az izotóparányok geokémiai értékelései általában a két leggyakoribb stabil izotóp: az  $^{32}\text{S}$  és  $^{34}\text{S}$  arányának változására vonatkoznak. A kénizotópvizsgálatokhoz sztenderdként a troilit meteoritokat használják, amelyekben a  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  arányt gyakorlatilag állandó értéknek találták és 22,22-nek határozták meg. A vizsgálandó mintákban a  $^{34}\text{S}$  többletet vagy hiányt ezen sztenderdhez viszonyítják olyképpen, hogy a  $\delta^{34}\text{S}$  értékét a sztenderdhez zérusnak tekintik. Az eltérést ezrelékben adják meg, amely értékek  $^{34}\text{S}$  többletnél pozitívak, hiány esetén pedig negatívak:

$$\delta (^{34}\text{S}\text{‰}) = \left[ \frac{^{32}\text{S}/^{34}\text{S} (\text{sztenderd})}{^{32}\text{S}/^{34}\text{S} (\text{minta})} - 1 \right] \cdot 1000$$

Ebből:

$$^{32}\text{S}/^{34}\text{S} (\text{minta}) = \frac{1000 \cdot ^{32}\text{S}/^{34}\text{S} (\text{sztenderd})}{\delta(^{34}\text{S}\text{‰}) + 1000}$$

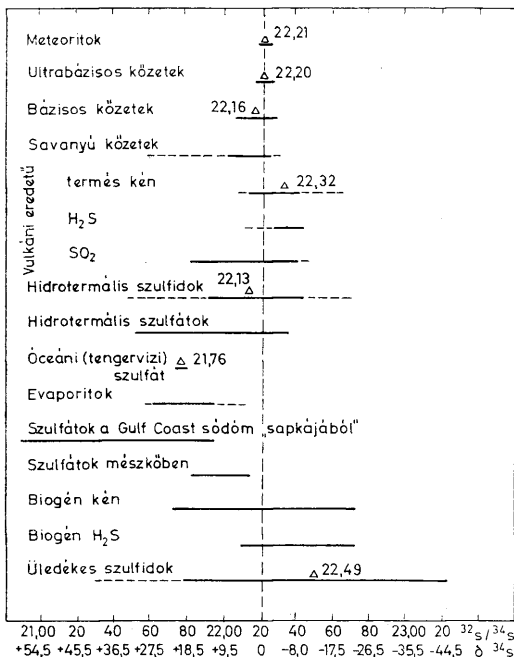
Természetes anyagokon kénizotóp vizsgálatokat először 1949-ben végeztek Thode és munkatársai, továbbá Trofimov, Vinogradov és munkatársaik. Azóta a kénizotóp vizsgálatok az izotóp geokémiában széles körben elterjedtek; az irodalomban is közzétett mérési adatok száma jelenleg már néhány ezer körül van. A kénizotóp arány változásával kapcsolatban legtöbbször vizsgált probléma a baktérium hatás követése a szulfát — szulfid — termékén átalakulásokkal kapcsolatban. A kénizotóp összetétel geokémiai értelmezését főleg Ault, Feely, Grinyenko, Jensen, Kulp, Macnamara, Sakai, Thode, Tudge, Trofimov, és Vinogradov fejlesztették ki.

Az  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  arány a természetben 20,8 (sódókok fedőszulfátjai) és 23,3 (szerves anyag tartalmú fekete palák szulfidjai) értékek között változik, amely több, mint 8%-os szélső érték változást jelent. Mivel a folyamatokban — stabil izotópok vesznek részt, a természetben izotóp frakcionálás csak úgy mehet végbe, hogy a rendszer összizotóp aránya változatlan marad. Szabó (1950) és mások rámutattak, hogy a természetben a kénizotóp ciklusban egészen véve egyensúly van, de mivel egy-egy frakcionálódási folyamat nem zárt rendszerben megy végbe, az egyensúly csak közelítő. Mivel a meteoritok átlagos kénizotóp összetétele megfelel a Föld átlagos kénizotóp összetételének, ezért feltételezhető, hogy a Föld kialakulása idején a kénizotóp összetétel mindenütt azonos volt, és a jelenleg meglévő izotóppozitív ingadozásokat az azóta lejátszódott földtani-biológiai folyamatok hozták létre. A differenciálódás mintegy 700—800 millió éve kezdődött, ekkor jelenhettek meg az első autotróf kénbaktériumok. A lassan oxidálható légkörben megindult a kén oxidációja szulfáttá és a felszabadult reakcióhő fedezte az élőlények energiaigényét.

Az egymást követő geokémiai fázisokban jelenleg észlelhető kénizotóp arányokat Ault nyomán (1959) — újabb adatokkal kiegészítve — az alábbiakban foglaljuk össze (1. ábra).

A magnás fázisok, mivel a kén forrása többé-kevésbé homogén, kénizotóp arányukat illetően megközelítik a meteoritok izotóparányát, míg az üledékes fázisokban nagy eltérések tapasztalhatók.

**I. A kén a troilit fázisban:**  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  szélső értékek: 22,18—22,24. Átlag: 22,22.  $\delta^{34}\text{S}$  értéktartomány: 5‰. A troilit: és kőmeteoritok izotóp összetétele azonos. Feltételezik, hogy a meteoritok és a naprendszer kozmikus anyagainak kénizotóp összetétele megegyezik. A meteoritok izotóp összetételének meglepő állandósága pedig arra mutat, hogy a földi kén közepes izotóppozitív és a meteorit kén izotóp összetétele között nincs különbség. Teljesen megbízható adatokat a földi kén izotóp összetételéről a földköpenyből származó minták nyújtanak, ahol az izotóppozitív ingadozásos folyamatok hiányoznak. Ilyen minták egyenlőre hozzáférhetetlenek, viszont ismeretesek nagyméretű ultrabázikus intrúziók, amelyek közvetlenül a köpenyből nyomultak fel a földkéregbe.



I. ábra. Kénizotóp arányértékek a természetben, Ault (1959) és Grinyenko (1967) után  
 Fig. 1. Sulphure isotopic ratios in nature, by courtesy of Ault (1959) and Grinenko (1967)

2. Szulfidásványok magmás kőzetekben:

	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ szélső érték	Átlag
Bázisos kőzetek:	22,05—22,26	22,16
Savanyú kőzetek:	21,99—22,24	22,13

A magmás kőzetek kénizotóp összetétele alatt a kőzetben hintetten elhelyezkedő szulfidásványok izotóppozícióját értjük. Az ultrabázisos—és bázisos kőzetek kéne rendszerint „meteorit izotóp összetételű”, csak a  $\delta^{34}\text{S}$  értékek szórása nagyobb, míg a savanyú kőzetekben — a meteoritokhoz viszonyítva a kén 4‰-kel nehezebb.

3. Vulkáni eredetű terméskén:  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  szélső értékek: 22,10—22,57.  
 Átlag: 22,32.

Vulkáni eredetű kénes gázok:

kénhidrogén:	22,27—22,42	Átlag: 22,33
kéndioxid:	21,82—22,39	

A vulkáni emanációk különböző kénvegyületeinek izotóp összetétele már jelentős változékonyságot mutat, azonban a vulkáni eredetű kén összességében kissé dúsult az  $^{34}\text{S}$  izotóp. Gapejeva és Polevaja (1968) a korábbi, a vulkanogén kén kéregalatti,

juvenilis eredetére utaló elképzelésekkel szemben rámutatnak, hogy a vulkanogén kén nem minden esetben jellegzetes juvenilis kén.

4. Hidrotermális szulfidok:  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  értéktartomány: 21,47—22,44. Átlag: 22,13.

Az olyan szulfidérclepek, amelyek kéntartalma homogén (magma) forrásból származik, kis izotóparány változást mutatnak. A kevert forrásból származó kén izotóparánya az üledékes szulfidokhoz hasonlóan szélesebb értéktartomány változást mutat.

5. Üledékes szulfidok és szulfátok: Az üledékes szulfidok átlagos  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  aránya 22,49, vagyis itt a kén 1,5%-kal könnyebb, mint a meteoritok kéne. A fenti sorrendben megfigyelhető általános törvényszerűség: egyrészt az  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  arány fokozatos növekedése, másrészt az izotóparány változékonyságának növekedése, amely az üledékes szulfidok esetében 21,28-tól 23,21-ig terjed. Az üledékes szulfátok kénizotóp aránya szintén tág határok között változik, értéke elsősorban a szulfát-szulfid-termeskén átalakulások biogén frakcionálódásának függvénye.

6. Tengervíz szulfátja: a jelenkori óceánokban és „nyílt” tengerekben csak nagyon kis változékonyságot mutat.  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  átlagértéke: 21,76. Tehát a kén mintegy 20%-kal nehezebb, mint a meteoritokban.

	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$
Grönlandi-tenger	21,703
Sarki- és Csendes-Óceán	21,833
Atlanti-óceán	21,805
Mexikói-öböl	21,77

Az óceáni szulfátikén összetétele az egyes földtani korokban különböző volt, ami azzal függ össze, hogy időben változó mértékű volt a baktériumos redukció intenzitása, a kőzetmállás és a vulkáni tevékenység. A tengervízben oldott szulfát kénizotóp összetétele a tenger felszínén és a nagy tengermélységekben megegyező, kivételt képeznek az ún. „zárt” tengerek. Így pl. a Fekete-tengerben igen jelentős kénizotóp frakcionálódást észleltek, amely a tengervízben oldott  $\text{SO}_4$ -ionoknak a fenék közeli zónában végbenemő intenzív biogén redukciójának eredménye.  $\delta^{34}\text{S}$  szélső értékek:  $-3,7\text{‰}$  a szulfidokban és  $+39,1\text{‰}$  a szulfátokban, a szulfátredukció révén keletkező  $\text{H}_2\text{S}$ -ben a  $\delta^{34}\text{S}$   $-36,1\text{‰}$ . A felszínközeli oxigénes övben a szulfátok kéne könnyebb ( $\delta^{34}\text{S} = 10,9\text{‰}$ ), mint a fenékközeli kénhidrogén zónában ( $\delta^{34}\text{S} = +17\text{‰}$ ).

A tengervíz szulfátja az evaporitokban  $+10$  —  $+30\text{‰}$   $\delta^{34}\text{S}$  értékkel jelenik meg

7. Biogén eredetű termeskén: Kénizotóparánya erősen változó, egyes esetekben alacsony érték, kisebb a vulkáni eredetű termeskén izotóparányánál is, ami első pillanatban ellentmondásnak tűnik, azonban ennek oka az, hogy a kénforrásként szereplő szulfát kénizotóp aránya annyira alacsony érték volt, hogy a belőle biogén úton keletkezett termeskénben az  $^{32}\text{S}$  viszonylagos felszaporodása ellenére is még  $^{34}\text{S}$ -ben gazdag, azaz „nehéz” maradt. A termesztben a „legnehezebb” kén a sódóмок fedő anhidrit és kalcit sapkáiban található (20, 84), ami a biogén termeskén képződéssel függ össze. Ugyanis az anaerob szulfátredukáló baktériumok által a szulfát redukciójakor termelt  $\text{H}_2\text{S}$  szegény  $^{34}\text{S}$ -ben, (az  $^{32}\text{S}$  viszonylagosan felhalmozódik) így a maradék szulfát  $^{34}\text{S}$ -ben gazdagga válik. Ezt Feely és Kulp (1957) a Gulf Coast termeskén telepeinek genetikai vizsgálatá során igazolta. A termeskén elméletük szerint úgy képződött, hogy az anhidrit egy részét szulfátredukáló baktériumok izotóposan könnyebb kénhidrogénné redukálták és a  $\text{H}_2\text{S}$  ezt követően termeskén oxidálódott. A maradék szulfát anhidrit és gipsz sapkává alakult vissza, jellegzetesen „nehéz” izotóp összetétellel. A szulfát redukálásához a baktériumok az energiát a kőolaj (mások szerint a szénülő növényi anyag) oxidációja révén nyerték. Az oxidációkor termelődött  $\text{CO}_2$  a kalciummal, amely az anhidrit redukálásakor szabadult fel, kalcitsapkát alkotott. A sapka kalcitjában a  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  arány kb. 92—94, amely a kőolajra jellemző és nem a tengeri mészkövekre, amelyeké 89 körül van.

Ugyancsak kénizotópos vizsgálati módszer segítségével volt megállapítható, hogy Szicília-, Louisiana, továbbá a Kárpátok É-i előtere hatalmas terméskentelepei baktériumos szulfátredukció eredményként képződtek a szervesanyag (szénhidrogének) oxidálása kíséretében. Ez az elmélet szintén nemcsak a kénizotópeloszlás szemszögéből nézve igazolódott, valamennyi telepre jellemző, hogy a kéntartalmú mészkövek C-tartalma erősen dúsult  $^{12}\text{C}$  izotópban, a maradék szulfátok pedig helyileg  $^{34}\text{S}$  dúsulást mutatnak. Pl. a lengyelországi terméskentelekben a terméskén izotóparánya 21,94—22,42 ( $\delta^{34}\text{S} = -8 - +13,6\%$ ) a gipszben az izotóparány: 21,47—21,55 ( $\delta^{34}\text{S} = +30,6 - +34,4\%$ ).

Az ókori evaporitok kénizotóp összetétele nemcsak azok képződési feltételeiről, hanem a velük kapcsolatos kén- és szulfidtelepekről is értékes adatokat szolgáltat. Így az evaporitoknak az egykori világóceán kénizotópeloszlási szintjéhez képest megnövekedett  $^{34}\text{S}$  izotóp tartalma felhívja a figyelmet arra, hogy azok képződésekor a medencének nem volt állandó kapcsolata az óceánnal és az evaporitok képződése intenzív baktériumos szulfátredukció mellett történt (az evaporit tk. maradék „szulfát”) amely viszont kedvező feltételeket jelent a terméskén és üledékes szulfidos érctelep képződéséhez. Tehát az anomálishan nagy  $^{34}\text{S}$ -tartalmú evaporitok kutatási ismérvként szolgálnak az üledékes szulfidére- és biogén terméskén telepek földtani kutatásához.

A természetben a legnagyobb kénizotóp frakcionálódást — mint láthatjuk — a biogén folyamatok eredményezik, amely oxidációs — redukciós mechanizmusokon keresztül valósul meg. Ez másként nem is lehetséges, mert a baktériumos redukció az egyedüli folyamat, amely révén a szulfát-redukciója  $500\text{ C}^\circ$ -nál kisebb hőmérsékleten végbemegy.

A biogén szulfidképződés mechanizmusát tekintve, annyiban egyezik meg a terméskén képződéssel, hogy a talaj- és pórúsvizekben oldott szulfátot a baktériumok  $\text{H}_2\text{S}$ -é redukálják, amely az oldatban levő nehézfém ionokkal oldhatatlan szulfidásványokat alkot. A baktériumok élettevékenysége szoros kapcsolatban van a szerves anyag pusztulásával, a szénüléssel, szénhidrogének képződésével és az oldatok szulfát koncentrációjával, az anaerob viszonyokkal és a semleges, vagy kissé lúgos pH-val.

Mind a baktérium tevékenységet, mind az izotóp frakcionálódást befolyásolja a hőmérséklet is: a baktérium tevékenység általában  $80\text{ C}^\circ$ -nál kisebb hőmérsékleten intenzív, bár termofil szulfátredukálók is ismeretesek (*Clostridium*), az izotóp frakcionálódás a hőmérséklet növekedésével ugárszerűen csökken.

A Föld felszíni övében a szulfátredukáló baktériumok tevékenységét a nyomásviszonyok nem befolyásolják, elterjedésük széleskörű: folyóvizekben, mocsarakban, tavakban, talajban, sőt a mélytengeri árkokban egyaránt jelen vannak. A  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  izotóp frakcionálódást az utóbbi években baktériumokkal beoltott szulfátos közegekben (modellekben) is vizsgálták.

A kísérletek eredménye teljes mértékben igazolta a biogén izotóp frakcionálás elméleti feltevéseit:

A baktériumok által termelt  $\text{H}_2\text{S}$  valóban jelentősen dúsabb volt a könnyebb

izotópban, mint a szulfátos táptalaj. Az izotópeffektus nagysága a szulfát-redukálásánál  $-5,1-23,7\%$  volt, a a szulfit-redukálásánál pedig  $-1,7-25,5\%$ ; (Kemp és Thode, 1968). A szulfátok baktériumos redukálásánál a könnyebb izotóp dúsulásának közepes nagysága kb.  $20\%$ , de néhány kísérletben a könnyebb izotóp dúsulása meghaladta a  $40\%$ -et is. Az elkülönülés mértéke elsősorban a baktériumos redukció sebességétől és a szulfátkoncentrációtól függ. A természetben elérhető legnagyobb elkülönülés mintegy  $56\%$ , amely nagy mennyiségű szulfát lassú baktériumos redukójakor áll elő, szerves anyag jelenlétében.

A természetben végbemenő kénizotóp elkülönülés Vinogradov (1967) szerint fizikai- és kémiai okokra vezethető vissza. A kénizotóp osztályozódás fizikai folyamatai a diffúzió jelenségével kapcsolatosak: a könnyebb izotópfajtát tartalmazó gázmolekulák diffúziós sebessége nagyobb.

Kémiai izotópelkülönülés kétféle módon lehetséges: egyensúlyi cserereakciók révén (termodinamikai izotópeffektus) és nem egyensúlyi egyirányú reakciókkal (kinetikus izotópeffektus).

Termodinamikai izotóphatás: a molekula energetikai állapota, mivel különböző izotópokat tartalmaz, nem egynemű, ezért a teljes termodinamikai egyensúlyi elengedhetetlen feltétele a reakció során az izotópfajták újraelosztása a rendszerben résztvevő vegyületek között. Sakai (1957) felépítette a termodinamikai izotópeffektusok hőmérsékletfüggési görbéit a különböző kénvegyület-párookra, és arra a következtetésre jutott, hogy termodinamikai egyensúly esetén a nagyon oxidált kénvegyületekben felhalmozódik a nehéz izotóp, a redukált vegyületekhez viszonyítva. Az izotópszételbeli különbség a vegyérték különbségétől és a környezeti hőmérséklettől függ. Kinetikai izotóphatás: a kémiai redukció során a könnyebb izotópok reakció sebessége nagyobb, mint a nehezebbeké, így a reakció eredményeképpen a könnyebb izotópok feldúsulnak.

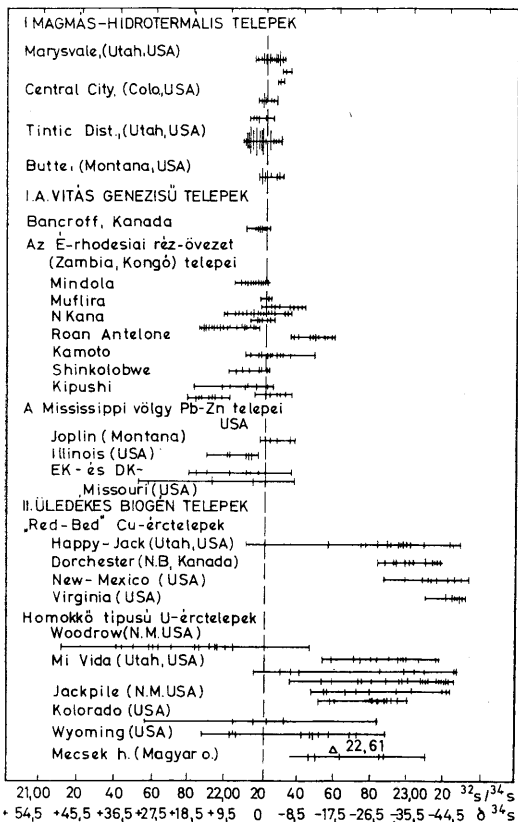
A kinetikai izotópeffektus révén baktériumok jelenléte nélkül is végbemegy az izotópelkülönülés, amelynek mértéke meghaladja a  $20\%$ -et. A természetben ennek a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál nagyobb hőmérsékleten történő kémiai szulfát-redukáció esetében van nagy jelentősége, alacsony hőmérsékleten — mint erre már utaltunk, a redukció lefolyásához — erős vegyi redukáló reagens hiányában — a baktériumok autokatalizációs közreműködése szükséges.

## Magmás-hidrotermális és az üledékes-biogén eredetű szulfidok elkülönítésének lehetősége

Jensen (1965) szerint a hidrotermális és a biogén eredetű szulfidásványok kénizotóp arányában két fontos különbség van. Az első és legfontosabb különbség a biogén szulfidokrendkívül széles  $\delta^{34}\text{S}$  tartománya, szemben a magmás-hidrotermális telepekkel, amelyek szoros kapcsolatban vannak az intruzív testtel, — amely az ércesítő oldatok forrása. A második különbség: a biogén szulfidoknak a „könnyebb”  $^{32}\text{S}$  izotópban való gazdagsága. Ezeket a különbségeket jól szemlélteti a 2. ábra., amelyen a magmás hidrotermális és a biogén lelőhelyek kénizotóparányainak összehasonlítását látjuk, ahol a „Red-bed” rézérclepek és a homokkő típusú uránérclepek éles kontrasztot mutatnak a hidrotermális telepekkel szemben. (A Woodrow-érclepek kivételével, amely erősen szulfátszennyezett.)

Az ércelepek e két szélső hőmérsékleti képződési típusa között közbenső helyet foglalnak el azok a telepek, amelyeknek képződése és kénforrása nem eléggé tisztázott (2. ábrán: I. A. „Vitas genesisű telepek”). Míg a típusosan

magnás-hidrotermális szulfidok kénizotóp aránya csak csekély szórást mutat és közel áll a meteoritok kénizotóp összetételéhez, addig a „vítás genézisű telepek” szulfidjainak kénizotóp összetétele mind az izotóparány szórása, mind átlagértéke tekintetében lelhelyenként eléggé változó: egyes teleptípusok-



2. ábra. Az érctelepek genetikai típusai kénizotóp arányértékeinek alapján, Jensen (1965) és Vinogradov (1967) után, kiegészítve a mecseki lelhely adataival

Fig. 2. Genetical types of ore deposits as distinguished on the basis of sulphur isotopic ratios, by courtesy of Jensen (1965) and Vinogradov (1967), supplemented with the data of the Mecsek locality

nál a könnyebb, másoknál a nehezebb kénizotóp dúsult, és mindkét esetben a szórás lehet kicsi és nagy is.

A hidrotermális értelemek szulfidjainak kénizotóp összetétele egészében (az I. A.) csoportot is beleértve széles értéktartomány variációt mutat, azonban a kén forrását illetően csak a szűk  $\delta^{34}$  értéktartománnyal és a meteoritokhoz közelálló összetétellel jellemzett teleptípusok tekinthetők típusosan endogénnak. Az utóbbiaknál az esetek többségében kimutatható a közvetlen kapcsolat a megfelelő intruzióval és a kén homogén forrásból származik (köpenyeredetű) még az I. A csoportnál az intruzióval a közvetlen kapcsolat ritkábban bizonyítható és a kén forrása inhomogén: részben köpenyeredetű, részben pedig olyan kén, amely a biogén cikluson már átment. Ha valamely magmás-hidrotermális értelep kénizotóparányának gyakorisági viszonyait is megvizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy az eloszlásgörbe (hisztogram) még nagyobb izotóparány szórás esetén is többnyire hegyes, túszerű csúcsot ad, a meteoritok izotóppozsztétele közelében, általában a nehezebb izotópban dúsabb oldalon. (A 2. ábrán a sáv szélességre merőlegesen húzott vonalkázás sűrűsége és hosszúsága az izotópeloszlás gyakorisági viszonyait szemlélteti.) Ez az éles gyakorisági csúcs különösen jellemző a hidrotermális fázis rézkovandtelepeire és a magas hőmérsékletű magmás (előkristályosodási) fázis likvációs Cu—Ni telepeire.

Valamely intruzió és a kapcsolódó értelep tényleges genetikai kapcsolatára az intruzióban hintett szulfidok és az értelep kénizotóp összetételének meg egyezése vagy eltérése adhat választ. Az izotóparány különbözősége esetén a kén forrása is különböző volt, egyezése esetén viszont lehetséges a közös kénforrás. Gross és Thode (1965) megpróbálták az ún. „produktív” és „nem produktív” intruziók elkülönítését kénizotóparányuk alapján. Bár határozott törvényszerűséget nem állapítottak meg, rámutattak, hogy azokhoz a gránitokhoz, amelyek lényegesen különböznek kénizotóparányukban a meteoritoktól, gyakran társulnak értelemek (I. táblázat).

Az ércesedés és az intruzió izotóppozsztételének összefüggése  
Relationship between ore genesis and the isotopic composition of the intrusion  
I. táblázat — Table I.

Kénizotóppozsztétel	Intruziók		Ércmentes intruzió
	Cu—Zn	arany	
	ércesedéssel		
Meteoritokéval egyező	2	2	2
Meteoritokénál 4‰-kel nehezebb	1	3	—

## A mecseki uránérces összlet kénizotóp arányának vizsgálata

### Mintagyűjtés és a minták ásványtani-közettani jellemzése

A kénizotóp arány vizsgálatához az értelepes „zöld homokkő” összletből ( $P_2, Z^3$ ) és a reduktív fekvő „szürke homokkő” összletből ( $P_2Z^2$ ) a fő szulfid-ásvány: a pirit feldúsítása céljából szulfidokban, ill. piritben gazdag típusmintákat gyűjtöttünk 1964-ben, amely minták a pirit különböző megjelenési formáit képviselték. (3—10 sz. minta.) Összehasonlító sztenderdként erdős-



mecskei, hidrotermális eredetű telér-pirit mintát használtunk (1, 2. sz. minta.) A minták ásványtani jellemzését az alábbiakban foglaljuk össze:

1. Hidrotermális pirit. Éretelér gránitban.
2. Ugyanaz, mint az 1. számú minta (ellenőrző minta).
3. Pirit fészkek, hintett pirit, szénült növényi anyagban gazdag szürke homokkőből (fekvő öszlet, mélyfúrási magminta).
4. Fekete aleuritban pirit fészkek és sávok (értelepes öszlet meddője).
5. Bazális szerkezetű homokkő pirit-kötőanyaggal, szurokércben dús homokkőből.
6. Pirit-markazit gömbök kovás fatörzs kioldási üregéből.
7. Kötőanyag-pirit, epigén pirítfészkekkel, érces homokkőben.
8. Pirit-kötőanyag, „redukált” típusú ércből.
9. Pirit-kötőanyag, „oxidált” típusú ércből.
10. Pirit-kötőanyag, másodlagosan részben oxidált ércből.

### Mintaelőkészítés és az izotóparány mérése

A vizsgálatokhoz a kéntartalmú ásványokat legalább 90—95%-os tisztaságúra dúsítják, előzetes őrlés után flotációs nehézfolyadékos, mágneses stb. módszerrel, majd a kéntartalmat kvantitatíven  $\text{SO}_2$ -gázzá alakítják, amelyben az izotóparányt nagy érzékenységu tömegspektrométerrel határozzák meg — a sztenderdhez viszonyítva.

A rendkívül kicsiny izotóppöszlettel különbségek meghatározásához két feladatot kell megoldani:

1. az analizálandó minták előkészítését elvégezni anélkül, hogy a műveletek során izotópeffektus lépjen fel.
2. a tömegspektrométer teljesítőképességének megfelelő mértékű növelését.

A mintákból a piritet mágneses szeparálással, nehézfolyadékos elvasztással, sósavas oldással dúsítottuk az előírt tisztaságúra. A piritből a kéndioxidot R i c k e (1964) módszere szerint állítottuk elő:

A pirit dúsítmányt lisztfinomságúra porítottuk, majd 12 órán át elővákumban  $400\text{ C}^\circ$ -on tartottuk, a szerves szennyezések eltávolítása céljából. A mintát ezután nitrogén atmoszférában hűtöttük le, hogy a levegő nedvességtartamának és oxigénjének adszorpcióját elkerüljük. 40 mg-ot 200 mg, előzetesen  $105\text{ C}^\circ$ -on szárított, spektroszkópiailag tisztaságú  $\text{V}_2\text{O}_5$ -tel kevertük össze, és a keveréket újra vákumban  $400\text{ C}^\circ$ -on hevítettük 2 óra hosszat, majd tovább melegítettük  $100\text{ C}^\circ$ -on 4 órán keresztül. A  $\text{FeS}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{FeO} + 5\text{V}_2\text{O}_4 + 2\text{SO}_2$  reakció során képződött  $\text{SO}_2$ -t cseppfolyós N-el hűtött csapadában kifagyasztottuk. A reakció befejezése után az  $\text{SO}_2$ -t a tömegspektrométer mintaleeresztő rendszerére csatlakoztattuk. A reakciómaradékot fordított királyvízben feloldottuk és kére megvizsgáltuk. A reakció minden esetben kvantitatív volt, izotópfractionálódás nem lépett fel.

Az izotóparány méréseit szovjet gyártmányú MI—1305 típusú tömegspektrométerrel végeztük el, az MTA Központi Fizikai Kutató Intézet Magkémiai Osztályán. A készülék gyárilag meghatározott pontosságát, amely nem volt jobb  $\pm 5\%$ -nél, különböző konstrukciós és mérési módszerbeli módosításokkal M a t u s L. és O p a u z k y I. a korábban végzett  $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$  arány mérések kellő pontosságú kivitelezéséhez  $\pm 5$ — $10\%$ -ról  $0,3\%$ -re javították, ezzel sikerült elérniük a legkorszerűbb készülékek színvonalát.

Sztenderd mintaként — más lehetőség hiányában, palack  $\text{SO}_2$  — gázt használtunk, amelyet többszöri átfagyasztással tisztítottunk.

### A mérések eredményei és izotógeológiai értelmezése

Mivel a mérésekhez összehasonlító sztenderdként ismeretlen származású  $\text{SO}_2$ -palackgázt használtunk, és ehhez viszonyítva határoztuk meg a  $\delta\text{S}^{34}$  értékét a vizsgált mintákra, ezért a kapott  $\delta\text{S}^{34}$  értékek csak relatív izotóparány változást jelölnek. Minden további átszámítás nélkül is megállapítható az eredményből, hogy a  $\delta\text{S}^{34}$  adatok értéktartomány szélessége a biogén eredetre jellemzően

nagy, függetlenül attól, hogy a kénizotóp arány abszolút nagysága mekkora. A hidrotermális eredetűnek tekinthető 1—2. sz. minták alapján lehetőségünk van további pontosításra is. Ugyanis nem sokat tevéhetünk, ha az irodalmi adatok alapján az 1—2. sz. mintát sztenderdnek tekintjük és kénizotóp arányát 22,13-nak vesszük, amely érték a magmás-hidrotermális szulfidok átlaga. Ezen az alapon rögzíteni tudjuk a vizsgált minták kénizotóparányának tartományát. Megjegyezzük, hogy az utóbbi esetben az „ismeretlen összetételű” palackgáz kénizotóp aránya éppen a nemzetközi sztenderdnek felel meg (természetesen ezt véletlennek tekintjük). A kénizotóp vizsgálati eredményeket a II. táblázatban foglaljuk össze:

A mecseki lelőhely mintáinak kénizotóparány adatai  
Sulphure isotopic ratios of the samples from the Mecsek locality

II. táblázat — Table II.

Minta száma	$\delta S^{34}/_{\infty}$ palackgázhoz viszonyítva	$\delta S^{34}/_{\infty}$ az 1.—2. mintához viszonyítva	$S^{32}/S^{34}$	
1.	+ 2,7	0,00	22,13	
2.	+ 4,7	3,7		
3.	-38,4		-42,1	23,105
4.	0,0		- 3,7	22,215
5.	-28,3		-32,00	22,870
6.	-11,3		-15,00	22,477
7.	- 0,4		- 4,1	22,225
8.	-27,8		-31,5	22,855
9.	-18,4		-23,1	22,645
10.	-12,9		-16,7	22,515
Átlag (3—10 sz.) minták	-17,2		-20,5	22,613

Az ily módon kapott értékeket összehasonlító diagramban ábrázolva láthatjuk, (2. ábra), hogy valamennyi minta a negatív  $\delta S^{34}$  értéktartományba esik, sőt egyes minták közel állnak a Jensen által megadott legnagyobb izotóparány értékhez (23,3) és többségük a „könnyű” izotópban gazdag összetételt jelez.

Fontos támpont az is, hogy valamennyi vizsgált mintában kevesebb az  $S^{34}$ , mint a sztenderdként felvett 1—2 sz. mintákban, ami annak genetikai elkülönültségére utal, tehát a problémát megfordítva: alátámasztja az 1—2. minták hidrotermális eredetét.

Egyértelműen megállapíthatjuk végső következtetésként, hogy a mecseki lelőhely kénizotópeloszlási viszonyai maradéktalanul egybeesnek a homokkő típusú uránérctelepekre jellemző biogén szulfidok  $S^{32}/S^{34}$  arányával, így a szulfátredukáló baktériumok működését az ércesedési folyamatban az  $S^{32}/S^{34}$  izotópeloszlás szemszögéből is bizonyítotttnak vehetjük.

#### Irodalom — References

- A dler, H. (1968): Concepts of genesis sandstone — type uranium ore deposits. *Econ. Geol.* V. 58. — Allégre, Claude (1966): Sur une typologie des sulfures sédimentaires d'après le rapport  $^{32}S/^{34}S$ . *Mineral Deposita*, No. 2. — Anger, G. (1965): Schwefelisotopen Untersuchungen in sedimentären Lagerstätten. *Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin Kl. Chem., Geol. und Biol.* No 2. — Ault, W. U., and Kulp, J. L. (1958): Sulfur isotopes and ore de-

- posits. *Econ. Geol.* V. 53. — Ault, W. U. and Kulp, J. L. (1958): Isotopic geochemistry of sulfur. *Geochim. et. Cosmochim. Acta* — Ault, W. U. (1959): Isotopic fractionation of sulfur in geochemical processes. *Abelson Researches in geochemistry*. J. Wiley New-York — Feely, H. W. and Kulp, J. L. (1957): Origin of Gulf Coast salt-dome sulfur deposits. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists* 41. — Field, C. W. (1966): Sulfur isotopic method for discriminating between sulfates of hypogene and superegene origin. *Econ. Geol.* 61. No 8. — Field, C. W. (1966): Sulfur isotope abundance data. Bingham District, Utah. *Econ. Geol.* V. 61. — Földváriné, Vogl M. (1964): Korszéri geokémiai vizsgálati módszerek (Mérnöki Továbbképző Intézet kiadványa) — Gapejeva, G. M., Polevája N. I. (1968): Szavremennje sztozajtanyje voprosza o vazmozsnan ispolzoványij izotopnovo szostava széruí dljá usztanovlenijá genézisa szulfidnáj mesztorozsnyénij. *Szoc. geológija*, N° 4. — Grinyenko, L. N., Grinyenko, V. A. (1967): Zakonamernostyí raspregyelenijá izotópov széruí ih ispolzoványije v geokhimieszkájá iszledoványijáh. *Geokhímija*, N° 5. — Gros, W. H., Thode, H. G. (1965): Ore and the source of acid intrusives using sulfur isotope. *Econ. Geol.* 60. N° 3. — Jensen, M. L. (1959): Sulfur isotopes and hydrothermal mineral deposits. *Econ. Geol.* 54. — Jensen, M. L. (1965): Bacteriogenic sulfur isotopic ratios in *Geology*. *Betr. z. Min. u. Petr.* 11. — Jensen, M. L. (1958): Sulfur isotopes and the origin of sandstone type uranium deposit. *Econ. Geol.* V. 53. — Jones, G. E., Starkey, R. L., Feely H. W., and Kulp, J. L. (1956): Biological origin of native sulfur in salt domes of Texas and Louisiana. *Science*, 123. Kemp, A. L., Thode, H. G. (1968): The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geochim et Cosmochim acta* 32, No 1. — Kiss J. (1961): A mecseki uránérő ásványos alkata és genézise. *Kézirat*. *Kand. diss.* — Macnamara, J., Thode H. G. (1950): Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulfur. *Phys. Rec.*, 78, 307—308. — Nakai, N., and Jensen, M. L. (1960): Isotopic fractionation of sulfur by anaerobic bacteria, raw culture experiments. *J. Earth Sci.* Nagoya Univ. 8. — Nissenbaum, A., Raftter, T. A. (1967): Sulfur isotopes in altered pirit concretions from Israel. *J. Sediment. Petrol.* 37. N° 3. — Opauszky I. (1966): A természetben előforduló stabil izotópposztékatú ingázóanyagok és meghatározásuk MI-1305 típusú tömegspektrométeren. MTA-KFKI. I. Magkém. Lab., Kand. ért. (kézirat) — Rankama, K. (1964): *Isotope Geology*, Mc. Graw-Hill Book Company, New-York — Rieke, W. (1964): Präparation von Scheffeldioxid zur massenspektrometrischen Bestimmung des Schwefel-Isotopen-Verhältnisses  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  in natürlichen Schwefelverbindungen. *Zetschr. für. Anal. Chemie*, Bd. 199. — Sakai, H. (1937): Fractionation of sulfur in nature. *Geochim. et. cosmochim. acta*. 12. N° 1. — Sakai, H. and Nagasawa, H. (1958): Fractionation of sulfur isotopes in volcanic gases. *Geochim. et. Cosmochim Acta*. 15. — Stanton, R. L., and Raftter, T. A. (1967): Sulfur isotope ratios in co-existing Galena and Sphalerite from Broken Hill, New South Wales. *Econ. Geol.* V. 62/8. — Szabo, A., Tudge, A., Macnamara, J., Thode, H. G. (1950): The distribution of  $\text{S}^{34}$  in nature and the sulfur cycle. *Science*, 111. — Szolnoki, J., Virág, K. (1966): Ról baktériój o obrazoványij uránvnyí mesztorozsnyénij zalezajucsh v pesczányijáh. Doklád na IX., Mezduinarodnam biologicseszam kongressze. Moskva — Thode, H., Wanless, R. K. K., and Wallouch, R. (1954): The origin of native sulfur deposits from isotope fractionation studies. *Geochim. et. Cosmochim. Acta*. 46. — Trofimov, A. (1949): Isotopic composition of sulfur in meteorites and terrestrial objects. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* 66. — Vincze J. (1963): Közét pH-és redox mérések vizes szuszpenziókban. *Kézirat*. *Mecseki Ércb. Váll.* — Vinogradov, A. P., Chupakhin, M. I., and Grinyenko, V. A. (1957) Some data on the isotopic composition of the sulfur of sulfides. *Geokhimija*, 3. — Vinogradov, A. P., Chupakhin, M. I., Grinyenko V. A. and Trofimov, A. V. (1956): The isotopic composition of sulfur in connection with the growth of pyrites of sedimentary origin. *Geokhimija*, 1. — Vinogradov, V. I. (1967): Raspregyelenijá izotópov széruí v mineraláh rudnáj mesztorozsnyénij. (Izotópi széruí i voproszú rudaobrazoványijáh. *Izd. Nauka, Moskva*) — Vinogradov, V. I., Béluí, V. M. (1967): Eksperimentálnoje opregyelenijá izotópovazna frakcioniroványij széruí pri viszokotemperaturnom vosztanovlenijí szulfátov. (Izotópi széruí i voproszú rudaobrazoványijáh. *Izd. Nauka, Moskva*) — Vinogradov, B. I. (1967): Ról szulfátov v rudaobrazoványij. (Izotópi széruí i voproszú rudaobrazoványijáh. *Izd. Nauka, Moskva*) — Vinogradov, A. P., Chupakhin, M. Sz., Grinyenko, V. A. (1956): Izotópúne otnásnyijá v szulfidáh. *Geokhimija* N° 4. — Virág, K. — Vincze J. (1967): A mecseki uránérclelőhely képződésének sajátosságai. *Földt. Közl.* 97/1. — Zboinskí, K. (1966): Badania składu izotopowego siarki w siarce naturalnej i siarczanych niektórych polskich złóż siarkowych. *Acta geophys. polon.* N° 3.

## Distribution and role of $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ isotopes in the Mecsek Mountains uranium ore deposition

I. Vincze—I. Opauszky—I. Horváth

On the basis of literature references, the authors give a short discussion of the regularities of fractioning of stable sulphur isotopes in geochemical—biogeochemical processes as well as of the possibilities for the separation of magmatic-hydrothermal and sedimentary-biogenic ore deposits according to their sulphur isotope contents.

The  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  isotope ratio of the Mecsek Mountains Upper Permian sandstone-type uranium ore deposit was determined on the basis of 8 pyritic type samples. After preliminary mineralogical enrichment, the  $\text{SO}_2$  gas necessary for the measurements was produced by Rieke's method. The measurements were carried out by a Soviet mass spectrometer, M—1305, whose accuracy of measuring was considerably increased. As shown by the measurements (Table I and Fig. 2), the great band width (22,21 — 23,10) of the  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  isotopic ratio and the enrichment of the light isotope (high value of the isotopic ratio: 22,61) suggest a very strong biogenic influence in the formation of the pyrite, forming a close paragenetic unit with uranium oxide minerals (formation of bacterio-pyrite). This is a new aspect of earlier faciological, morphological, mineralogical, biogeochemical, trace-element, etc. results.