

SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH I SIARCZANOWYCH Z KOPALNI LUBIN

SULPHUR ISOTOPIC COMPOSITION OF SULPHIDE AND SULPHATE MINERALS FROM LUBIN MINE, SW POLAND

JAN PARAFINIUK¹, MAREK KOŚCIŃSKI, STANISŁAW HAŁAS², RAFAŁ SIUDA¹

Abstrakt. W pracy zaprezentowano wyniki analiz składu izotopowego siarki w ok. 130 próbkach siarczków i 50 próbkach siarczanów, pobranych z różnych partii złoża eksploatowanego w kopalni Lubin. Proste siarczki miedzi mają izotopowo bardzo lekką siarkę. Dla digenitu średnią wartość $\delta^{34}\text{S}$ określono na $-35,9\%$, a dla chalkozynu na $-32,0\%$. Również bornit ma niską wartość $\delta^{34}\text{S}$ – średnio $-31,7\%$. Nieznacznie wyższe wartości stwierdzono dla chalkopiryty i covellinu – średnio $-29,6$ i $-27,9\%$. Najcięższą siarkę mają minerały szeregu tennantyt–tetraedryt: $-9,3\%$. Lekką izotopowo siarkę wykazuje także sfaleryt i galena – odpowiednio $-27,1$ i $-25,4\%$. Najlżejszy skład izotopowy siarki stwierdzono w pirycie i markasycie ($-37,9\%$). Wykazano systematycznie zaznaczające się różnice w składzie izotopowym siarczków, zależnie od ich wykształcenia i lokalizacji w złożu. Zgodnie z oczekiwaniem siarczany z kopalni Lubin cechują wyższe wartości $\delta^{34}\text{S}$, baryt – średnio $12,3\%$, podobnie jak gips i anhydryt – $12,1\%$. Gdy występują w żyłach z siarczkami mają one lżejszy skład od tego obserwowanego w żyłach płonnych. Najniższe wartości $\delta^{34}\text{S}$, zbliżone do składu siarczków miedzi, mają minerały wietrzeniowe – chalkantyt i epsomit.

Słowa kluczowe: izotopy siarki, czarne łupki, siarczki Cu i Fe, baryt, kopalnia Lubin.

Abstract. The paper presents the results of sulphur isotopic analyses conducted on 130 samples of sulphides and 50 samples of sulphates, collected in different parts of the Lubin Mine. Simple copper sulphides contain isotopically very light sulphur. The average value of $\delta^{34}\text{S}$ for digenite is -35.9% , and for chalcocite -32.0% . Bornite also has a low value of $\delta^{34}\text{S}$, on average -31.7% . Slightly higher values were found for chalcopyrite and covellite: -29.6 and -27.9% on average, respectively. The heaviest sulphur is in the tennantite–tetrahedrite series: -9.3% . Sphalerite and galena also have isotopically light sulphur, -27.1 and -25.4% , respectively. The lightest isotopic composition of sulphur was found in pyrite and marcasite (-37.9%). There were found consistent differences in the isotopic composition of sulphides depending on their formation and location within the deposit. Barite from the Lubin Mine shows higher values of $\delta^{34}\text{S}$: 12.3% on average, like gypsum and anhydrite: 12.1% . When occurring in veins with sulphides, all those minerals have lighter composition compared with those in barren veins. Weathering sulphates (chalcantite and epsomite) have the lowest values of $\delta^{34}\text{S}$, similar to the composition of copper sulphides.

Key words: sulphur isotopes, black shale, Cu and Fe sulphides, barite, Lubin Mine.

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: j.parafiniuk@uw.edu.pl, siuda@uw.edu.pl.

² Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin.

WSTĘP

Badania składu izotopowego siarki ze złóż miedzi monokliny przedsudeckiej były przedmiotem wielu opracowań (Marovsky, 1969; Sawłowicz, 1989; Harańczyk, 1990; Jowett i in., 1991a, b; Sawłowicz, Wedepohl, 1992; Sawłowicz, Kosacz, 1995; Michalik, Sawłowicz, 2001; Pieczonka, 2011). Od dawna wiadomo, że siarczki budujące te złoża mają bardzo lekki skład izotopowy, co stanowi ważną przesłankę w wyjaśnianiu ich genezy. Stwierdzono także znaczną zmienność wartości $\delta^{34}\text{S}$ tych siarczków, co ma również reperkusje genetyczne i pozwalało wielu autorom na postulowanie wielostadialnego powstawania tych złóż (Jowett, 1986; Kucha, Pawlikowski, 1986; Oszczepalski, Rydzewski, 1987; Püttmann, Gossel, 1990; Wodzicki, Piestrzyński, 1994; Oszczepalski, 1994; Oszczepalski i in., 2002). Obraz ten w miarę przybywania nowych danych ulegał coraz większej komplikacji i wymykał się prostym, jednoznacznym interpretacjom. Dla autorów pracy jest sprawą bezsporną,

że dobrze zaplanowane, kompleksowe badania składu izotopowego siarki mogą stanowić klucz do weryfikacji stawianych hipotez genetycznych, choć wiele zagadnień dotyczących mechanizmów kształtowania się składu izotopowego siarki dolnośląskich złóż miedzi jest nadal niejasnych.

Niniejsze opracowanie przynosi ok. 130 nowych analiz izotopowych wykonanych dla różnych minerałów siarczkowych, rozmaicie wykształconych i pochodzących z różnych stref złoża eksploatowanego w kopalni Lubin. Analizy te pomogą lepiej określić zmienność składu izotopowego siarki w obrazie złoża i mogą być wykorzystane do szczegółowej rekonstrukcji jego genezy. Pomocne w tym będą także, po raz pierwszy na szerszą skalę (ponad 50 analiz izotopowych) wykonane analizy składu izotopowego siarki występujących w złożu minerałów siarczanowych.

MATERIAŁY I METODY

Próbki minerałów kruszcowych i siarczanowych pobrano z możliwie zróżnicowanych, dostępnych części wyrobisk górniczych kopalni Lubin (fig. 1). Przy opróbowaniu starano się uwzględnić występujące w złożu typy okruszcowania: siarczki rozproszone, formy żyłkowe i masywne oraz zróżnicowane zespoły mineralne. Podobnie opróbowano występujące w złożu minerały siarczanowe. Skład mineralny próbek kontrolowano metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej. Dla części materiału wykonano zglądy do badań mikroskopowych w świetle odbitym. Separację kruszcowej mineralizacji rozproszonej wykonano z zastosowaniem cieczy ciężkich (bromoformu), łagodnych środków chemicznych i na separatorze magnetycznym. Próbki z rud żyłkowych lub masywnych wybierano ręcznie, podobnie jak ze skupień siarczanów. SO_2 do oznaczeń izotopowych był otrzymywany metodami stosowanymi w Laboratorium Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie (Robinson, Kusakabe, 1975; Hałas, Wołacewicz, 1981). W tym laboratorium wykonywano także oznaczenia składu izotopowego siarki z wykorzystaniem zmodyfikowanego spektrometru mas MI-1305 z dwukanałowym układem dozowania próbek gazowych i potrójnym kolektorem jonów do jednoczesnego pomiaru natężeń wiązek jonowych $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^+$ i $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ razem z $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^+$. Do normalizacji zmierzonych stosunków izotopowych stosowano wzorce siarczkowe IAEA S-1 i IAEA S-3 oraz siarczanowy NBS 127. Wyniki podano jako wartości $\delta^{34}\text{S}$, czyli względnego odchylenia zmierzonego stosunku izotopowego od wartości $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,041625525$

(Ding i in., 2001) dla wzorca absolutnego CDT (Canyon Diablo Troilite) Błąd względny pomiarów stosunków izotopowych nie przekraczał 0,1‰ – jest to jednocześnie błąd standardowy (1σ) wartości $\delta^{34}\text{S}$.

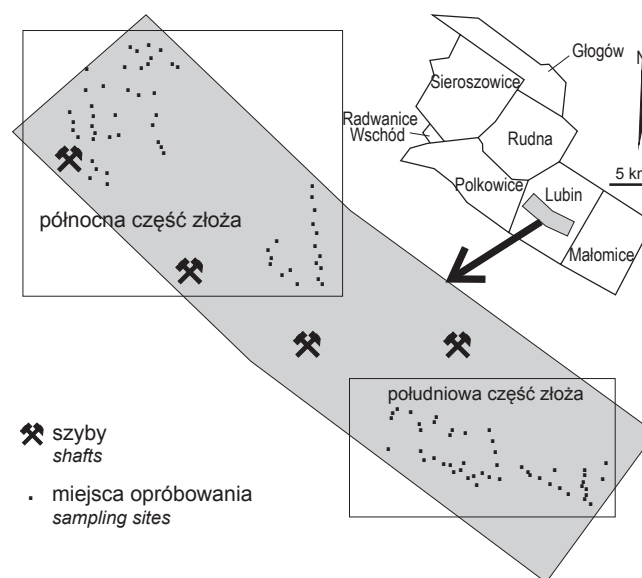


Fig. 1. Lokalizacja miejsc poboru próbek do analiz izotopowych w kopalni Lubin

Location of sampling sites in the Lubin Mine area

SKŁAD MINERALNY

Mineralogia lubińskiego złoża jest już dobrze rozpoznana (Mayer, Piestrzyński, 1985; Oszczepalski, Rydzewski, 1991; Piestrzyński, 2007; Pieczonka i in., 2008). Najpospolitszym minerałem kruszcowym złoża jest chalkozyn Cu_2S . Dominuje on we wszystkich wyróżnianych typach okruszczenia. Na terenie kopalni Lubin piaskowce dolnej części profilu złoża są stosunkowo słabo zmineralizowane chalkozynem. Wzrost jego zawartości obserwuje się w dolomicie granicznym, gdzie tworzy formy rozproszone, rzadziej żyłkowe. Najwięcej tego minerału spotykamy w łupku smolistym, gdzie jest on drobno rozproszony w postaci niewidocznych gołym okiem agregatów lub nieco większych smużystych skupień. W łupku występują także żyłki chalkozynu – monomineralne lub razem z innymi siarczkami miedzi, grubości zwykle kilku milimetrów, rzadko większych. W leżącym wyżej poziomie wapienia cechsztyńskiego koncentracje tego minerału spotyka się w jego spągowych partiach. Wyżej chalkozyn szybko zanika. W wapieniu cechsztyńskim obok form rozproszonych występują także żyłki i gniazdowe skupienia chalkozynu.

W podrzędnych lub śladowych ilościach chalkozynowi towarzyszą także minerały szeregu chalkozyn–covellin. Najczęściej spotykanym z nich w złożu lubińskim jest digenit $\text{Cu}_{1,80}\text{S}$, który od chalkozynu można czasem odróżnić po niebieskawej barwie. Tworzy on zwykle przerosty z chalkozynem. W skupieniach żyłkowych lub gniazdowych występuje rzadko. Rzadszy od digenitu jest w złożu djurleit $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$. Jego odróżnienie od chalkozynu wymaga zastosowania dyfrakcji rentgenowskiej lub analizy mikroskopowej w świetle odbitym. Nie udało się znaleźć skupień tego minerału na tyle dużych, by można było wykonać dla nich badania izotopowe. Jeszcze rzadsze są w złożu anilit $\text{Cu}_{1,76}\text{S}$ (Cu_7S_4), spionkopit $\text{Cu}_{1,40}\text{S}$ ($\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$) i yarrowit $\text{Cu}_{1,12}\text{S}$ (Cu_9S_8). Stwierdzono je tylko na dyfraktogramach jako podrzędne fazy w covellinie (fig. 2). Łatwy do makroskopowej identyfikacji ze względu na swoją ciemnoniebieską barwę jest covellin CuS . W Lubinie przeważnie tworzy on formy rozproszone w łupku miedzionośnym i wapieniu cechsztyńskim. Spotyka się także czasem jego masywne lub żyłowe, monomineralne skupienia. Bywa także produktem przeobrażeń innych siarczków miedzi.

Bardzo pospolitym, łatwym do rozpoznania po złocisto-żółtej barwie minerałem złoża jest chalkopiryt CuFeS_2 . Występuje on we wszystkich typach litologicznych rudy, a w strefach słabiej zmineralizowanych staje się dominującym minerałem miedzi. Chalkopiryt może tworzyć monomineralne skupienia spotykane w strefach zluźnień tektonicznych, ale zwykle występuje razem z bornitem, chalkozynem, czasem innymi siarczkami. Często tworzy drobnokrystaliczne, rozproszone formy. Jest pospolitym składnikiem żyłek epigenetycznych.

Trzecim pod względem rozpowszechnienia siarczkiem miedzi, występującym w całym profilu złoża jest bornit Cu_5FeS_4 . Wyróżnia się fioletowoczerwoną barwą, ale tworzy także kilka odmian różniących się składem chemicznym i odcieniami barwy. Tam, gdzie dominuje chalkozyn, ilość

bornitu maleje. Tworzy drobnoziarniste rozproszone formy, w łupku miedzionośnym często buduje żyłki o monomineralnym składzie lub pozrastane z warstewkami chalkopiryty czy chalkozynu. Rzadziej można spotkać jego masywne skupienia w wapieniu cechsztyńskim. W skupieniach bornitu metodą XRD stwierdzono także występowanie niewielkich ilości idaitu Cu_5FeS_6 o podobnym składzie.

Nieregularnie i w podrzędnych ilościach w złożu spotyka się minerały szeregu tennantyt–tetraedryt $\text{Cu}_{12}(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$. Dominującym członem szeregu jest arsenowy tennantyt, ale napotkano także odmiany bogatsze w antymon aż do składu tetraedrytu. Minerały tego szeregu występują w rozproszeniu w całym profilu złoża, a w większych skupieniach są znajdowane w epigenetycznych żyłach kruszcowo-barytowych w stropowej części ciała rudnego. W zgrubieniach żył trafiają się nawet automorficzne kryształy tego minerału. Dużo rzadszymi, tworzącymi tylko drobne, widoczne pod mikroskopem ziarna są inne siarkosole miedzi: enargit Cu_3AsS_4 i ustępujący mu pod względem rozpowszechnienia luzonit, o takim samym wzorze chemicznym.

Okruszcowanie galeną PbS występuje powyżej strefy okruszczenia siarczkami miedzi. Mineral ten występuje głównie w postaci drobnych, rozproszonych agregatów w niektórych partiach łupku miedzionośnego i w wapieniu cechsztyńskim. Lokalnie galena staje się głównym minerałem kruszcowym. Większe skupienia galeny trafiają się jednak sporadycznie. Dotyczy to także żyłowych form występowania siarczków, gdzie zwykle niewielkie nagromadzenia galeny występują razem z chalkopirytem, tennantytem, czasem z arsenkami – nikielinem lub rammelsbergitem. Kruszcze niklu i kobaltu, z których najczęściej można znaleźć kobaltyn CoAsS , gersdorfit NiAsS , wymienione wcześniej arsenki niklu oraz arsenek kobaltu (skutterudyty), są składnikami epigenetycznych żył kruszcowych typu Rücken.

Powyżej stref okruszcowanych siarczkami miedzi i ołowiu w złożu rozwinęła się strefa wzbogacona w sfaleryt ZnS . W niektórych partiach ma miejsce nakładanie się okruszczenia galeną i sfalerytem. Drobne ilości sfalerytu towarzyszą także czasem siarczkom miedzi. Sfaleryt występuje głównie w formie drobnych, kseromorficznych agregatów rozproszonych w skale. Mogą one zrastać się z galeną, chalkopirytem, pirytem i innymi minerałami. Sfaleryt jest także podrzędnym składnikiem żyłek kruszcowych tnących skały węglanowe poziomu wapienia cechsztyńskiego.

Pospolitym minerałem kruszcowym złoża jest piryty FeS . Jego największe koncentracje występują w spągu i stropowej części złoża. W łupkach silnie okruszczonych siarczkami miedzi praktycznie nie występuje. Większe nagromadzenia piryty napotkano w kawernach w skałach węglanowych w stropie złoża, gdzie występuje razem z barytem, anhidrytem, niekiedy innymi siarczkami. Towarzyszą mu często domieszki markasytu. W dolomitach poziomu wapienia cechsztyńskiego napotkano także bardzo drobne kryształy rzadkiego villamaninitu $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$ należącego do grupy piryty.

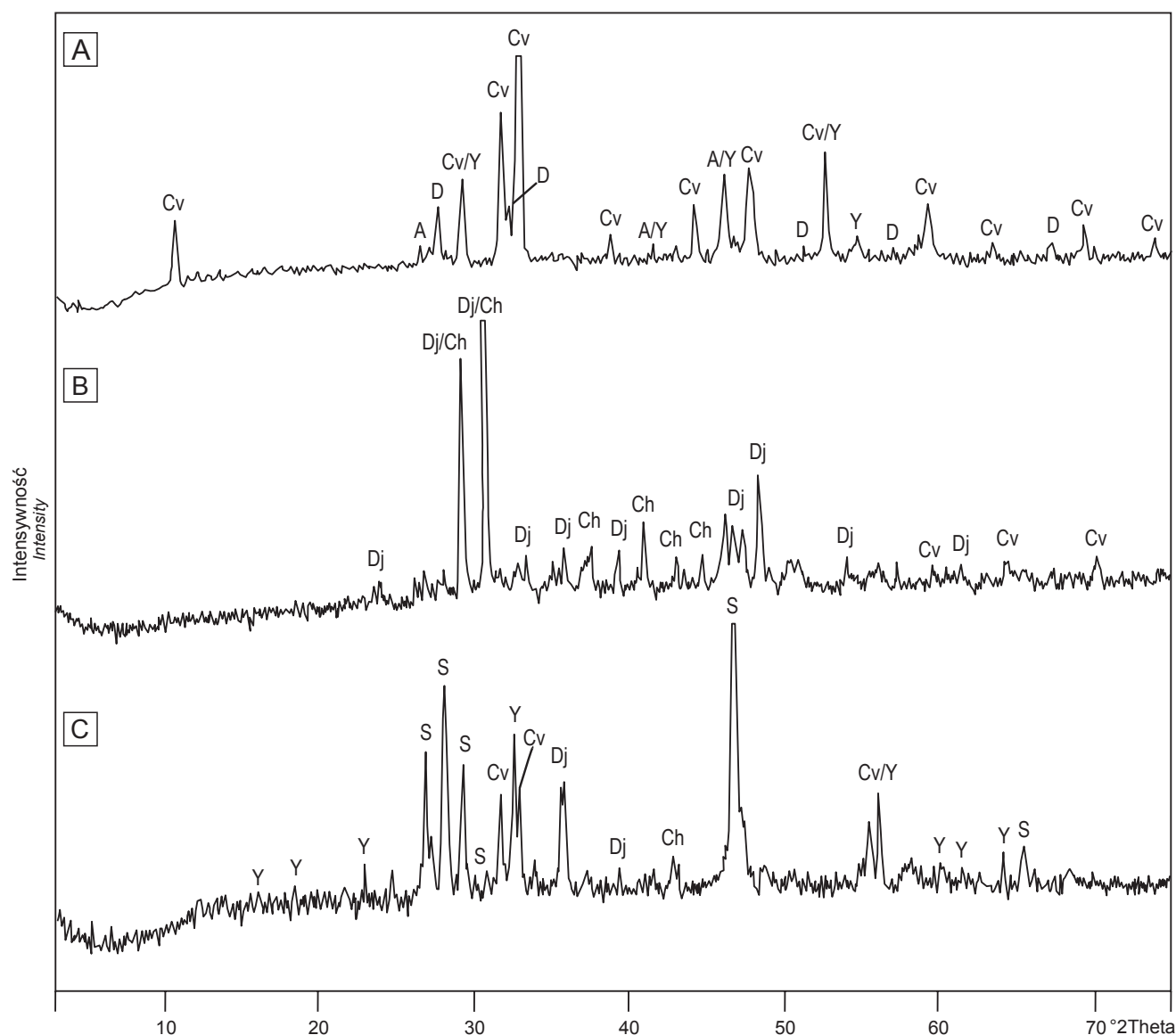


Fig. 2. Dyfraktogramy proszkowe próbek z rzadszymi siarczkami miedzi

Ch – chalkozyn, Cv – covellin, D – digenit, Dj – djurleit, S – spionkopit, Y – yarrowit

PXRD patterns showing rarer copper sulphates

Ch – chalcocite, Cv – covellite, D – digenite, Dj – djurleite, S – spionkopite, Y – yarrowite

Minerałom siarczkowym w złożu towarzyszą, niekiedy w znaczących ilościach, minerały siarczanowe. Szeroko rozpowszechnionym siarczanem jest tutaj baryt. Można go spotkać we wszystkich partiach złoża. Występuje zwykle jako wypełnienie żył, tworzy także skupienia masywne lub gniazdowe. Mają one białą barwę i ziarnistą lub włóknistą budowę. W stropowej części złoża napotkano w kawernach baryt zabarwiony na żółto lub brunatno, tworzący sferulityczne skupienia lub naciekowe formy. Na ich powierzchni są czasem rozwinięte automorficzne, cienkotabliczkowe kryształy tego minerału. Barytowi towarzyszą tu znaczne ilości pirytu lub markasytu. Żyły barytowe mogą być płonne – monomineralne lub barytowo-kalcytowe albo okruszczowane chalkozynem, tennantytem i innymi minerałami.

Rozpowszechnionymi minerałami złoża są anhydryt i gips. Czysty anhydryt spotyka się rzadko, zwykle są to częściowo uwodnione formy przejścia anhydrytu w gips, ale najczęściej w złożu spotyka się gips. Dominującą formą ich występowania są żyły, spotyka się także skupienia gniazdowe i soczewkowe. Budują je krystaliczne agregaty gipsu, ale zdarzają się także skupienia włókniste. W bogatszych częściach złoża żyły gipsowe są często okruszczowane. W strope serii złożowej występują one liczniej, ale zwykle są płonne. W kawernach lub strefach spękań tektonicznych można czasem spotkać bardzo duże, dobrze wykształcone kryształy gipsu. Mogą one być bezbarwne i przezroczyste albo ciemnobrunatne od domieszek materiału ilastego. Warto zaznaczyć, że powyżej złoża zalega kompleks anhydrytu należący

do pierwszego cyklotemu cechu – Werra. Nie ma on już bezpośrednio genetycznego związku ze złożem.

W wyrobiskach kopalni można znaleźć niewielkie ilości minerałów siarczanowych krystalizujących *in situ* jako produkty utleniania rudy miedzi. Najłatwiej zaobserwować intensywnie niebieskie wykwity lub naskorupienia chalkantytu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Rzadsze są jego efektowne, włókniste skupienia. Chalkantyt napotyka się w mocno okruszczonych zwłaszcza chalkozynem piaskowcach i łupkach poddanych

intensywnemu działaniu czynników atmosferycznych. Trudniej od chalkantytu dostrzegalne są włókniste lub igielkowe skupienia wietrzeniowego epsomitu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Tworzy się on w rezultacie oddziaływania kwaśnych produktów utleniania siarczków na skałę dolomitową. W wyrobiskach kopalni tworzą się zapewne także i inne wietrzeniowe siarczany, ale nie były one jeszcze przedmiotem mineralogicznych badań.

SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI SIARCZKOWEJ

Badane próbki chalkozynu z wyrobisk kopalni Lubin charakteryzują się dużym rozrzutem i niskimi wartościami $\delta^{34}\text{S}$ od $-22,7$ do $-39,9\%$. Wartość średnia dla 25 analiz wynosi $-32,0\%$. Wyraźne zróżnicowanie składu izotopowego można zauważyć dla różnych form wykształcenia tego minerału. Chalkozyn tworzący drobne, rozproszone ziarna ma znacząco lżejszą izotopowo siarkę (średnia dla 12 analiz to $-35,8\%$, przy rozrzucie od $-30,9$ do $-39,9\%$). Żyłowe lub masywne skupienia chalkozynu mają wartość średnią $-28,5$ przy rozrzucie od $-22,7$ do $-32,6$ (13 analiz). Zróżnicowanie składu w zależności od wykształcenia chalkozynu obserwuje się nawet w skali kilku centymetrów. Analizowano dwie ok. 5-cm próbki łupku miedzionośnego bogato okruszczowane rozproszonym chalkozynem i przecięte poziomymi oraz pionowymi żyłkami tego minerału, reprezentującymi różne wiekowo jego generacje. W pierwszej próbce rozproszony chalkozyn miał wartość $\delta^{34}\text{S}$ $-39,9\%$, starsze żyłki o poziomym przebiegu miały te wartości odpowiednio $-31,1$ i $-30,9\%$, a najmłodsza, tnąca je żyłka pionowa $-27,2\%$. Podobne zależności stwierdzono w drugim okazie, gdzie starsza żyłka o przebiegu poziomym miała $-30,0\%$, a młodsza żyłka pionowa $-23,6\%$. Chalkozyn występujący w łupku miedzionośnym jest nieco izotopowo lżejszy od występującego w leżącym wyżej wapieniu cechużyńskim.

Wyraźne prawidłowości dają się zauważyć w składzie izotopowym chalkozynu pobranego z południowej i północnej części wyrobisk kopalni. W części południowej złoża wartości $\delta^{34}\text{S}$ są wyraźnie niższe niż w północnej. Średnia dla 15 próbek z południowej części wynosi $-34,3\%$, podczas gdy dla 10 próbek z części północnej wynosi $-28,5\%$. Prawidłowość ta zaznacza się również w rozbiciu na formy występowania chalkozynu. W każdej z wyróżnionych części złoża rozproszony chalkozyn był izotopowo lżejszy od form żyłowych lub masywnych. Drobnoproszony chalkozyn w części południowej miał średnią wartość $\delta^{34}\text{S}$ $-38,5\%$ (7 analiz), a w części północnej $-32,0\%$ (5 analiz), podczas gdy dla chalkozynu żyłowego lub gniazdowego w części południowej złoża znaleziono $-30,7\%$ (8 analiz), a w części północnej odpowiednio $-32,0\%$ (5 analiz) i $-25,0\%$ (5 analiz).

Skład izotopowy siarki digenitu jest dość podobny do składu chalkozynu, choć ze względu na trudności z wyseparowaniem monomineralnych próbek tego minerału dysponujemy tylko jego 13 analizami. Średnią wartość $\delta^{34}\text{S}$ dla dige-

nit z Lubina obliczono na $-35,9\%$, przy rozrzucie od $-33,3$ do $-38,8\%$. Także w przypadku digenitu drobnoproszonego, rozproszone formy jego występowania mają izotopowo lżejszą siarkę. Ich wartości $\delta^{34}\text{S}$ wynoszą średnio $-36,3\%$ (11 analiz). Skupienia żyłkowe lub gniazdowe digenitu spotyka się dużo rzadziej, stąd analizowano tylko 2 takie próbki, dla których zmierzono średnią wartość $\delta^{34}\text{S}$ na $-33,4\%$. Wyraźne są także różnice składu izotopowego digenitu występującego w północnej i południowej części kopalni. Część południową cechują niższe wartości $\delta^{34}\text{S}$ (średnia dla 6 próbek to $-38,0\%$), niż części północnej (średnia $-34,0\%$ z 7 próbek).

Nieco rzadszy od chalkozynu w złożu Lubin bornit ma również lekką izotopowo siarkę. Przeanalizowano 16 próbek tego minerału, dla których uzyskano średnią wartość $\delta^{34}\text{S}$ $-31,7\%$, przy znacznym rozrzucie wyników od $-23,3$ do $-37,9\%$. W przypadku bornitu także drobnoproszone, rozproszone formy tego minerału mają niższe wartości $\delta^{34}\text{S}$ (średnia dla 5 próbek to $-37,9\%$) niż bornit żyłowy lub masywny (średnia dla 11 próbek wynosi $-29,5\%$). Wyraźne są różnice w składzie izotopowym siarki bornitu pobranego z południowej i północnej części złoża. Podobnie jak w przypadku opisanych wyżej siarczków, bornit z południowej części złoża ma lżejszy skład izotopowy. Jego średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ wynosi $-35,0\%$ (9 analiz). W części północnej złoża, dla której dysponujemy 7 analizami, średnia wartość to $-27,4\%$.

Pospolity w złożu chalkopiryt ma w porównaniu z chalkozynem i bornitem nieco cięższą izotopowo siarkę. Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ wynosi dla niego $-29,6\%$ (17 analiz), przy znacznym rozrzucie od $-24,8$ do $-35,0\%$. Dla chalkopiryty znajdują potwierdzenie wszystkie tendencje zauważone w przypadku chalkozynu. Drobnoproszony chalkopiryt ma izotopowo lżejszą siarkę (średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ to $-33,3\%$ dla 5 analiz) niż chalkopiryt masywny lub żyłowy (średnia $-27,0\%$ dla 12 analiz). Dla tego minerału wyraźne są także różnice w składzie izotopowym w zależności od miejsca pobrania próbek. Z południowej części złoża chalkopiryt ma średnią wartość $\delta^{34}\text{S}$ $-29,9\%$ (13 analiz), a z części północnej $-25,6\%$ (4 analizy).

W przypadku covellinu nie udało się wyseparować próbek reprezentujących drobnoproszone ziarna tego minerału. Dysponujemy tylko 6 analizami covellinu budującego żyłki lub jego masywne skupienia. Uzyskana dla nich śred-

nia wartość $\delta^{34}\text{S}$ wynosi $-27,9\%$, przy rozrzucie od $-23,9$ do $-31,0\%$. Także dla nich widać, że covellin z południowej części złoża jest izotopowo lżejszy (średnia dla 3 próbek wynosi $-31,4\%$) niż z części północnej, dla której uzyskano średnią wartość $-24,4\%$ (również dla 3 próbek). W epigenetycznych żyłkach chalkozynowo-covellinowych, znalezionych w wapieniu cechsztyńskim tuż ponad łupkiem miedzionośnym, zrastające ze sobą oba te minerały wykazują bardzo podobny skład izotopowy siarki.

Skład izotopowy siarki minerałów szeregu tennantyt–tetraedryt wyraźnie odbiega od składu siarczzków miedzi. Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ z wykonanych 7 analiz wynosi $-9,3\%$, przy rozrzucie od $-7,7$ do $-11,1\%$. Wszystkie analizowane próbki reprezentują żyłowe lub masywne skupienia. Nie

udało się wyseparować drobno rozproszonych form ich występowania. Skład izotopowy siarki tennantytu–tetraedrytu również odzwierciedla opisane wyżej regionalne zależności. Próbki pobrane z południowej części złoża są izotopowo lżejsze (średnia z 4 analiz to $-10,1\%$) niż z części północnej (średnia $-8,1\%$ z 3 analiz). Wyniki analiz izotopowych siarki badanych siarczzków miedzi w formie histogramów zestawiono na figurze 3 i w tabeli 1.

Galena ma w porównaniu z siarczками miedzi nieco cięższy skład izotopowy siarki (fig. 4). Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ obliczona z 15 analiz wynosi dla niej $-25,4\%$, przy rozrzucie wyników od $-23,3$ do $-29,8\%$. Analizy te reprezentują drobne żyłki lub gniazda zbudowane z galeny, czasem o automorficznych formach kryształów, występujące powyżej

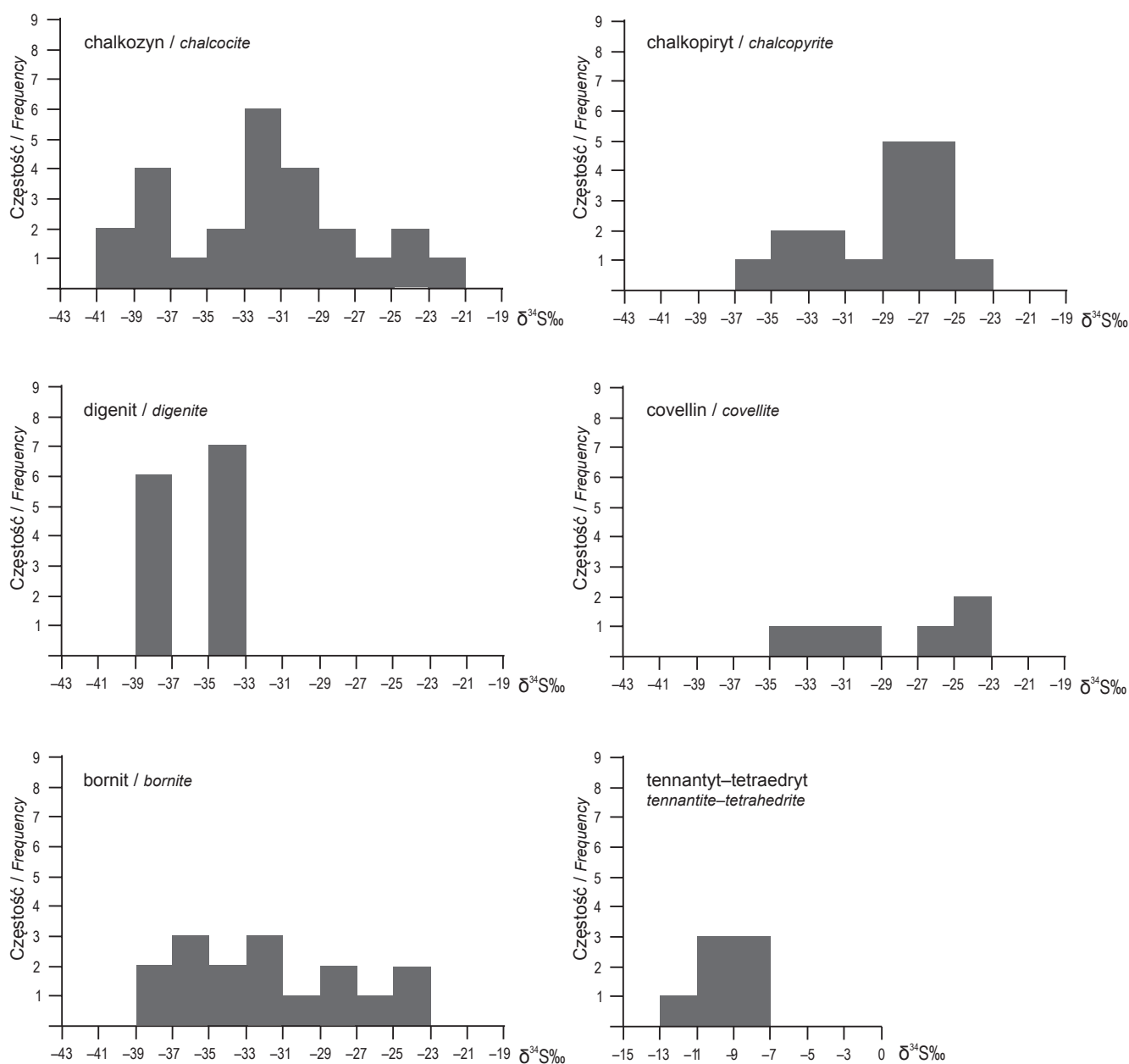


Fig. 3. Zmienność składu izotopowego siarki analizowanych siarczzków miedzi

Variability of sulphur isotopic composition of the copper sulphides

Tabela 1

Skład izotopowy minerałów siarczkowych z kopalni Lubin
Sulphur isotopic composition of sulphide minerals from the Lubin Mine

Lp.	Symbol próbki	Minerał	Forma występowania	Lokalizacja (część złoża)	Wartość $\delta^{34}\text{S}$ [‰]
1	LuCh-01	chalkozyn	rozproszony	S	-38,8
2	LuCh-02	chalkozyn	rozproszony	S	-38,8
3	LuCh-03	chalkozyn	rozproszony	S	-38,1
4	LuCh-04	chalkozyn	rozproszony	S	-37,7
5	LuCh-05	chalkozyn	rozproszony	S	-39,1
6	LuCh-06	chalkozyn	rozproszony	S	-39,9
7	LuCh-07	chalkozyn	rozproszony	S	-36,9
8	LuCh-08	chalkozyn	rozproszony	N	-31,2
9	LuCh-09	chalkozyn	rozproszony	N	-33,0
10	LuCh-10	chalkozyn	rozproszony	N	-30,9
11	LuCh-11	chalkozyn	rozproszony	N	-32,0
12	LuCh-12	chalkozyn	rozproszony	N	-33,1
13	LuCh-13	chalkozyn	żyłowy	N	-25,5
14	LuCh-14	chalkozyn	żyłowy	N	-23,2
15	LuCh-15	chalkozyn	żyłowy	N	-22,7
16	LuCh-16	chalkozyn	żyłowy	N	-30,0
17	LuCh-17	chalkozyn	żyłowy	N	-23,6
18	LuCh-18	chalkozyn	żyłowy	S	-31,1
19	LuCh-19	chalkozyn	żyłowy	S	-27,2
20	LuCh-20	chalkozyn	żyłowy	S	-29,9
21	LuCh-21	chalkozyn	żyłowy	S	-30,9
22	LuCh-22	chalkozyn	żyłowy	S	-32,6
23	LuCh-23	chalkozyn	żyłowy	S	-33,1
24	LuCh-24	chalkozyn	żyłowy	S	-31,8
25	LuCh-25	chalkozyn	żyłowy	S	-28,8
26	LuDg-01	digenit	żyłowy	N	-33,6
27	LuDg-02	digenit	żyłowy	N	-33,3
28	LuDg-03	digenit	rozproszony	N	-34,1
29	LuDg-04	digenit	rozproszony	N	-34,6
30	LuDg-05	digenit	rozproszony	N	-34,9
31	LuDg-06	digenit	rozproszony	N	-33,9
32	LuDg-07	digenit	rozproszony	N	-33,7
33	LuDg-08	digenit	rozproszony	S	-37,7
34	LuDg-09	digenit	rozproszony	S	-38,5
35	LuDg-10	digenit	rozproszony	S	-37,1
36	LuDg-11	digenit	rozproszony	S	-38,1
37	LuDg-12	digenit	rozproszony	S	-38,8
38	LuDg-13	digenit	rozproszony	S	-37,9
39	LuBor-01	bornit	rozproszony	S	-36,5
40	LuBor-02	bornit	rozproszony	S	-37,2
41	LuBor-03	bornit	rozproszony	S	-34,6
42	LuBor-04	bornit	rozproszony	S	-35,7
43	LuBor-05	bornit	rozproszony	S	-37,9
44	LuBor-06	bornit	żyłowy	N	-27,9
45	LuBor-07	bornit	żyłowy	N	-29,9
46	LuBor-08	bornit	żyłowy	N	-32,5
47	LuBor-09	bornit	żyłowy	N	-27,1
48	LuBor-10	bornit	żyłowy	N	-23,3
49	LuBor-11	bornit	żyłowy	N	-24,6
50	LuBor-12	bornit	żyłowy	N	-26,2
51	LuBor-13	bornit	żyłowy	S	-31,2
52	LuBor-14	bornit	żyłowy	S	-32,3
53	LuBor-15	bornit	żyłowy	S	-34,5
54	LuBor-16	bornit	żyłowy	S	-35,1
55	LuChlk-01	chalkopiryt	żyłowy	S	-28,2
56	LuChlk-02	chalkopiryt	żyłowy	S	-27,2
57	LuChlk-03	chalkopiryt	żyłowy	S	-28,5
58	LuChlk-04	chalkopiryt	żyłowy	S	-28,6
59	LuChlk-05	chalkopiryt	żyłowy	S	-26,4
60	LuChlk-06	chalkopiryt	żyłowy	S	-29,9
61	LuChlk-07	chalkopiryt	żyłowy	S	-28,0
62	LuChlk-08	chalkopiryt	żyłowy	S	-25,1
63	LuChlk-09	chalkopiryt	rozproszony	S	-32,1
64	LuChlk-10	chalkopiryt	rozproszony	S	-33,6
65	LuChlk-11	chalkopiryt	rozproszony	S	-34,1
66	LuChlk-12	chalkopiryt	rozproszony	S	-35,0
67	LuChlk-13	chalkopiryt	rozproszony	S	-31,9
68	LuChlk-14	chalkopiryt	żyłowy	N	-25,5
69	LuChlk-15	chalkopiryt	żyłowy	N	-26,1
70	LuChlk-16	chalkopiryt	żyłowy	N	-26,2
71	LuChlk-17	chalkopiryt	żyłowy	N	-24,8
72	LuKo-01	covellin	żyłowy	N	-24,1
73	LuKo-02	covellin	żyłowy	N	-25,1
74	LuKo-03	covellin	żyłowy	N	-23,9
75	LuKo-04	covellin	żyłowy	S	-33,2
76	LuKo-05	covellin	żyłowy	S	-30,0
77	LuKo-06	covellin	żyłowy	S	-31,0
78	LuTn-01	tennantyt	żyłowy	S	-9,5
79	LuTn-02	tennantyt	żyłowy	S	-9,8
80	LuTn-03	tennantyt	żyłowy	S	-11,1
81	LuTn-04	tennantyt	żyłowy	S	-10,2
82	LuTn-05	tennantyt	żyłowy	N	-7,7
83	LuTn-06	tennantyt	żyłowy	N	-7,7
84	LuTn-07	tennantyt	żyłowy	N	-8,9
85	LuGPb-01	galena	żyłowy	N	-23,7
86	LuGPb-02	galena	żyłowy	N	-23,7
87	LuGPb-03	galena	żyłowy	N	-25,1
88	LuGPb-04	galena	żyłowy	N	-24,7
89	LuGPb-05	galena	żyłowy	N	-24,0
90	LuGPb-06	galena	żyłowy	N	-23,9
91	LuGPb-07	galena	żyłowy	N	-23,2
92	LuGPb-08	galena	żyłowy	N	-23,4
93	LuGPb-09	galena	żyłowy	N	-24,0
94	LuGPb-10	galena	żyłowy	N	-24,1
95	LuGPb-11	galena	żyłowy	S	-27,6
96	LuGPb-12	galena	żyłowy	S	-28,1
97	LuGPb-13	galena	żyłowy	S	-28,6
98	LuGPb-14	galena	żyłowy	S	-26,6
99	LuGPb-15	galena	żyłowy	S	-29,8
100	LuSf-01	sfaleryt	żyłowy	S	-31,1
101	LuSf-02	sfaleryt	żyłowy	S	-30,1
102	LuSf-03	sfaleryt	żyłowy	S	-31,5
103	LuSf-04	sfaleryt	żyłowy	S	-30,0
104	LuSf-05	sfaleryt	żyłowy	S	-29,8
105	LuSf-06	sfaleryt	żyłowy	N	-23,8
106	LuSf-07	sfaleryt	żyłowy	N	-23,6
107	LuSf-08	sfaleryt	żyłowy	N	-23,6
108	LuSf-09	sfaleryt	żyłowy	N	-25,5
109	LuSf-10	sfaleryt	żyłowy	N	-25,2
110	LuSf-11	sfaleryt	żyłowy	N	-24,3
111	LuPr-01	piryt	rozproszony	S	-43,9
112	LuPr-02	piryt	rozproszony	S	-43,8
113	LuPr-03	piryt	rozproszony	S	-43,7
114	LuPr-04	piryt	rozproszony	S	-44,9
115	LuPr-05	piryt	żyłowy	S	-39,4
116	LuPr-06	piryt	żyłowy	S	-38,8
117	LuPr-07	piryt	żyłowy	S	-36,9
118	LuPr-08	piryt	rozproszony	N	-42,0
119	LuPr-09	piryt	rozproszony	N	-42,0
120	LuPr-10	piryt	rozproszony	N	-40,2
121	LuPr-11	piryt	rozproszony	N	-41,8
122	LuPr-12	piryt	kryształy	N	-27,7
123	LuPr-13	piryt	kryształy	N	-28,8
124	LuPr-14	piryt	kryształy	N	-30,1
125	LuPr-15	piryt	kryształy	N	-30,2
126	LuPr-16	piryt	żyłowy	N	-33,9
127	LuPr-17	piryt	żyłowy	N	-31,0
128	LuPr-18	piryt	rozproszony	N	-42,1

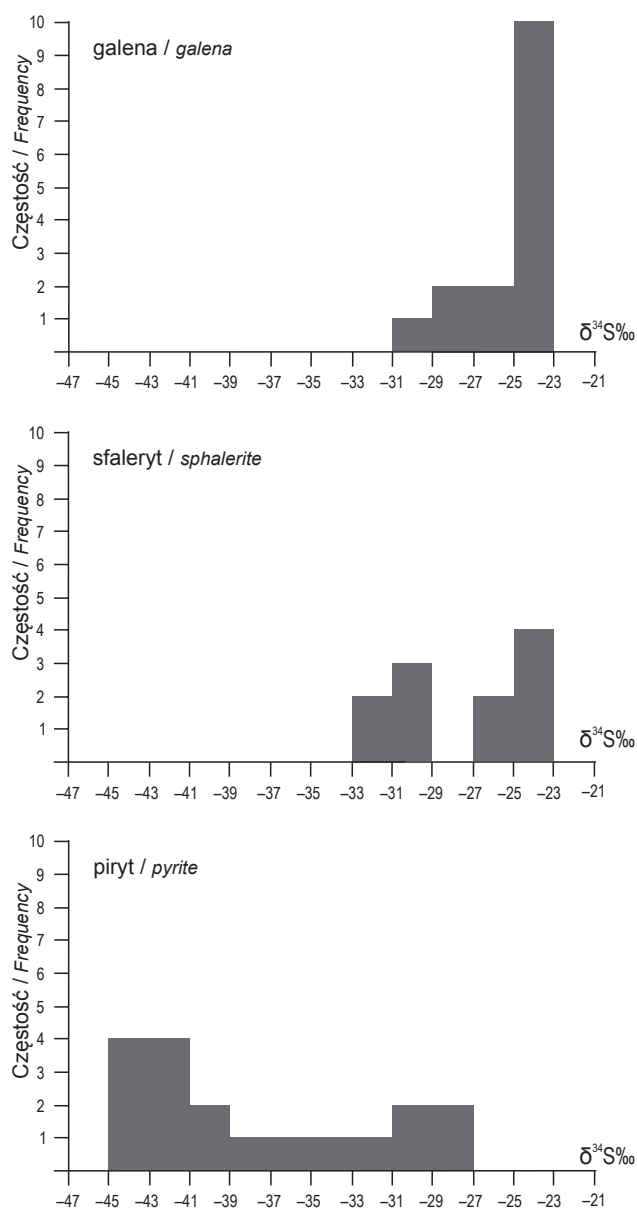
Fig. 4. Zmienność składu izotopowego siarki analizowanych siarczków innych metali

Variability of sulphur isotopic composition of the other sulphides

poziomu łupku miedzionośnego. Próbki galeny pobrane z południowej części złoża także są izotopowo lżejsze (średnia $-28,1\text{‰}$ z 5 analiz) od próbek z części północnej (średnia $-24,0\text{‰}$ z 10 analiz).

Sfaleryt, podobnie jak galenę, udało się wyseparować tylko ze skupień żyłkowych, w których często towarzyszył on galenie. Jego skład izotopowy siarki jest nieco lżejszy niż galeny. Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ uzyskana z 11 analiz wynosi $-27,1\text{‰}$ (rozrzut od $-23,6$ do $-31,5\text{‰}$). Również sfaleryt potwierdza wyraźny regionalny trend. Próbki pobrane w południowej części złoża są izotopowo lżejsze (średnia $-30,5\text{‰}$ z 5 analiz) niż z części północnej (średnia $-24,3\text{‰}$ z 6 analiz).

Najniższe wartości $\delta^{34}\text{S}$ w siarczkach złoża Lubin stwierdzono dla siarczków żelaza – pirytu i markasytu – które zostaną potraktowane łącznie. Wykonano dla nich 18 analiz, z których wyznaczono średnią wartość $\delta^{34}\text{S}$ na $-37,9\text{‰}$, przy rozrzucie od $-27,7$ do $-44,9\text{‰}$. Drobnie rozproszone ziarna pirytu występujące w słabo okruszczonym łupku miedzionośnym okazały się izotopowo najlżejsze (średnia z 9 analiz $-42,7\text{‰}$). Piryty wyseparowane z żyłek polimineralnych z poziomu wapienia cechsztyńskiego ma już nieco cięższą siarkę (średnia z 5 analiz to $-36,0\text{‰}$). Jeszcze wyższe wartości $\delta^{34}\text{S}$ stwierdzono dla szczotek drobnych kryształów występujących w kawernach i szczelinach skał powyżej horyzontu złoża (średnia $-29,2\text{‰}$ z 4 analiz). Analogicznie do pozostałych analizowanych siarczków próbki siarczku żelaza pochodzące z południowej części złoża okazały się izotopowo lżejsze od pobranych z części północnej. Średnie wartości $\delta^{34}\text{S}$ w pierwszej grupie wyliczono na $-41,6\text{‰}$ (7 analiz), a w części północnej na $-35,4\text{‰}$ (11 analiz). Te same zależności wykazują analizy w rozbiciu na wyróżniane formy wykształcenia pirytu.



SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI SIARCZANOWEJ

Wykonano 33 analizy izotopowe siarki w barycie występującym w złożu w formie żyłek lub gniazdowych skupień. Nie natrafiono na rozproszone formy występowania tego minerału. Jak należało oczekiwać, baryt ma cięższą izotopowo siarkę od wszystkich minerałów siarczkowych. Jego średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ wynosi $12,3\text{‰}$, przy dużym rozrzucie od $6,9$ do $15,7\text{‰}$. To zróżnicowanie składu istotnie zmniejsza się, jeśli podzieli się próbki barytu na pochodzące z żył barytowych okruszczonych różnymi siarczkami, które występują w formacji złożowej i z żył barytu płonnego, czasem spotykanego w obrębie złoża, ale zwykle występującego powyżej

złoża w poziomie wapienia cechsztyńskiego. Baryt okruszczony jest izotopowo wyraźnie lżejszy i jego średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ z 14 analiz została wyznaczona na $8,1\text{‰}$, przy rozrzucie wyników od $6,9$ do $10,5\text{‰}$. Baryt płonny ma średnią wartość $\delta^{34}\text{S}$ z 19 analiz $13,1\text{‰}$, przy rozrzucie od $8,8$ do $15,7\text{‰}$. Warto zaznaczyć, że baryt płonny pobrany z poziomu złożowego ma lżejszą izotopowo siarkę od płonnego barytu występującego powyżej złoża. Dla tego pierwszego średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ wynosi $11,9\text{‰}$ (12 analiz), a dla drugiego $14,7\text{‰}$ (7 analiz). Najniższe wartości reprezentowały próbki pochodzące z silnie okruszczanego łupku miedzio-

nośnego. Im wyżej od tego poziomu, tym baryt staje się izotopowo cięższy. Porównując skład próbek barytu pobranych w południowej i północnej części złoża, widzimy te same prawidłowości, jakie wykazywały analizy izotopowe S siarczków. Baryt w południowej części ma izotopowo wyraźnie lżejszą siarkę. Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ obliczona z analiz 20 próbek wynosi 8,0‰, a z części północnej 13,2‰ (13 analiz). Tendencja ta jest także widoczna, kiedy porównujemy skład izotopowy siarki barytu z okruszczowanymi i płonnymi żył z obu części złoża (fig. 5, tab. 2).

Gips i anhydryt (tutaj potraktowane łącznie) reprezentuje 19 analiz izotopowych. Wykonano je dla form żyłowych lub gniazdowych, drobnokrystalicznych. Rozproszonych form występowania gipsu nie udało się wyseparować. Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ dla tych minerałów wynosi 12,1‰, jest więc zbliżona do wartości wyliczonej dla barytu. Także analizy gipsu wykazują znaczny rozrzut wyników od 8,2 do 18,7‰, co wyraźnie różni je od typowego składu ewaporatów cechsztyńskich. Podobnie jak w przypadku barytu, gips z poziomu złożowego występujący w formie okruszczowanych żył jest izotopowo lżejszy, a jego średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ (6 analiz) wynosi 8,9‰. Gips nieokruszczowany, występujący zarówno w poziomie złożowym, jak i powyżej tego poziomu, jest izotopowo cięższy i mniej jednorodny. Obliczona z 13 analiz średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ wynosi dla niego 13,7‰. Jednak płonny gips z poziomu złożowego cechuje lżejszy skład izotopowy (średnia 11,3‰ z 5 analiz) niż gips zlokalizowany powyżej złoża (średnia 14,8‰ z 8 analiz). Najwyższe wartości $\delta^{34}\text{S}$ stwierdzono w próbkach gipsu pochodzącego z poziomu wapienia cechsztyńskiego powyżej złoża. Ich średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ wynosi 17,5‰ (5 analiz). Próbki pobrane dużo wyżej, z warstw sąsiadujących z anhydrytem cyklotemu Werra, miały już skład izotopowy zbliżony do cechsztyńskich ewaporatów (średnia z 3 analiz to 10,1‰). Nie zauważono istotniejszych różnic między próbkami gipsu pobranymi z południowej i północnej części złoża. Trudno rozstrzygnąć, czy wynika to z przyrodniczych zależności, czy z mało reprezentatywnego poboru próbek do analiz.

Znalezione w wyrobiskach kopalni chalkantyt i epsomit to niewątpliwie wtórne minerały wietrzeniowe, utworzone w efekcie utleniania siarczków. Chalkantyt jest bezpośred-

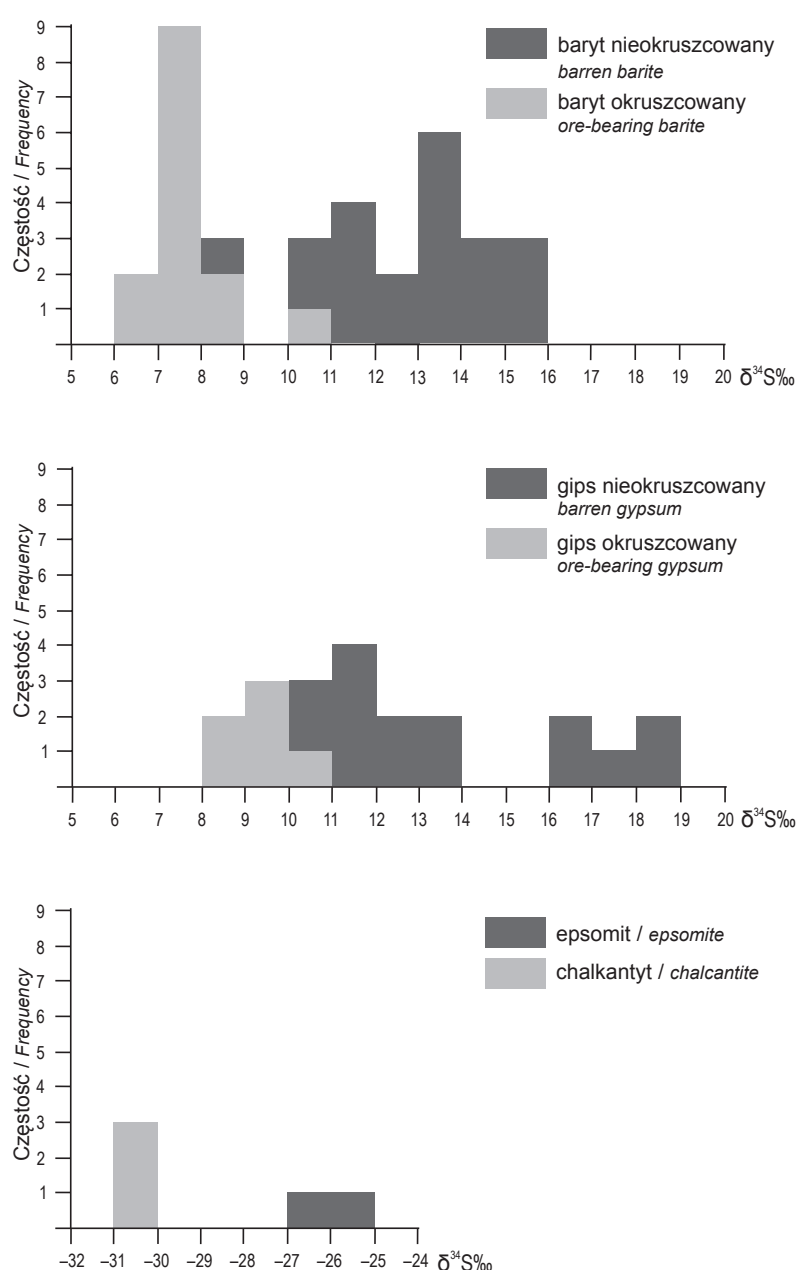


Fig. 5. Zmienność składu izotopowego siarki siarczanów z kopalni Lubin

Variability of sulphur isotopic composition of sulphates from the Lubin Mine

nim produktem utleniania siarczków miedzi, zwłaszcza chalkozynu, za czym przemawia także jego bardzo lekki skład izotopowy. Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ z 3 analiz tego minerału to -30,3‰. Epsomit jest także minerałem wietrzeniowym, utworzonym przez oddziaływanie kwaśnych produktów utleniania siarczków na minerały płonne złoża, zwłaszcza dolomit. Ma on również bardzo lekki skład izotopowy, średnio -25,9‰ (fig. 5).

Tabela 2

Skład izotopowy minerałów siarczanowych z kopalni Lubin
Sulphur isotopic composition of sulphate minerals from the Lubin Mine

Lp.	Symbol próbki	Minerał	Parageneza	Lokalizacja (część złoża)	Wartość $\delta^{34}\text{S}$ [‰]
1	LuBr-01	baryt	okruszczowany	S	7,1
2	LuBr-02	baryt	okruszczowany	S	6,9
3	LuBr-03	baryt	okruszczowany	S	7,0
4	LuBr-04	baryt	okruszczowany	S	7,3
5	LuBr-05	baryt	okruszczowany	S	7,5
6	LuBr-06	baryt	okruszczowany	S	7,4
7	LuBr-07	baryt	okruszczowany	S	7,3
8	LuBr-08	baryt	okruszczowany	S	8,2
9	LuBr-09	baryt	okruszczowany	S	7,5
10	LuBr-10	baryt	okruszczowany	S	7,6
11	LuBr-11	baryt	okruszczowany	S	7,4
12	LuBr-12	baryt	okruszczowany	N	11,1
13	LuBr-13	baryt	okruszczowany	N	10,5
14	LuBr-14	baryt	okruszczowany	N	10,1
15	LuBr-15	baryt	płatny	S	11,5
16	LuBr-16	baryt	płatny	S	10,2
17	LuBr-17	baryt	płatny	N	15,7
18	LuBr-18	baryt	płatny	N	14,5
19	LuBr-19	baryt	płatny	N	13,7
20	LuBr-20	baryt	płatny	S	13,6
21	LuBr-21	baryt	płatny	N	13,6
22	LuBr-22	baryt	płatny	S	14,2
23	LuBr-23	baryt	płatny	S	13,3
24	LuBr-24	baryt	płatny	N	12,6
25	LuBr-25	baryt	płatny	S	12,6
26	LuBr-26	baryt	płatny	S	13,9
27	LuBr-27	baryt	płatny	N	15,2
28	LuBr-28	baryt	płatny	N	13,2
29	LuBr-29	baryt	płatny	N	11,2
30	LuBr-30	baryt	płatny	S	8,8
31	LuBr-31	baryt	płatny	S	11,5
32	LuBr-32	baryt	płatny	N	15,0
33	LuBr-33	baryt	płatny	N	14,7
34	LuG-01	gips	okruszczowany	S	8,9
35	LuG-02	gips	okruszczowany	S	9,2
36	LuG-03	gips	okruszczowany	S	9,1
37	LuG-04	gips	okruszczowany	N	9,2
38	LuG-05	gips	okruszczowany	N	8,2
39	LuG-06	gips	okruszczowany	S	8,6
40	LuG-07	gips	płatny	S	11,7
41	LuG-08	gips	płatny	N	12,3
42	LuG-09	gips	płatny	N	17,8
43	LuG-10	gips	płatny	N	18,6
44	LuG-11	gips	płatny	N	18,7
45	LuG-12	gips	płatny	S	16,3
46	LuG-13	gips	płatny	S	16,3
47	LuG-14	gips	płatny	S	11,5
48	LuG-15	gips	płatny	N	11,3
49	LuG-16	gips	płatny	N	11,1
50	LuG-17	gips	płatny	N	10,5
51	LuG-18	gips	płatny	N	9,8
52	LuG-19	gips	płatny	N	10,1
53	LuChCu-01	chalkantyt		N	-30,1
54	LuChCu-02	chalkantyt		N	-30,4
55	LuChCu-03	chalkantyt		N	-30,5
56	LuEps-01	epsomit		N	-25,4
57	LuEps-02	epsomit		N	-26,5

PODSUMOWANIE

Obszerny zbiór analiz izotopowych siarki wykonanych dla próbek siarczków i siarczanów pobranych z partii złoża eksploatowanego w kopalni Lubin pozwala na uchwycenie szeregu prawidłowości, z których część była już wcześniej zauważona (Sawłowicz, 1989; Jowett i in., 1991a, b; Krouse i in., 2006). Zwraca uwagę znaczny rozrzut wyników analiz izotopowych siarki większości analizowanych siarczków i siarczanów, co musi mieć swoje implikacje genetyczne. Zmienność składu obserwuje się nawet w małej skali, na przestrzeni zaledwie kilku milimetrów (Krouse i in., 2006). Pokazuje to, że wnioski genetyczne oparte na składzie izo-

powym powinny bazować na dużych, statystycznie istotnych populacjach analizowanych próbek. Tym niemniej, widać zaznaczające się konsekwentnie różnice w stosunkach izotopowych siarki między minerałami. Najlżejszą izotopowo siarkę ma piryt i markasyt ze średnią wartością $\delta^{34}\text{S}$ -37,9%. Proste siarczki miedzi (chalkozyn, digenit,) cechują także niskie wartości $\delta^{34}\text{S}$, średnio ok. -32%. Podobne wartości charakteryzują także bornit, dla którego stwierdzono średnią wartość -31,7%. Siarczki miedzi o niższym stosunku Cu:S okazują się izotopowo nieco cięższe ze średnimi wartościami $\delta^{34}\text{S}$ -29,6% dla chalkopiryty i -27,9% dla co-

vellinu. Również galena i sfaleryt mają nieco wyższe średnie wartości $\delta^{34}\text{S}$: $-27,1\%$ dla ZnS i $-25,4\%$ dla PbS. Najcięższe izotopowo, z wartościami $\delta^{34}\text{S}$ średnio $-9,3\%$, okazały się siarkosole szeregu tennantyt–tetraedryt.

Dla wszystkich minerałów kruszcowych, o ile udało się wyseparować odpowiedni materiał do analiz, stwierdzono zależność składu izotopowego od wykształcenia minerału. Drobnokrystaliczne formy rozproszonych siarczków są izotopowo lżejsze od ich skupień żyłkowych lub masywnych, reprezentujących zapewne młodsze generacje lub produkty późniejszej mobilizacji (Jowett, 1987). Daje się także zauważyć zależność stosunków izotopowych siarki od lokalizacji kruszców w złożu. Próbkę wszystkich siarczków pochodzące z południowej części złoża są izotopowo lżejsze od pobranych w części północnej. Nieco mniej wyraźna jest zależność od położenia w profilu pionowym złoża, tym niemniej najbardziej wzbogacone w lżejszy izotop siarki są siarczki zlokalizowane w warstwie łupku miedzionośnego. Powyżej łupku okazują się one zwykle nieco cięższe, choć poniżej łupku tendencja ta nie zawsze jest dobrze widoczna.

Przydatne w rozważaniach genezy złoża, choć dotychczas praktycznie niewykorzystane, są analizy stosunków izotopowych siarki w minerałach siarczanowych towarzyszących siarczkom. Najważniejszym siarczanem jest tutaj

baryt, którego skład izotopowy może dostarczyć wskazówek do określenia potencjału redox roztworów minerałotwórczych. Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ wynosi dla niego $12,3\%$. Wyraźnie lżejszy izotopowo jest baryt z okruszczonych skupień żyłowych lub gniazdowych ($8,1\%$) od barytu tworzącego żyły płonne, występujące zwykle powyżej strefy okruszczowanej ($13,1\%$). Skład izotopowy barytu również odzwierciedla trendy regionalne. Próbkę pochodzące z południowej części złoża, tak jak siarczki, są izotopowo lżejsze niż z części północnej. Zbliżony do barytu skład izotopowy siarki reprezentuje także występujący w złożu gips i anhydryt, których średni skład określono na $12,1\%$. Podobnie siarczan wapnia z paragenez kruszcowych jest izotopowo lżejszy niż ze skupień płonnych. Najcięższy skład ma siarczan wapnia występujący powyżej złoża (średnio $17,5\%$), co wyraźnie kontrastuje ze składem zlokalizowanych jeszcze wyżej cechsztyńskich ewaporatów o typowych wartościach $\delta^{34}\text{S}$ ok. 10% . W wyrobiskach kopalni znaleziono także niewielkie ilości siarczanów wietrzeniowych – chalkantytu i epsomitu, o bardzo lekkim składzie izotopowym siarki.

Podziękowania. Autorzy wyrażają wdzięczność Panu mgr. Mirosławowi Wójcikowi, geologowi kopalni Lubin za nieocenioną pomoc przy poborze próbek do badań izotopowych.

LITERATURA

- DING T., VALKIERS S., KIPPHARDT H., QUÉTEL C., DE BIÉVRE P., TAYLOR P.D.P., GONFIANTINI R., 2001 — Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **65**, 15: 2433–2437.
- HAŁAS S., WOŁĄCEWICZ W., 1981 — Direct extraction of sulfur dioxide from sulfates for isotopic analysis, *Anal. Chem.*, **53**: 686–689.
- HARAŃCZYK C., 1990 — A sulfur isotope study of copper minerals hosted in Kupferschiefer and sandstone ores (Fore-Sudetic Monocline, Poland). *W: Course-Book of Isotope Geology* (red. M.O. Jędrysek), Wrocław University, 99–108.
- JOWETT E.C., 1986 — Genesis of Kupferschiefer Cu–Ag deposits by convective flow of Rotliegendes brines during Triassic rifting. *Econ. Geol.*, **81**: 1823–1837.
- JOWETT E.C., 1987 — Formation of sulphide–calcite veinlets in the Kupferschiefer Cu–Ag deposits in Poland by natural hydrofracturing during basin subsidence. *J. Geol.*, **95**: 513–526.
- JOWETT E.C., RYE R.O., OSZCZEPALSKI S., 1991a — Isotopic evidence for the addition of sulphur during formation of the Kupferschiefer ore deposits in Poland. *Zbl. Geol. Paläont.*, **1/4**: 1001–1015.
- JOWETT E.C., ROTH T., RYDZEWSKI A., OSZCZEPALSKI S., 1991b — ‘Background’ $\delta^{34}\text{S}$ values of Kupferschiefer sulphides in Poland: pyrite–marcasite nodules. *Mineral. Deposita*, **26**: 89–98.
- KROUSE H.R., PARAFINIUK J., NOWAK J., HAŁAS S., 2006 — Millimeter scale variation in the isotopic composition of vein sulphide minerals in the Kupferschiefer deposits, Lubin area, SW Poland. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **42**, 4: 327–333.
- KUCHA H., PAWLIKOWSKI M., 1986 — Two-brine model of the genesis of strata-bound Zechstein deposits (Kupferschiefer type), Poland. *Mineral. Deposita*, **21**: 70–80.
- MAROWSKY G., 1969 — Schwefel- Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen am Kupferschiefer als Beitrag zur genetischen Deutung. *Centr. Mineral. Petrol.*, **22**: 290–334.
- MAYER W., PIETRZYŃSKI A., 1985 — Ore minerals from Lower Zechstein sediments at Rudna mine, Fore-Sudetic monocline, SW Poland. *Pr. Miner.*, **75**: 1–80.
- MICHALIK M., SAWŁOWICZ Z., 2001 — Multi-stage and long-term origin of the Kupferschiefer copper deposits in Poland. *W: Mineral deposits at the beginning of the 21st century* (red. A. Piętrzyński). Balkema, 235–238.
- OSZCZEPALSKI S., 1994 — Oxidative alteration of the Kupferschiefer in Poland: oxide-sulfide parageneses and implications for ore-forming models. *Geol. Quart.*, **38**: 651–672.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A., 1987 — Paleogeography and sedimentary model of the Kupferschiefer in Poland. *Lecture Notes in Earth Sciences*, **10**: 189–205.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A., 1991 — The Kupferschiefer mineralization in Poland. *Zbl. Geol. Paläont.*, **1/4**: 975–999.
- OSZCZEPALSKI S., NOWAK G.J., BECHTEL A., ŻAK K., 2002 — Evidence of oxidation of the Kupferschiefer in the Lubin–Sieroszowice deposit, Poland: implication for Cu–Ag and Au–Pt–Pd mineralisation. *Geol. Quart.*, **46**: 1–23.
- PIECZONKA J., 2011 — Prawidłowości w rozmieszczeniu minerałów kruszcowych w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. Wydaw. AGH, Kraków.

- PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., MUCHA J., GLUSZEK A., KOTARBA M., WIĘCŁAW D., 2008 — The red-bed-type precious metal deposit in the Sieroszowice–Polkowice copper mining district, SW Poland. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, **78**, 3: 151–280.
- PIESTRZYŃSKI A., 2007 — Okruszcowanie. *W*: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. Wyd. II. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin: 200–237.
- PÜTTMANN W., GOSSEL W., 1990 — The Permian Kupferschiefer of southwest Poland: a geochemical trap for migrating metal-bearing solution. *Appl. Geochem.*, **5**: 277–285.
- ROBINSON B., KUSAKABE M., 1975 — Quantitative preparation of sulfur dioxide, for $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ analysis, from sulphides by combustion with cuprous oxide. *Anal. Chem.*, **47**: 1179–1181.
- SAWŁOWICZ Z., 1989 — On the origin of copper mineralization in the Kupferschiefer: a sulphur isotope study. *Terra Nova*, **1**: 339–343.
- SAWŁOWICZ Z., KOSACZ R., 1995 — On the origin of high-grade copper ores in the Weissliegende elevations from the Polish Kupferschiefer deposits. *W*: Mineral Deposits: From their Origin to their Environmental Impacts (red. J. Pašava i in.): 977–980, Balkema, Rotterdam.
- SAWŁOWICZ Z., WEDEPOHL K.H., 1992 — The rhythmic sulphide bands from the Permian sandstones (Weissliegende) from the Fore-Sudetic copper deposits (Poland – an isotopic and microprobe study. *Mineral. Deposita*, **27**: 242–248.
- WODZICKI A., PIESTRZYŃSKI A., 1994 — An ore genetic model for the Lubin–Sieroszowice mining district, Poland. *Mineral. Deposita*, **29**: 30–43.

SUMMARY

A set of about 130 sulphur isotopic analyses of sulphide, and 50 analyses of sulphate samples collected in the Lubin Mine shows certain patterns; some of which have already been noted (Sawłowicz, 1989; Jowett *et al.*, 1991a, b; Krouse *et al.*, 2006). There is a notable variability of results for sulphur isotopic analyses for the majority of the sulphides and sulphates, which must have its genetic implications. The variability of isotopic composition is observable even on a small scale, over distances of a few millimetres (Krouse *et al.*, 2006), which indicates that genetic conclusions drawn from isotopic composition should be based on large, statistically significant samples. Nevertheless, there are visible consistent differences in the sulphur isotopic ratios among the minerals. Isotopically lightest sulphur is in pyrite and marcasite with the average value of $\delta^{34}\text{S}$ –37.9‰. Simple copper sulphides (chalcocite and digenite) are also characterized by low values of $\delta^{34}\text{S}$, about –32‰ on average. Similar values are typical also for bornite, with the average values of –31.7‰. Copper sulphides with a lower Cu:S ratio are slightly isotopically heavier, with the average values of $\delta^{34}\text{S}$ –29.6‰ for chalcopyrite and –27.9‰ for covellite. Galena and sphalerite also have slightly higher average $\delta^{34}\text{S}$ values: –27.1‰ for ZnS and –25.4‰ for PbS. Sulphosalts of the tennantite–tetrahedrite series proved to be the heaviest isotopically, with the average values of $\delta^{34}\text{S}$ –9.3‰.

All ore minerals show noted a relationship between isotopic composition and the form of occurrence. Fine-crystalline dispersed sulphide grains are isotopically lighter than their veinlets or massive forms, undoubtedly representing younger generations or products of their later mobilization (Jowett, 1987). A dependence of the sulphur isotopic ratio on the position of ore minerals in the deposit was also observed.

Samples of all sulphides collected in the southern part of the deposit are isotopically lighter than those collected in the northern part. Less clear is the relation to the position in the vertical profile of the deposit, although the sulphides from the Kupferschiefer horizon are typically the richest in the lighter isotope of sulphur. Above that horizon, the sulphides are generally slightly heavier, although the trend is not always well visible in the deposit below the black shale.

Analyses of the sulphur isotopic ratio in sulphate minerals accompanying sulphides are useful in determining the origin of the ore, although this tool has been barely used so far. The most important sulphate here is barite, whose isotopic composition can help determine of the redox potential of mineral-forming fluids. The average value of $\delta^{34}\text{S}$ for barite is 12.3‰. Barite from ore-barite veinlets (8.1‰) is notably isotopically lighter than barite forming barren veinlets or nests, occurring typically above the deposit (13.1‰). Isotopic composition of barite reflects also regional trends. Similarly, samples collected in the southern part of the deposit are isotopically lighter than those from the northern part. The isotopic composition of sulphur in gypsum and anhydrite from the deposit is similar to that in barite, with the average value of 12.1‰. Similarly, calcium sulphates from ore parageneses are isotopically lighter than comparable ones from barren accumulations. The minerals occurring above the deposit have the heaviest composition (17.5‰ on average), which visibly contrasts with the composition of Zechstein evaporates occurring upper in the section, for which the average value of $\delta^{34}\text{S}$ is about 10‰. In the mine workings there have also been found small amounts of weathering sulphates – chalcantite and epsomite, with a very light isotopic sulphur composition.