

Zawartość izotopów tlenu i siarki w anhydrytach z serii solonośnej Wieliczki i Bochni

Krzysztof Bukowski**, Janina Szaran***

Badania zawartości izotopów trwałych w siarczanach, występujących na obszarze zapadliska przedkarpacciego, są prowadzone od początku lat siedemdziesiątych. Koncentrowały się one głównie wokół zagadnień związanych z geochemią i genezą złóż siarki (Żuk i in., 1973; Hałas, 1973; Czermiński & Osmólski, 1974; Osmólski, 1974; Hałas & Kurpiewski, 1982; Parafiniuk i in., 1974), sedymentacją gipsów w północnej części zapadliska przedkarpacciego (Hałas & Krouse, 1982; Hałas, 1982; Hałas i in., 1996; Peryt i in., 1997) i geochemią minerałów strontu (Hałas & Mioduchowski, 1978; Parafiniuk & Hałas, 1997). Oznaczenia zawartości izotopów $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ w anhydrytach przykarpaccich (tj. występujących w obrębie miocenu sfałdowanego) wykonano na marginesie zasadniczych tematów badań (Claypool i in., 1980; Hałas & Krouse, 1982; Parafiniuk & Hałas, 1997).

W niniejszym komunikacie przedstawiamy ostatnie wyniki badań anhydrytów, występujących w obrębie facji chlorkowej badenu (ryc. 1). Badania te były prowadzone w ramach analizy basenu trzeciorzędowego Przedkarpacia finansowanego przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (poz. pl. 2.14.0100.00.0).

Wykształcenie anhydrytów w serii solonośnej

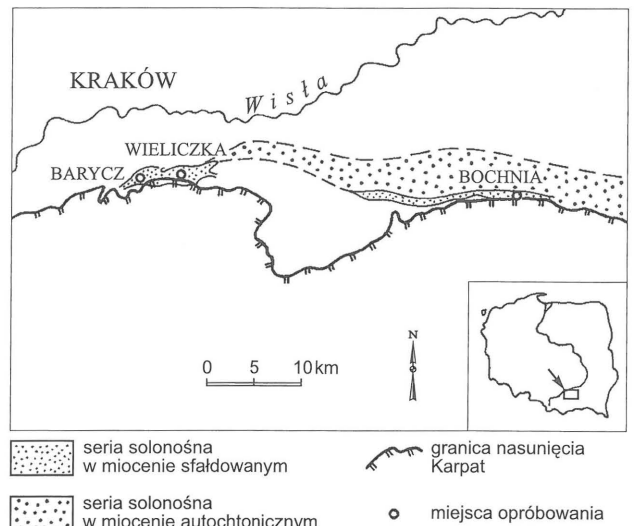
Anhydryty spotykane w złożach soli w Wieliczce i w Bochni występują w kilku podstawowych odmianach:

1. Anhydryty trzewiowe — nazwa pochodzi od charakterystycznego dysharmonijnego zafałdowania warstw anhydrytu przypominającego. Tego typu struktury są spotykane także w osadach z różnych części świata (odpowiedniki: ang. *enterolithic veins*, niem. *Gekrosefalten*, np. Melvin, 1991). W złożach przykarpaccich grubość pojedynczych warstw waha się od kilku mm do kilkunastu cm. Oprócz form zgodnych z uwarstwieniem mogą występować anhydryty trzewiowe w postaci żył i intruzji przecinających skośnie lub prostopadle warstwy iłowców (ryc. 1). Formy te łączą sąsiednie ławice anhydrytów, mogą się wycieniać i często są ułożone w zgodzie z płaszczyzną ścięcia warstwy. Badania mikroskopowe wykazały, że anhydryty trzewiowe są zbudowane z bardzo drobnokrystalicznych agregatów, często mających wydłużony, listewkowaty kształt, mocno upakowanych i przylegających do siebie.

2. Anhydryty masywne — nie tworzą struktur trzewiowych, występują znacznie rzadziej niż poprzednie i najczęściej są spotykane w postaci regularnych warstw kilkucentymetrowej miąższości. W odróżnieniu od białych lub bładoniebieskawy anhydrytów trzewiowych mają ciemniejszą barwę pochodzącą prawdopodobnie od organicznych lub ilastych domieszek.

3. Anhydryty konkrecyjne (ang. *nodular anhydrite*) —

z reguły osiągają rozmiary od kilku mm do kilku cm średnicy, mogą tworzyć groniaste skupienia połączone ilastym lub węglanowym spoiwem. Badania mikroskopowe wykazały, że pojedyncza konkrecja składa się z dużej ilości bardzo drobnych, listewkowatych zbliżonych krysztalków anhydrytu, które mogą być wygięte lub połamane (Shearman, 1985). Krysztalki te są ułożone chaotycznie wewnątrz konkrecji z tym, że mogą przyjmować położenia równoległe do jej brzegów, szczególnie w pobliżu powierzchni granicznych. Konkrecje an-



Ryc. 1. Mapa lokalizacyjna

Tab. 1. Litologia oraz skład izotopowy tlenu i siarki w badanych próbkach

Numer próbki	Litologia	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ [‰]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ [‰]
Kopalnia Soli Bochnia			
23	gips włóknisty	4,47	25,36
1	anhydryt konkrecyjny	10,44	18,78
A-1-B	anhydryt masywny	12,00	22,56
A-2-B	anhydryt drobnolaminowany	11,75	21,12
2	anhydryt laminowany z wkładką węgla	12,42	20,76
A-6-B	anhydryt masywny	12,23	22,07
A-7-B	anhydryt trzewiowy	12,34	21,63
Kopalnia Soli Wieliczka			
A-3-W	anhydryt trzewiowy	12,03	21,86
A-2-W	anhydryt laminowany z wkładką węgla	11,93	21,45
A-7-W	anhydryt laminowany	12,52	22,11
A-8-W	anhydryt trzewiowy	13,21	24,03
A-9-W	anhydryt masywny	12,50	22,54
101	anhydryt konkrecyjny	13,20	23,20
102a	anhydryt konkrecyjny	13,05	22,80
102b	anhydryt konkrecyjny	13,10	22,94
Otwór nr 962 Barycz			
A-10-W	anhydryt trzewiowy	11,87	21,47
27/W	anhydryt trzewiowy	12,44	22,36

*Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Karpacki, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków

**Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

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



Ryc. 2. Anhydryty trzewiowe występujące w formie skośnych intruzji i poziomo zalegających przeławień w obrębie iłowców marglistych. Przerost terygeniczny w solach zielonych pokładowych. Wieliczka poziom III

hydrotowe są rozproszone w osadzie (np. w zubrach w Wieliczce i w Bochni — ryc. 3), mogą być wbudowane w struktury halitów, mogą również występować jako redeponowane ziarna w osadach klastycznych (Bukowski, 1994).

4. Anhydryty drobnolaminowane — tzw. anhydryty księgowe (Poborski, 1952) lub łupki iłowo-anhydrytowe (m.in. Tobała, 1996) — występują jako charakterystyczny poziom w kopalni soli w Bochni i nieczynnej kopalni w Siedlcu. W Wieliczce spotykane są rzadziej (ryc. 4). Występują one w postaci warstewek o grubościach od 2 cm do 35 cm. Cechą charakterystyczną tych skał jest ich regularna, subtelną teksturą przypominająca kartki książki. Tekstura laminowana jest wyrażona naprzemiennym ułożeniem cienkich warstewek anhydrytu mezo-kryształicznego o miąższości ok. 1 mm i iłu szarego o grubości od 1 do 2 mm. Warstwy te są rozdzielone iłowcami o grubości od 3 do 20 cm (Tobała, 1996). W kopalniach w Bochni i w Siedlcu anhydryty drobnolaminowane są związane z poziomem soli kryształowych, mogą również tworzyć wkładki w solach środkowych.

Metody badań

Próbki do badań pobrano z odsłoneń kopalnianych w kopalni soli w Bochni, w kopalni soli w Wieliczce i z rdzenia wiertniczego otworu eksploatacyjnego nr 962 w Baryczy, ok. 5 km w kierunku na W od Wieliczki. Probki pobrane zostały z poziomów anhydrytowych z uwzględnieniem zmienności litologicznej w profilu serii solonośnej (ryc. 5). Probki były zmielone i rozpuszczone w wodzie destylowanej zakwaszonej HCl. Roztwór filtrowano i zawarte w nim jony siarczanowe strącono za pomocą roztworu BaCl₂. Powstały osad płukano wodą destylowaną w celu usunięcia jonów chlorkowych. Osuszony siarczan baru służył do preparatyki CO₂ (do analizy izotopowej tlenu w siarczanach) i SO₂ (do analizy

izotopowej siarki w siarczanach). Do analizy izotopowej tlenu BaSO₄ redukowano w linii próżniowej za pomocą grafitu w temperaturze 1000°C (w łódce platynowej) do CO, który następnie był konwertowany do CO₂ w wyładowaniu jarzeniowym (Mizutani, 1971). Do analizy izotopowej ³⁴S dwutlenek siarki uzyskiwano w osobnej linii próżniowej w wyniku reakcji siarczanu z NaPO₃ w temperaturze 850°C (Hałas & Wołacewicz, 1981).

Pomiary $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ były wykonywane na 3-kolektorowym spektrometrze mas (Durakiewicz & Hałas, 1994) z dwukanałowym układem dozującym (Hałas, 1979). Wartości $\delta^{18}\text{O}$ są wyrażone względem wzorca VSMOW, $\delta^{34}\text{S}$ zaś względem wzorca CDT. Dokładność oznaczeń $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ wynosi 0,05‰.

Wyniki badań i interpretacja

Litologię oraz zawartość izotopów tlenu i siarki w badanych próbkach przedstawiono w tab. 1 i na ryc. 6. Dla porównania na wykresie zamieszczono również wcześniejsze oznaczenia $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ wykonane z próbek pochodzących z Wieliczki (Claypool i in., 1980; Parafiniuk & Hałas, 1997). W materiałach tych brakuje niestety ścisłego określenia położenia próbek w profilu.

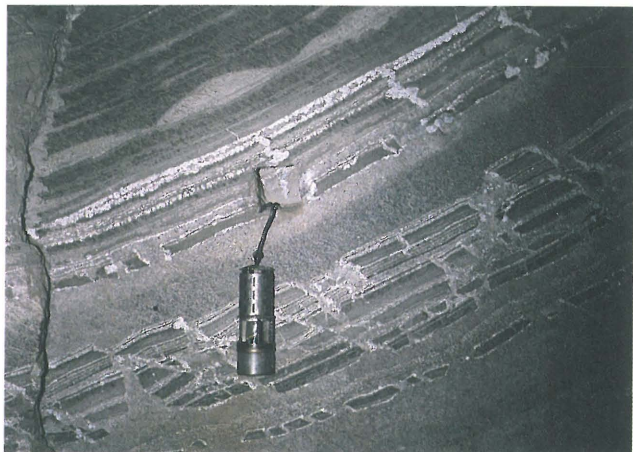
Przedstawione powyżej wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. W przeważającej większości próbek stwierdzono zawartość izotopów siarki i tlenu mieszczącą się w granicach 11,7–13,2‰ dla $\delta^{18}\text{O}$ i 20,7–24,0‰ dla $\delta^{34}\text{S}$. Są to wartości typowe dla siarczanów miocenijskich (Claypool i in., 1980).

2. Współczesne wody oceaniczne zawierają siarczany,



Ryc. 3. Skupienie kongrecji anhydrytowych w zubrach złoża bryłowego. Wieliczka poziom II wyższy



Ryc. 4. Fragment zaburzonej tektonicznie ławicy mułowca z drobnolaminowanym anhydrytem występującej w obrębie soli spizowej. Wieliczka poziom II wyższy; wszystkie fot. J. Przybyło

których $\delta^{18}\text{O}=9,5\pm 0,5\%$ względem SMOW i $\delta^{34}\text{S}=20\pm 0,5\%$ względem CDT (Pierre, 1988), a ich skład izotopowy jest zbliżony do siarczanów morza miocenijskiego (Claypool i in., 1980). Przyjmując wzbogacenie o $3,5\%$ w ciężkie izotopy tlenu i o $1,65\%$ w ciężkie izotopy siarki podczas krystalizacji

siarczanów (np. Pierre, 1988) otrzymujemy odpowiednio wartości $\delta^{18}\text{O}=13,0\pm 0,5\%$ i $\delta^{34}\text{S}=21,65\pm 0,5\%$. Ponieważ w dużej części próbek zawartość ciężkiego izotopu siarki jest trochę wyższa niż teoretyczna można przypuszczać, że sedymentacja siarczanów odbywała się w warunkach połączenia basenu z otwartym morzem i mieszania się wód.

3. Wyniki te ogólnie pokrywają się z wcześniejszymi oznaczeniami izotopów tlenu i siarki z gipsów występujących w północnej części zapadliska przedkarpackiego (Hałas i in., 1996; Peryt i in., 1997) i anhydrytów z Wieliczki (Claypool, 1980; Parafiniuk & Hałas, 1997).

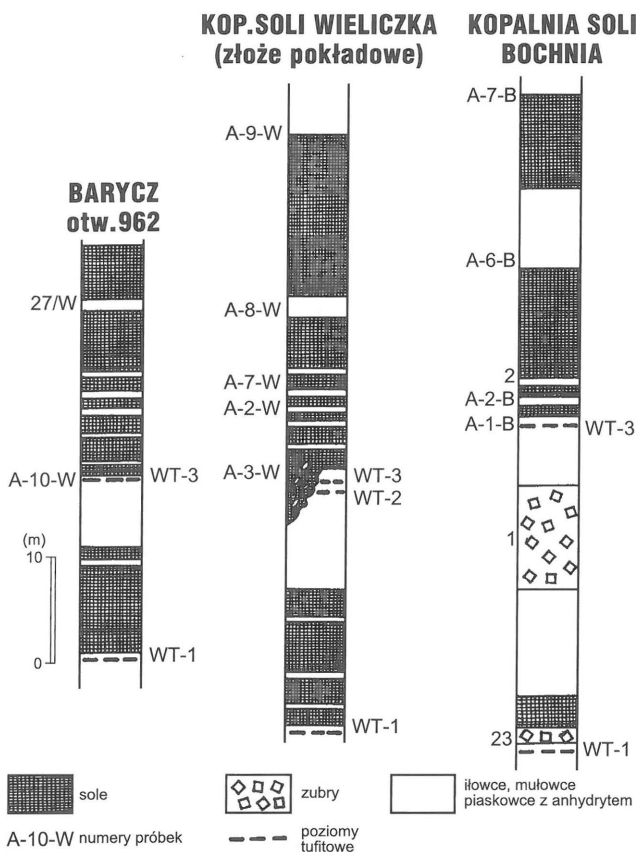
4. Podwyższoną zawartość $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ stwierdzono we wtórnych gipsach włóknistych (pr. nr 23) występujących jako wypełnienie szczelin tektonicznych. Tego typu strefy są związane z migracją wód i w tym przypadku można z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, że wody te były związane ze złożem, a nie pochodziły np. z powierzchni.

5. Interesująca jest anomalnie niska zawartość $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ w próbce pochodzącej z zubrów z kopalni w Bochni, a zawierającej konkrete anhydrytowe (pr. nr 1). Tak niską zawartość ciężkiego izotopu siarki trudno jest wytłumaczyć efektem rezydualnym (Raab & Spiro, 1991), należy raczej przypuszczać, że została wywołana rozcieńczeniem wód mniej zasolonych, które powodowały rozpuszczanie ewaporatów i ich ponowną krystalizację. W analogicznych osadach zubrów w Wieliczce (pr. 101, 102a, 102b) nie obserwuje się tego typu anomalnych wartości.

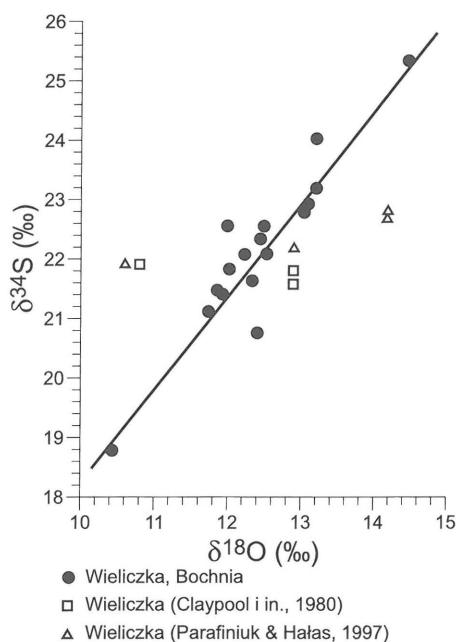
Autorzy serdecznie dziękują Panom mgr inż. Ryszardowi Gorczycy i mgr inż. Jerzemu Przybyło za pomoc podczas prac w kopalni w Bochni i Wieliczce.

Literatura

- BUKOWSKI K. 1994 — *Prz. Geol.*, 42: 754–758.
 CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H. & ŻAK I. 1980 — *Chem. Geol.*, 28: 199–260.
 CZERMIŃSKI J. & OSMÓLSKI T. 1974 — *Kwart. Geol.*, 18: 334–357.
 DURAKIEWICZ T. & HAŁAS S. 1994 — IF UMCS Report: 131–132.
 HAŁAS S. 1973 — *Prz. Geol.*, 21: 277–279.
 HAŁAS S. 1979 — *J. Phys. E. Sc. Instrum.*, 18: 417–420.
 HAŁAS S. 1982 — *Prz. Geol.*, 30: 73–77.
 HAŁAS S., JASIONOWSKI M. & PERYT T.M. 1996 — *Ibidem*, 44: 1054–1056.
 HAŁAS S. & KROUSE H.R. 1982 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 293–296.
 HAŁAS S. & KURPIEWSKI A. 1982 — *Prz. Geol.*, 30: 69–73.
 HAŁAS S. & Mioduchowski L. 1978 — *Ann. UMCS, Sect. B*, 33: 115–130.
 HAŁAS S. & WOŁĄCEWICZ W. 1981 — *Anal. Chem.*, 53: 685–689.
 MIZUTANI Y. 1971 — *Geochem. J.*, 5: 69–77.
 PARAFINIUK J. & HAŁAS S. 1997 — *Slovak Geol. Mag.* (w druku).
 PARAFINIUK J., KOWALSKI W. & HAŁAS S. 1994 — *Geol. Quart.*, 38: 473–496.
 PERYT T.M., KAROLI S., PERYT D., PETRICHENKO O.I., GEDL P., NARKIEWICZ W., DURKOVICOVA J. & DOBIE-SZYŃSKA Z. 1997 — *Slovak Geol. Mag.* (w druku).
 PIERRE C. 1988 — [In:] *Evaporites and Hydrocarbons*, B.C. Schreiber (ed). Columbia University Press, New York: 300–344.
 RAAB M. & SPIRO B. 1991 — *Chem. Geol.*, 86: 323–333.
 SHEARMAN D.J. 1985 — 6th International Symp. on Salt, v. 1, Salt Institute Ohio: 41–50.
 TOBOŁA T. 1996 — *Prz. Geol.*, 44: 1138–1141.
 ŻUK W., HAŁAS S., LIS J. & SZARAN J. 1973 — *Ibidem*, 21: 274–276.



Ryc. 5. Profile litostratigraficzne serii solnej w rejonie Wieliczka-Bochnia z zaznaczeniem opróbowania



Ryc. 6. Korelacja wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ próbek z Wieliczki i Bochni. Współczynnik korelacji wynosi 0,93. Dodatkowo na wykresie przedstawiono oznaczenia wcześniej opublikowane