

## Skład izotopowy siarki i tlenu siarczanów wód z utworów mezozoiku

Irena Pluta\*, Stanisław Hałas\*\*

**Sulphur and oxygen isotopic composition in sulphates from Mesozoic formations.** Prz. Geol., 50: 634–638.

*Summary.* Sulphur and oxygen isotope compositions in sulphates from Mesozoic evaporitic formations in Poland and Germany are similar. The same processes, especially bacterial reduction, took place in both areas. Therefore, the values of  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  from marine sulphates in Germany can be used to interpret the sulphates in Poland.  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  about +14‰ in sulphate ions from the Triassic aquifers are probably determined by marine sulphate minerals of the same age. Bacterial reduction process occurred in waters from the Jurassic and Cretaceous formations increasing.  $\delta^{34}\text{S}$  in sulphates up to +45‰ and  $\delta^{18}\text{O}$  up to +19‰. Waters of the Jurassic and Cretaceous aquifers had contact with bacteria. The plot of  $\delta^{34}\text{S}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  have characteristic slopes from 2.0 to 2.5. Sulphates and bacteria in these waters can originate from the Tertiary formations. The hypothesis that reduced sulphates originated from evaporates of the Jurassic and Cretaceous formations in which the isotopic exchange between oxygen in sulphates and water occurred, can not be excluded.

**Key words:** isotopic composition, mineral waters, sulphates, bacterial reduction

Metody izotopowe są często wykorzystywanym narzędziem badawczym. Istotne ich znaczenie wynika z faktu, że izotopy należą do najbardziej zachowawczych znaczników spotykanych w przyrodzie. Wśród metod izotopowych szczególnie jest użyteczna metoda analizy składu izotopowego siarki ( $\delta^{34}\text{S}$ ) i tlenu ( $\delta^{18}\text{O}$ ) w siarczanach. Badania takie prowadzone od blisko pięćdziesięciu lat umożliwiły określenie składu izotopowego siarczanów znajdujących się w różnych utworach kuli ziemskiej, a następnie w związku z zauważonymi korelacjami interpretacji ich pochodzenia.

Siarczany ewaporatów (gipsy, anhydryty) zostały rozpoznane i przeanalizowane w utworach wszystkich okresów geologicznych. Okazało się, że wartość  $\delta^{34}\text{S}$  siarczanów jest charakterystyczna dla danego okresu geologicznego. Dlatego  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  znalazły zastosowanie do określania przynależności wiekowej skał, a także pochodzenia jonu siarczanowego w wodach podziemnych.

Na obszarze Polski dotychczas nie stwierdzono ewaporatów solnych ani minerałów siarczanowych w utworach wszystkich okresów geologicznych. Soli, anhydrytów czy gipsów nie wykryto w karbonie, w jurze dolnej i środkowej oraz w kredzie. Brak ich stanowi poważną trudność w interpretacji pochodzenia jonów siarczanowych w wodach, znajdujących się w utworach mezozoiku, gdyż mogą one pochodzić z infiltracji czy ascencji; z utworów innych okresów geologicznych.

W artykule przedstawiono wyniki wszystkich dotychczasowych badań składu izotopowego siarki i tlenu siarczanów występujących w wodach źródeł mineralnych antyklinorium środkowopolskiego, pochodzących z utworów od triasu do kredy. Wartości te porównano z  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  w siarczanach solanek z tych samych utworów w Niemczech. Przedstawienie zmian składu izotopowego siarczanów ma na celu ułatwienie interpretacji ich pochodzenia w wodach z utworów mezozoiku.

### Metodyka badań składu izotopowego $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ siarczanów

Metoda badań składu izotopowego siarki i tlenu siarczanów opracowana w latach pięćdziesiątych ulegała

modyfikacjom. Polegały one głównie na uproszczeniu procedury przygotowywania próbek do badań spektrometrycznych. Zmiany te jednak nie wpłynęły na wyniki badań izotopowych. Dlatego wyniki analiz, które były wykonywane w różnych laboratoriach i w różnym czasie można porównywać. Potwierdzeniem tego wniosku jest fakt, że wyniki analiz składu izotopowego siarczanów niektórych solanek wykonanych po kilkunastu latach mieszczą się w granicach błędów pomiarowych metody.

Analizę stosunków izotopowych siarki i tlenu siarczanów przeprowadza się za pomocą spektrometrów mas z dokładnością 0,1‰. Wynikiem pomiaru są wartości  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  czyli względne odchylenie stosunku izotopowego próbki od stosunku izotopowego wzorca. Wzorcem izotopowym siarki jest siarka meteorytowa, tlenu zaś woda oceaniczna. Ponieważ składy izotopowe meteorytów i wody oceanicznej wykazują niewielkie wahania za wzorce międzynarodowe przyjęto siarkę siarczkową meteorytu z Canyon Diablo (wzorec CDT) oraz sztucznie spreparowaną „średnią wodę oceaniczną” (wzorec SMOW). Przygotowanie próbki do badań spektrometrycznych polega na wytrąceniu siarczanu w postaci siarczanu barowego, z którego ekstrahuje się ilościowo siarkę w postaci  $\text{SO}_2$ , tlen zaś w postaci  $\text{CO}_2$ .

### Skład izotopowy siarki i tlenu w siarczanach ewaporatów i minerałów siarczanowych na świecie

Skład izotopowy siarki w skorupie ziemskiej był początkowo identyczny, jak skład izotopowy siarki meteorytowej. Zmiana składu izotopowego siarki nastąpiła wraz z pojawieniem się życia. Jednymi z najstarszych organizmów powstałych na Ziemi były bakterie redukujące siarczany. Spowodowały one wyróżnienie izotopowe pomiędzy różnymi związkami siarki. Pomimo wielu zmian okazało się, że siarczany różnowiekowych wód oceanicznych charakteryzują się wysoką jednorodnością składu izotopowego siarki. Pierwsi zwrócili na to uwagę Holser i Kaplan (1966) i przedstawili krzywą zmian składu izotopowego w ewaporatach różnych okresów geologicznych (ryc. 1). Podobne wartości otrzymał również później Claypool i in. (1980), opierając się na kolejnych badaniach ewaporatów pochodzących z całego świata (ryc. 1). Ogólnie stwierdzono, że po okresie większych wartości  $\delta^{34}\text{S}$  do ok. +30‰, od prekambriu nastąpił spadek w wartości ciężkiego izotopu siarki w siarczanach do ok. +10‰ w okresie permu. Wyraźne wzbogacenie w cięższy izotop

\*Główny Instytut Górnictwa, Pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice, skr. pocz. 3672; snxip@gig.katowice.pl

\*\*Instytut Fizyki, Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

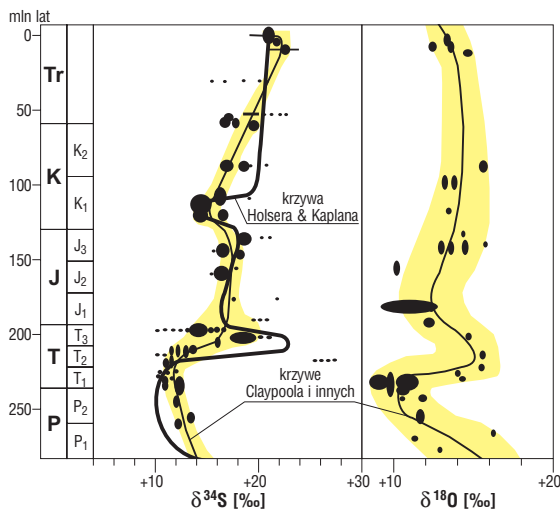
siarki, ponad +20‰ dla  $\delta^{34}\text{S}$ , obserwuje się dopiero później w siarczanach trzeciorzędu. W skałach osadowych mezozoiku, od triasu do kredy, siarczany mają skład  $\delta^{34}\text{S}$  mieszczący się pomiędzy wartościami spotkanymi w ewaporatach permu a trzeciorzędu. Potwierdzają to ostatnie oznaczenia składów izotopowych siarki i tlenu siarczanów górnej kredy w Macedonii (Jancev i in., 1999).

Oprócz opisanych wyżej wiekowych zmian składu izotopowego siarczanów zarejestrowano w triasie ewaporaty anomalnie wzbogacone w ciężki izotop siarki. Już Holser i Kaplan (1966) stwierdzili w nich  $\delta^{34}\text{S}$  około +23‰. W tym samym czasie Nielsen (1965) w dolnym triasie (ret) w Niemczech wykrył siarczany o większej zawartości ciężkiego izotopu siarki  $^{34}\text{S}$  ( $\delta^{34}\text{S}$  ok. +26‰). Badania utworów jury (dogger, malm) wykonane przez Mullera i innych (1966) wykazały, że  $\delta^{34}\text{S}$  w niektórych gipsach i anhydrytach mogą osiągać wartości dochodzące do +21,4‰. Podobne większe wartości  $\delta^{34}\text{S}$  sięgające do około +28‰

stwierdził później Pilot i in. (1972) w ewaporatach dolnego triasu w Niemczech oraz Klaus i Pak (1974) w Austrii. Wyniki te zostały przedstawione na krzywej wiekowych zmian składu izotopowego siarki w siarczanach przez Claypoola i innych (1980) jako anomalie (ryc. 1).

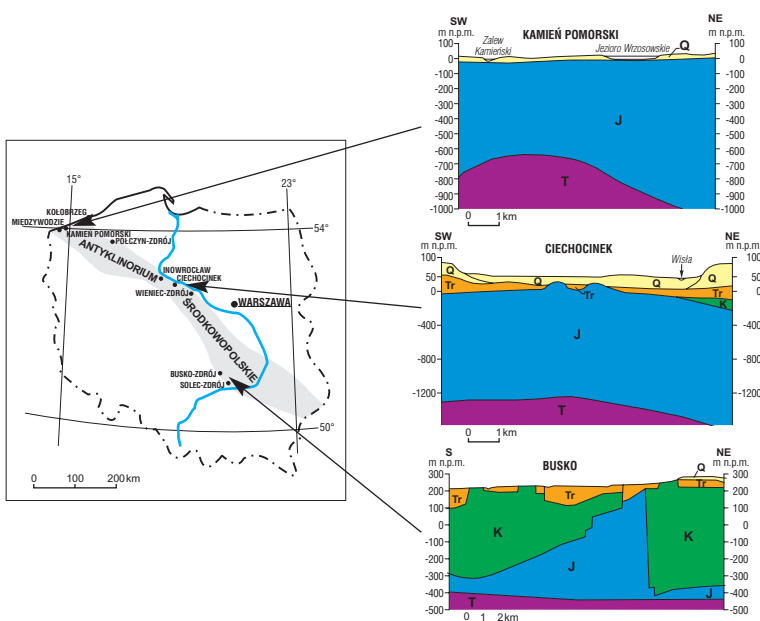
#### Skład izotopowy siarki i tlenu w siarczanach z ewaporatów i minerałów siarczanowych w Polsce

Na obszarze Polski stwierdzono ewaporaty permskie (sole cechsztynu Niżu Polskiego) i trzeciorzędu (sole miocenu zapadliska przedkarpackiego) oraz minerały siarczanowe: gipsy i anhydryty w środkowym dewonie (Lubelszczyzna) oraz w górnej jurze (Niż Polski). Wyniki badań składu izotopowego siarczanów tych różnowiekowych minerałów siarczanowych podsumował i opisał Czermiński (1976).  $\delta^{34}\text{S}$  siarczanów z utworów dewonu, permu, górnej jury i trzeciorzędu, na obszarze Polski, mieszczą się w przedziałach ich wartości scharakteryzowanych dla danego wieku na świecie (ryc. 1). Późniejsze badania izotopowe siarczanów z ewaporatów permskich i trzeciorzędu potwierdzają te wartości. Siarczany soli permskiej z Kłodawy mają siarczany o  $\delta^{34}\text{S}$ =+9,98‰ i  $\delta^{18}\text{O}$ =+13,83‰ (Pluta & Hałas, 1996). W anhydrytach z ewaporatów cechsztyńskich  $\delta^{34}\text{S}$  wynosi od +12,05‰ do +13,23‰, a  $\delta^{18}\text{O}$  pomiędzy +10,71‰ a 11,37‰ (Kovalevych & in., 2000). Większe wartości  $\delta^{34}\text{S}$  stwierdzono w ewaporatach oraz minerałach siarczanowych trzeciorzędu. W gipsach i anhydrytach serii solonośnej Wieliczki i Bochni w zapadlisku przedkarpackim  $\delta^{34}\text{S}$  zawiera się w przedziale od +20,7‰ do +24,0‰, a  $\delta^{18}\text{O}$  od +11,7‰ do +13,2‰ (Bukowski & Szaran, 1997). W gipsach badenu (środkowy miocen) południowej Polski  $\delta^{34}\text{S}$  zawiera się pomiędzy +21,50‰ a +23,52‰, natomiast skład izotopowy tlenu jest w zakresie od +11,27‰ do +13,12‰ (Kasprzyk, 1971). W gipsach Poniżnia zaobserwowano również lokalną anomalię izotopową charakteryzującą się wartościami  $\delta^{34}\text{S}$  dochodzącymi do +25,6‰, a  $\delta^{18}\text{O}$  do ok. +17,8‰ (Hałas & in., 1996). Przeważnie w Polsce w ewaporatach permu występują siarczany o średnim składzie izotopowym  $\delta^{34}\text{S}$  około +11,6‰ i  $\delta^{18}\text{O}$  około +12,3‰, a w utworach trzeciorzędu  $\delta^{34}\text{S}$  siarczanów wynosi około +22,4‰ i  $\delta^{18}\text{O}$  około +12,2‰, natomiast w górnej jurze siarczany charakteryzuje  $\delta^{34}\text{S}$ =+14,8‰ (Czermiński, 1976). Z powyższego opisu wynika, że na obszarze Polski nie stwierdzono ewaporatów w jurze dolnej i środkowej, a więc ich składy izotopowe nie są znane.



Ryc. 1. Krzywe wiekowe zmian  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanów ewaporatów wg linii Holsera & Kaplana (1966) oraz danych Claypoola i in. (1980)

Fig. 1.  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  isotope curves of marine sulphates according to Holser & Kaplan (1966) and Claypoola et al. (1980)



Ryc. 2. Lokalizacja miejsc badań i uproszczone przekroje geologiczne; Q — czwartorzęd, Tr — trzeciorzęd, K — kreda, J — jura, T — trias

Fig. 2. Location of study points and the simplified geological cross-section; Q — Quaternary, Tr — Tertiary, K — Cretaceous, J — Jurassic, T — Triassic

### Zarys budowy geologicznej utworów mezozoiku antyklinorium środkowopolskiego

Antyklinorium środkowopolskie rozciąga się od północnego zachodu do południowego wschodu Polski (ryc. 2). W trzech jego rejonach: na północy (Międzywodzie, Kamień Pomorski, Kołobrzeg, Połczyn), w centrum (Ciechocinek) i na południowym obrzeżeniu (Busko Zdrój, Solec) występują źródła mineralne.

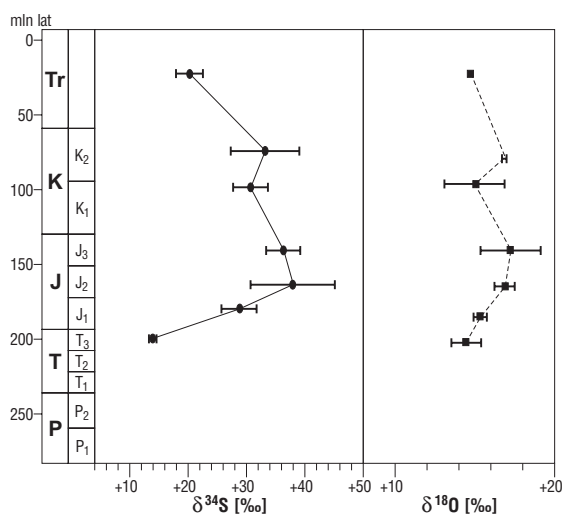
Międzywodzie, Kamień Pomorski, Kołobrzeg i Połczyn leżą w rejonie antyklinorium pomorskiego. Profil litologiczny tego rejonu został rozpoznany między innymi w Kamieniu Pomorskim (ryc. 2). Utwory górnego triasu (kajpru) stwierdzono w tym rejonie na głębokości poniżej 700 m. Na osadach tych zalegają utwory dolnej jury (liasu). Strop tych osadów zalega na głęb. od ok. 25 m w Międzywodziu i Kamieniu Pomorskim, do ok. 200 m w rejonie Kołobrzegu i Połczyna. W rejonie Kołobrzegu ponad utworami dolnej jury występują utwory jury środkowej. W obrębie triasu w Międzywodziu występują utwory kajpru oraz wapienia muszlowego. Utwory mezozoiku są w antyklinorium pomorskim przykryte osadami czwartorzędu.

Obszar Ciechocinka należy do kujawskiej części antyklinorium środkowopolskiego. Na tym obszarze warstwy mezozoiku są wypiętrzone i pofałdowane (ryc. 2). Wypiętrzenie to składa się z wielu depresji i elewacji, wśród których najbardziej wysunięta na wschód jest elewacja jurajska. Miąższość utworów jurajskich w rejonie Ciechocinka wynosi ok. 1300 m. Utwory mezozoiku, kujawskiej części antyklinorium środkowopolskiego, są przykryte osadami trzeciorzędu, a następnie czwartorzędu.

Obszar Buska Zdroju i Solca leży na obrzeżeniu południowej części antyklinorium środkowopolskiego, w synklinarium nidziańskim. W rejonie tym występują utwory środkowej lub górnej kredy oraz górnej jury. Są one lokalnie przykryte osadami trzeciorzędu (ryc. 2).

### Skład $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ siarczanów wód mineralnych antyklinorium środkowopolskiego

Pierwsze badania składu izotopowego siarki siarczanów w wodach w Polsce wykonano prawie trzydzieści lat temu. W latach 1968–1972 Dowgiało (1975), korzystając



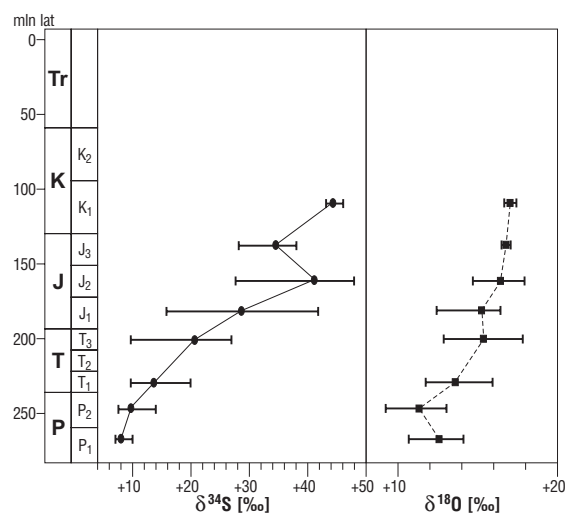
Ryc. 3. Zależność  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  w siarczanach wód mineralnych antyklinorium środkowopolskiego

Fig. 3.  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in sulphates in mineral waters from Anticlinorium of Middle Poland

z laboratoriów zagranicznych w Getyndze i Pradze, zbadał skład izotopowy siarczanów z wód mineralnych antyklinorium środkowopolskiego w: Międzywodziu, Kamieniu Pomorskim, Kołobrzegu, Połczynie, Ciechocinku, Busku Zdroju, Solcu. Badania te zostały w większości powtórzone później w laboratorium w Pizie (Cortecchi & Dowgiało, 1975), a także w powstałej w Polsce Pracowni Spektrometrii Mas Uniwersytetu M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie (Żuk & in., 1973; Hałas & Mioduchowski, 1975; Szaran & in., 1994). Wyniki wszystkich oznaczeń  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanów solanek antyklinorium środkowopolskiego przedstawiono na ryc. 3. Podano na nim zakresy spotkanych wartości składu izotopowego siarczanów w wodach z poszczególnych utworów mezozoiku od triasu (kajper) do kredy (górną), jak również w celu porównania siarczanów solanek z trzeciorzędu.

Siarczany występujące w wodach mineralnych utworów triasowych w Międzywodziu, Kamieniu Pomorskim i Połczynie charakteryzuje skład izotopowy siarki od +13,33% do +15,4%, a tlenu od +13,6% do +15,3%. Wartości te są zgodne ze składami  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  jakie zaobserwowano w ewaporatach soli, gipsach czy anhidrytach triasu na świecie (ryc. 1).

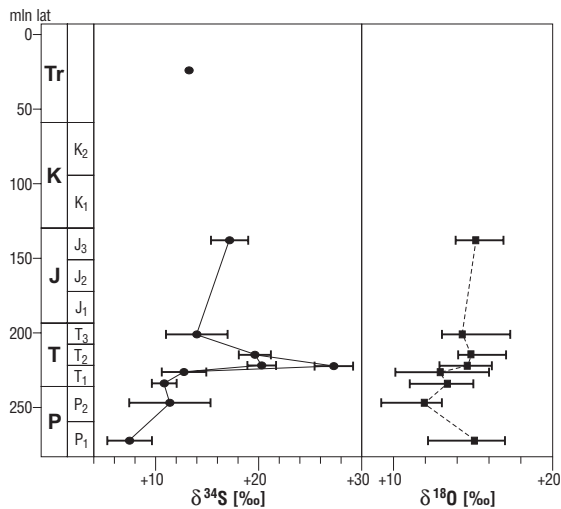
$\delta^{34}\text{S}$  w siarczanach wód z utworów dolnej jury w Ciechocinku waha się od +25,6% do +29,0%, natomiast  $\delta^{18}\text{O}$  pomiędzy +14,8%, a +15,4%. Podobnie większe wartości składu izotopowego wykryto w siarczanach solanki liasu w Kamieniu Pomorskim. Mają one  $\delta^{34}\text{S}=+31,8\%$ , a  $\delta^{18}\text{O}=+15,5\%$ . Wartości te wskazują, że siarczany ulegały bakteryjnej redukcji. Przebieg tego procesu potwierdzają wyniki badań zawartości siarczanów, które można prześledzić na podstawie wyników przedstawionych przez Dowgiało (1975). Autor ten w solankach utworów jury dolnej w Ciechocinku zarejestrował zmniejszenie stężenia siarczanów od 604 mg/dm<sup>3</sup>, poprzez 496 mg/dm<sup>3</sup>, do 76 mg/dm<sup>3</sup> i jednocześnie wzbogacenie ich w ciężki izotop siarki, a więc wzrost wartości  $\delta^{34}\text{S}$  od +25,6%, poprzez +27,7% do +29,0%. Podwyższenie  $\delta^{34}\text{S}$  nie jest jednak skorelowane z występującym w przypadku redukcji bakteryjnej wzbogaceniem tych jonów w ciężki izotop tlenu <sup>18</sup>O (Mizutani & Rafter, 1973). Wydaje się, że brak tego efektu mógł być spowodowany procesem wymiany izotopowej pomiędzy izotopami tlenu siarczanów a wody, który



Ryc. 4. Zależność  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  w siarczanach wód w Niemczech (wg Pilota i in., 1972)

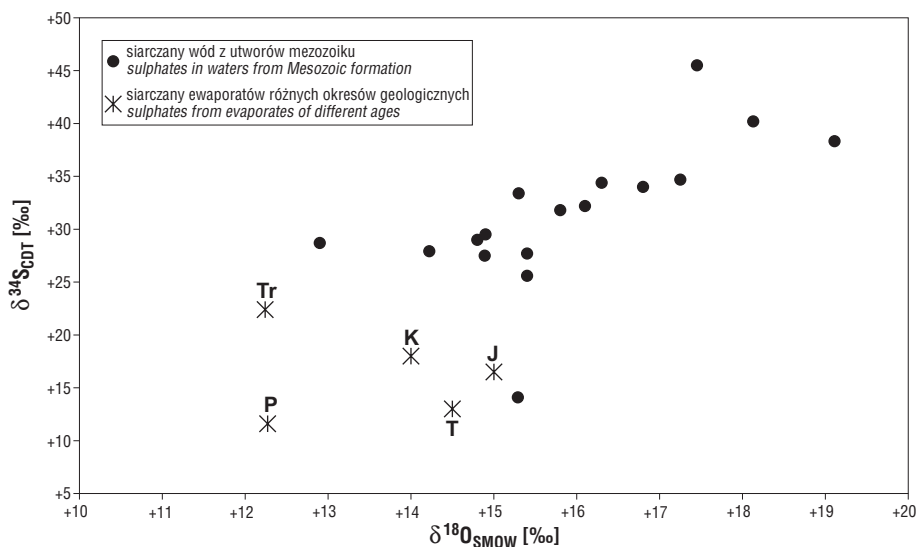
Fig. 4.  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in sulphates of waters in Germany (by Pilot et al., 1972)

zachodzi nawet w niskiej temperaturze (Hałas & Pluta, 2000), tym bardziej że w wodach wzrastało stężenie siarkowodoru świadczące o przebiegu reakcji redukcji. Podobne wysokie wartości  $\delta^{34}\text{S}$ , jak w siarczanach wód z dolnej jury, występują w tych jonach wód mineralnych środkowej i górnej jury w Ciechocinku, Kołobrzegu i Busku. Mieszczą się one w zakresie od +32,2‰ do +45,5‰ (ryc. 3). Wskazują one, że siarczany uległy procesowi redukcji. Siarczany najbardziej są zredukowane w wodach jury środkowej i górnej, kujawskiej części antyklinorium środkowopolskiego. Przeważnie w wodach z utworów jury — w przeciwieństwie do wcześniejszego okresu (trias) — siarczany są wzbogacone w ciężkie izotopy siarki od  $\delta^{34}\text{S}=+25,6‰$  do  $\delta^{34}\text{S}=+45,5‰$ . Wyjątkiem są siarczany stwierdzone w wodzie z utworów górnej jury (malm) w ujęciu mineralnym w Wieniu, w których  $\delta^{34}\text{S}$  wynosi +20,3‰.



Ryc. 5. Zależność  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  w ewaporatach w Niemczech (wg Pilota i in., 1972)

Fig. 5.  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in marine sulphates in Germany (by Pilot & et al., 1972)



Ryc. 6. Zależność  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{34}\text{S}$  w siarczanach wód mezozoiku antyklinorium środkowopolskiego oraz średnie ich wartości w ewaporatach poszczególnych okresów geologicznych; objaśnienia przy ryc. 2

Fig. 6.  $\delta^{18}\text{O}$  versus  $\delta^{34}\text{S}$  in sulphates of waters from the Anticlinorium of Middle Poland and average values in geological periods; explanations as given in Fig. 2

Wody mineralne występujące w utworach środkowej i górnej kredy w Busku i Solcu, podobnie jak w utworach jury również zawierają siarczany wzbogacone w ciężki izotop siarki  $^{34}\text{S}$ . W jonach tych, pochodzących z wód środkowej kredy  $\delta^{34}\text{S}$  waha się pomiędzy +27,7‰ a +33,8‰, natomiast z górnej kredy od +27,2‰ do +38,9‰. Wartości te wskazują, że podobnie jak w wodach jury, również w utworach kredy nastąpił proces redukcji siarczanów i związane z nim wzbogacenie tych jonów w ciężki izotop  $^{34}\text{S}$ . Przeważnie  $\delta^{34}\text{S}$  w siarczanach wód utworów kredy w Busku mieszczą się w zakresie od +27,2‰ do +29,3‰, natomiast z wód w Solcu pomiędzy +29,7‰ a +38,9‰ (ryc. 3).

### Skład izotopowy siarczanów solanek z utworów mezozoiku w Niemczech

Wyniki analiz składu izotopowego siarki i tlenu siarczanów w wodach z utworów mezozoiku w Niemczech zostały podane przez Mullera i innych (1966), a następnie Pilota i innych (1972). Na ryc. 4 przedstawiono zakresy składu izotopowego siarki stwierdzone w siarczanach solanek z utworów triasu, jury i kredy, a także z permu. Wartości  $\delta^{34}\text{S}$  w wodach z utworów permu i triasu są najniższe i wahają się od +8,2‰ do +13,9‰. W solankach z utworów jury i kredy składy izotopowe siarki i tlenu siarczanów są wyraźnie wzbogacone w ciężkie izotopy siarki i tlenu.  $\delta^{34}\text{S}$  osiąga maksymalne wartości ok. +40‰ w wodach środkowej jury i ok. +44‰ w wodach dolnej kredy.  $\delta^{18}\text{O}$  wahają się w nich wokół ok. +17‰. Wartości te świadczą o bakteryjnej redukcji siarczanów w tych solankach.

### Podsumowanie i wnioski

Składy izotopów siarki i tlenu siarczanów wód mineralnych utworów mezozoiku antyklinorium środkowopolskiego w Polsce oraz solanek z tych samych utworów w Niemczech są zbliżone. Wskazują one, że na obszarze Polski i Niemiec od triasu do trzeciorzędu panowały zbliżone warunki formowania się zbiorników wód podziemnych.

Przebiegały w nich takie same procesy, przede wszystkim bakteryjnej redukcji, które kształtowały zmiany składu izotopów siarki i tlenu w siarczanach. Mając to na uwadze można przyjąć, że na obszarze Polski w poszczególnych okresach geologicznych mezozoiku uległy sedimentacji ewaporaty i minerały siarczanowe o takich samych składach izotopowych, jakie w Niemczech zaobserwował Pilot i in. (1972). Wyniki tych oznaczeń  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  przedstawione na ryc. 5 można więc wykorzystać, interpretując pochodzenie siarczanów w wodach występujących w różnych utworach w Polsce.

Skład izotopowy siarki i tlenu siarczanów wód z utworów mezozoiku w Polsce, opisany wcześniej i przedstawiony w postaci zależności  $\delta^{34}\text{S}-\delta^{18}\text{O}$  (ryc. 6) wskazuje, że mogą one pochodzić

z różnych okresów geologicznych. ródłem siarczanów o zbliżonych wartościach  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  (ok. +14‰), występujących w wodach utworów triasu antyklinorium pomorskiego, są najprawdopodobniej ewaporaty lub minerały siarczanowe tego okresu geologicznego. W tym środowisku wodnym nie nastąpiły zmiany składu izotopowego siarki i tlenu, a więc jest ono pozbawione bakterii redukujących siarczany. Jednocześnie, mając na uwadze wartość składu izotopowego siarki ewaporatu górnej jury ( $\delta^{34}\text{S}=+14,8\%$ ) oraz budowę geologiczną antyklinorium pomorskiego, gdzie utwory jury występują ponad triasem (ryc. 2), nie można wykluczyć odmiennego pochodzenia siarczanów. Mogły one przedostać się z utworów jury wraz infiltrującymi wodami.

Składy izotopowe siarczanów w wodach mineralnych jury i kredy, osiągające wartości odpowiednio do +45‰ dla  $\delta^{34}\text{S}$  i do +19‰ dla  $\delta^{18}\text{O}$ , wskazują na znaczne ich wzbogacenie w ciężkie izotopy siarki i tlenu, będące wynikiem procesu bakteryjnej redukcji. Zjawisko takie jest spotykane w wielu zbiornikach wód podziemnych na świecie. Wynika ono z warunków redukcyjnych i obecności bakterii beztlenowych. Wody mające kontakt z utworami, w których dogodnie warunki do życia miały bakterie redukujące siarczany powodują powstanie siarkowodoru wzbogaconego w lekki izotop siarki  $^{32}\text{S}$ , a pozostawienie ciężkiego izotopu  $^{34}\text{S}$  w jonie siarczanowym. Kinetyka tego procesu zależna jest od wielu czynników, między innymi temperatury i ilości składników organicznych, stąd często spotykane odmiennie wyróżnienie izotopów siarki i tlenu.

Proces redukcji siarczanów w wodach mineralnych antyklinorium środkowopolskiego można prześledzić na zależności  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{34}\text{S}$  (ryc. 6). Wynika z niej, że zmiany w składach izotopowych  $\delta^{34}\text{S}$  w stosunku do  $\delta^{18}\text{O}$  mają charakterystyczną wartość, układają się wzdłuż linii, której nachylenie waha się od 2 do 2,5. Zależność taką pomiędzy  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  Mizutani i Rafter (1973) stwierdzili w siarczanach w czasie reakcji bakteryjnej ich redukcji. Siarczany, jak i bakterie je redukujące mogły się przedostać do utworów jury i kredy z wodami infiltrującymi (lub kontaktującymi się) z trzeciorzędu. Możliwość takiego źródła ich pochodzenia potwierdzają: budowa geologiczna środkowego i południowego rejonu antyklinorium środkowopolskiego, gdzie w nadkładzie jury i kredy występują utwory trzeciorzędu (ryc. 2), obecność bakterii redukujących siarczany w utworach trzeciorzędu (np. Topińska-Luchter, 1951), a także przeprowadzone ostatnio przez Zuberę z innymi (1997) szczegółowe badania hydrochemiczne i izotopowe wód mineralnych w Busku Zdroju. Nie można jednak całkowicie wykluczyć, że zredukowane siarczany wód mineralnych utworów mezozoiku wartościach  $\delta^{34}\text{S}$  w zakresie od +13,6‰ do +45,5‰ i  $\delta^{18}\text{O}$  od +12,9‰ do +19,1‰ pochodzą z ewaporatów jury lub kredy, w których nastąpiła wymiana izotopowa pomiędzy izotopami tlenu siarczanów i wody (Hałas & Pluta, 2000) lub z ewaporatów triasu w wyniku ascenzyjnego dopływu wód z tych utworów. W celu wyjaśnienia tych hipotez należy przeprowadzić badania jednoczesne składu izotopowego tlenu wód i siarczanów w nich występujących oraz poszukiwać minerałów siarczanowych dolnego triasu (ret) celem potwierdzenia obecności w nich siarczanów o anomalnych wartościach  $\delta^{34}\text{S}$ , które stwierdzono na obszarze Niemiec (np. Pilot & in., 1972).

Praca była współfinansowana ze środków KBN w ramach projektu nr 5T12A01622.

## Literatura

- BUKOWSKI K. & SZARAN J. 1997 — Isotopic data of oxygen and sulphur in anhydrite of evaporates in Wieliczka and Bochnia. *Prz. Geol.*, 45: 816–818.
- CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H. & ŻAK I. 1980 — The age of sulphur and oxygen isotopes in marine sulphate and their method interpretation. *Chem. Geol.*, 28: 199–259.
- CORTECCI G., DOWGIAŁŁO J. 1975 — Oxygen and sulphur isotopic composition of the sulphate ions from mineral and thermal groundwaters of Poland. *Jour. Hydrology*, 24: 271–282.
- CZERMIŃSKI J. 1976 — Zmienność stosunków izotopowych siarki w siarczanach wapnia w skorupie ziemskiej. *Kwart. Geol.*, 20: 461–470.
- DOWGIAŁŁO J. 1975 — Pochodzenie siarczanów w niektórych polskich wodach podziemnych w świetle oznaczeń  $\delta^{34}\text{S}$ . *Prz. Geol.*, 21: 282–284.
- HAŁAS S. & MIODUCHOWSKI L. 1978 — Skład izotopowy tlenu w wapniowych i strontowych minerałach siarczanowych i siarczanach różnych wód z różnych okolic Polski. *Ann. UMCS, Sec. AAA*, 33: 115–129.
- HAŁAS S., JASIONOWSKI M. & PERYT T.M. 1996 — Anomalia izotopowa w badęskich gipsach Poniądzia. *Prz. Geol.*, 44: 1054–1056.
- HOLSER W.T. & KAPLAN I.R. 1966 — Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chem. Geol.*, 1: 93–135.
- JANCEY S., PEZDIC J., SZARAN J. & HAŁAS S. 1999 — Characteristic of sulphate occurrences near Kosovrasti, Macedonia. *Materials and Geoenvironment*, 46: 500–508.
- KASPRZYK A. 1997 — Oxygen and sulphur isotope composition of Badenian (Middle Miocene) gypsum deposits in southern Poland: a preliminary study. *Geol. Quater.*, 41: 53–60.
- KOVALEVYH V.M., CZAPOWSKI G., HAŁAS S. & PERYT T.M. 2000 — Chemiczna ewolucja solanek cechsztyńskich basenów ewaporitowych Polski: badania inkluzji fluidalnych w halicie z poziomów soli Na1–Na4. *Prz. Geol.*, 48: 448–454.
- KLAUS W. & PAK E. 1974 — Neue Beiträge zur Datierung von Evaporiten des Ober-Perm. *Croathia*, 164: 79–85.
- KRAWIEC A. 1999a — Nowe wyniki badań izotopowych i chemicznych wód leczniczych Cieclocinka. *Prz. Geol.*, 47: 255–260.
- KRAWIEC A. 1999b — Warunki hydrogeologiczne występowania wód leczniczych w rejonie Kamienia Pomorskiego. *Prz. Geol.*, 47: 499–502.
- MIZUTANI Y. & RAFTER T.A., 1973 — Isotopic behaviour of sulphate in the bacterial reduction of sulphate. *Geochem. Jour.*, 6: 183–191.
- MULLER G., NIELSEN H. & RICKE W. 1966 — Schwefel-Isotopen-Verhältnisse in Formationswassern und Evaporiten Nord und Süddeutschlands. *Chem. Geol.*, 1: 211–220.
- NIELSEN H. 1966 — Schwefelisotope im marinen Kreislauf und das S der fruheren Meere. *Geol. Rundsch.*, 55: 160–171.
- PILOT J., ROSLER J. & MULLER P. 1972 — Zur geochemischen Entwicklung des Meerwassers und mariner Sedimente im Phanerozoikum mittels Untersuchungen von S-, O- und C-Isotopen. *Neue Bergbautechnik*, 2, 3: 161–168.
- PIERRE C. 1988 — Applications of stable isotope geochemistry to the study of evaporites. [W:] *Evaporites and Hydrocarbons*. B.C. Schreiber (ed.), Columbia University Press. New York: 300–344.
- PLUTA I. & HAŁAS S. 1996 — Sources of some sulphates from brines in coal mines of the southern Upper Silesian Coal Basin (Poland) inferred from sulphur isotopes. [In:] *Proceeding Isotopen Kolloquium Freiberg 1996*: 215–219.
- SZARAN J., NIEZGODA H., JASIŃSKA B. & HAŁAS S. 1994 — The isotopic composition of groundwaters related to native sulphur deposits. *Geol. Quart.*, 38: 603–608.
- TOPIŃSKA-LUCHTER A. 1951 — Problems concerning the relations between the microflora and the chemism of the waters in sulphur sources. *Pr. Kom. Farmac. PAU*, 3: 225–299.
- ZUBER A., WEISE S. M., OSENBRUCK K. & MATEŃKO T. 1997 — Origin and age of saline waters in Busko Spa (Southern Poland) determined by isotope, noble gas and hydrochemical methods: evidence of interglacial and pre-Quaternary warm climate recharges. *Applied Geochemistry*, 12: 643–660.
- ŻUK W., SZARAN J., HAŁAS S. & LIS J. 1973 — Wyniki badań składu izotopowego siarki w źródłach mineralnych na terenie Polski. *Prz. Geol.*, 21: 271–273.