

Skład izotopowy siarki, węgla i tlenu a geneza złóż siarki rodzimej zapadliska przedkarpackiego

Jan Parafiniuk*

Problem genezy złóż siarki rodzimej zapadliska przedkarpackiego choć absorbuje uwagę badaczy od dawna, wciąż wzbudza polemiki i kontrowersje. Nie ulega wątpliwości, że siarka rodzima jest produktem bakteryjnej redukcji siarczanów, ale warunki procesów złożotwórczych, ich mechanizm i czas przebiegu nadal czekają na pełne wyjaśnienie. Problem jest o tyle aktualny, że wraz z kryzysem górnictwa siarkowego w Polsce ograniczeniu ulega dostęp do nowych materiałów. Wraz z zamknięciem odkrywkowej kopalni siarki w Machowie został stracony najlepszy poligon do przeprowadzenia takich badań. Dzisiaj jest oczywiste, że opracowanie spójnego modelu genetycznego tych złóż wymaga udziału specjalistów z wielu dziedzin wiedzy: geologów strukturalnych, sedimentologów, petrografów, geochemików, mikrobiologów. Zapewne brak takiej współpracy sprawił, że dysponujemy dotąd jedynie cząstkowymi opracowaniami genezy złóż siarki. Wśród badaczy bardziej jest popularny pogląd o epigenetycznym pochodzeniu tych złóż, który zakłada, że substratem bakteryjnej redukcji siarczanów był już zdiagnozowany pokład gipsu przykryty izolującą warstwą młodszych osadów, z wykorzystaniem metanu pochodzącego z zewnątrz. Konkurencyjna teoria syngenetyczna zakłada osadowe pochodzenie siarki na etapie depozycji i wczesnej diagenety osadów węglanowo-gipsowych. W tym przypadku metan może być mikrobiologicznie generowany *in situ*.

Bardzo użytecznym narzędziem w badaniach genezy złóż siarki okazały się analizy stosunków izotopów trwałych siarki, węgla czy tlenu. Obecnie dysponujemy już znaczną liczbą takich analiz, celowe więc wydaje się więc sprawdzić czy i w jakim stopniu metody izotopowe pozwalają zweryfikować przedstawione powyżej modele genetyczne.

Miocenijskie (badeńskie) gipsy, z którymi łączy siarki są niewątpliwie genetycznie związane mają w całym zapadlisku przedkarpackim wyrównany skład izotopowy siarki z wartościami $\delta^{34}\text{S}$ oscylującymi wokół 22‰, typowymi dla morskich ewaporatów tego wieku. Brak jakiegokolwiek wzbogacenia w ^{34}S gipsów otaczających złoża siarki i spo-

tykanych czasem wewnątrz tych złóż może być argumentem przemawiającym za lokowaniem procesu redukcji siarczanów po etapie sedymentacji ewaporatów.

Siarka rodzima charakteryzuje się wyraźnie niższymi wartościami $\delta^{34}\text{S}$ niż gipsy, co jednoznacznie wskazuje na bakteryjną redukcję siarczanów. Zebrane analizy wykazują dużą zmienność składu izotopowego siarki rodzimej w przedziale od -6 do +18‰, ze średnią wartością około 11‰ (Parafiniuk i in., 1994). Wartość ta może nie być jednak wyznaczona precyzyjnie ze względu na niewystarczającą reprezentatywność analizowanych próbek. Tym niemniej znaczna zmienność składu izotopowego siarki rodzimej oraz niższy od określonego eksperymentalnie stopień wzbogacenia siarki rodzimej w izotop ^{32}S względem gipsu wskazują na proces redukcji w środowisku o ograniczonym rezerwuarze siarczanów, co pośrednio wskazuje na model epigenetyczny. Potwierdzają to również analizy składu izotopowego siarki celestynu i barytu, które są charakterystycznymi minerałami akcesorycznymi podkarpackich złóż siarki. Oba te minerały wykazują wyraźne wzbogacenie w izotop ^{34}S (wartości $\delta^{34}\text{S}$ w celestynie wynoszą od 36 do 61‰, a w barycie od 36 do 71‰), co pozwala traktować je jako siarczany rezydualne, zawierające pozostałą, nie zredukowaną bakteryjnie porcję siarczanu. Co więcej, izotopowo ciężkie, rezydualne siarczany są ciągle obecne w wodach złożowych (w kopalni Machów ich wartości $\delta^{34}\text{S}$ wynosiły od 31 do 34‰). Badania izotopowe siarki pozwalają nawet określić stopień degradacji złóż wywołany utlenianiem siarki w trakcie ich eksploatacji.

Bardzo lekki skład izotopowy węgla osiarkowanych i płonnych węglanów dowodzi, że pochodzi on z metanu zużywanego w procesie bakteryjnej redukcji siarczanów. Wartości $\delta^{13}\text{C}$ wapieni najczęściej mieszczą się w przedziale od -25 do -55‰ (średnio ok. -45‰). Mniej jednoznaczne są wyniki składu izotopowego tlenu węglanów. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ zmieniają się od ok. -3 do -8‰ (średnia ok. -5‰) (Gašiewicz, 2000), i wskazują na mieszane morsko-meteoryczne środowisko ich powstawania. Trudno określić jed-

nak czy wapienie te nie uległy późniejszym procesom wymiany izotopowej z wodami meteorycznymi. Procesami wymiany można wytłumaczyć stwierdzone różnice składu izotopowego tlenu wapieni płonnych i osiarkowanych.

W świetle zebranych danych izotopowych widać, że nie ma powodu do radykalnego odrzucenia epigenetycznej teorii pochodzenia złóż siarki Podkarpacia, choć wiele zagadnień wciąż czeka na wyjaśnienie.

Literatura

GĄSIEWICZ A. 2000 — Sedymentologia i diagenetyzacja wapieni poseleńskich a model genetyczny polskich złóż siarki rodzimej. Pr. Państw. Inst. Geol., 172:

PARAFINIUK J., KOWALSKI W.M. & HAŁAS S. 1994 — Stable isotope geochemistry and the genesis of the Polish native sulphur deposits — a review. Geol. Quart., 38: 473–496.