

IZOTOPY STABILNE JAKO ŹRÓDŁO INFORMACJI O PROCESACH ZŁOŻOTWÓRCZYCH, NA PRZYKŁADZIE TARNOBRZESKICH ZŁOŻ SIARKI RODZIMEJ

UKD 550.42:546.22.02]:553.661.1.06(438–12)

Pierwsze w Polsce badania stosunków izotopowych siarki $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ rozpoczął w latach sześćdziesiątych prof. Włodzimierz Żuk ze współpracownikami (22, 21) na Uniwersytecie M. Curie-Skłodowskiej. Badanie procesów frakcjonowania izotopów siarki i węgla w złożach Piaseczno i Machów wchodziło w zakres pracy doktorskiej autora (6), zaś wyniki tych badań zostały streszczone w „Przeglądzie Geologicznym” w 1973 r. (23, 10). Również w tym czasie szerokie badania próbek siarki i węgla wapieni siarkonośnych przeprowadzili: J. Czermiński i T. Osmólski (3). W latach następnych możliwości pracowni UMCS zostały rozszerzone na pomiary stosunków izotopowych tlenu w węglanach, siarczanach i wodach (8, 5) oraz tlenu i wodoru w wodach (7).

Celem tego referatu jest podsumowanie dotychczasowych badań izotopowych, włączając najnowsze, nie opublikowane wyniki autora, które mają ścisły związek z genezą złóż siarki oraz procesami geochemicznymi w nich zachodzącymi. Niżej będziemy się posługiwać wartościami delta, zdefiniowanymi jako względne odchylenie stosunku izotopowego próbki od wzorca:

$$\delta_{(w \text{ promilach})} = \frac{R_{\text{próbki}} - R_{\text{wzorca}}}{R_{\text{wzorca}}} \times 1000$$

gdzie: $R = \text{D}/\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ lub $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ jest stosunkiem stężenia izotopu mniej rozpowszechnionego do stężenia izotopu głównego. Ponieważ w przyrodzie izotopy ciężkie D, ^{18}O , ^{13}C i ^{34}S występują w znacznie mniejszych stężeniach w porównaniu z lekkimi (por. np. 19), przeto tak zdefiniowana wielkość delta w praktyce oznacza o ile promil jest wzbogacona lub zubożona w izotop ciężki dana próbka w porównaniu ze wzorcem.

Wzorcem w badaniach stosunków izotopowych wodoru i tlenu w wodach jest średnia woda oceaniczna, V-SMOW, rozprowadzana przez IAEA w Wiedniu i NBS w Waszyngtonie. Jest to sztucznie przygotowana woda destylowana, której stosunki izotopowe są równe średnim D/H i $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ wód oceanicznych. Również względem V-SMOW podaje się stosunki izotopowe tlenu w siarczanach (w minerałach i jonie SO_4^{2-}) i innych minerałach z wyjątkiem węglanów, z których tlen do badań izotopowych wydziela się w postaci CO_2 przez działanie 100% H_3PO_4 w próżni.

W reakcji tej tylko 2/3 tlenu z węglanu przechodzi do CO_2 , co powoduje wzbogacenie CO_2 w ^{18}O o około 10‰ w porównaniu z tlenem węglanu. Z tego powodu w badaniach $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ węglanów wyniki odnosi się do wzorca węglanowego PDB pochodzenia morskiego, który również został przyjęty jako wzorzec absolutny do badań stosunków izotopowych węgla w przyrodzie. Ponieważ wzorzec ten uległ wyczerpaniu, obecnie dla odtworzenia skali PDB są stosowane inne próbki węglanów:

Nazwa	Dystrybutor	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$
NBS-19	NBS, IAEA	-2,20	+1,95
NBS-20	NBS	-4,14	-1,06
KH-2	ZFI, Leipzig	-2,96	+1,97

Stosunki izotopowe siarki podaje się względem wzorca CDT – toilitu meteorytu Canyon Diablo. Również stosunek izotopowy siarki wzorca ZnS stosowanego w pracowni IF UMCS jest równy $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ w CDT, w granicach błędu pomiaru ($\pm 0,1\text{‰}$). Z tego powodu IAEA i NBS podjęły się dystrybucji tego wzorca pod nazwą NBS-122.

BILANS IZOTOPÓW SIARKI W ZŁOŻU

Procesom tworzenia się złóż siarki rodzimej w postaci wapieni osiarkowanych oraz późniejszym przemianom zachodzącym w tych złożach towarzyszy określone frakcjonowanie izotopów siarki, węgla, tlenu i wodoru. W wielu przypadkach jest to frakcjonowanie tak charakterystyczne, że nie ulega najmniejszej wątpliwości jakie procesy miały miejsce i w jakiej kolejności zachodziły. Przegląd wyników badań izotopowych rozpoczniemy od omówienia problemu bilansu izotopów siarki w złożach.

Siarka w ewaporatach mioceńskich – gipsach i anhydrytach – jest izotopowo wysoce homogeniczna, ich wartość $\delta^{34}\text{S}$ waha się wokół $+23\text{‰}$. Na tej podstawie możemy sądzić, że siarczany te wykryły się z wody morskiej, której jon SO_4^{2-} miał skład izotopowy jak siarczan

współczesnego oceanu ($\delta^{34}\text{S} = +20,5\text{‰}$). Wiadomo bowiem, że siarczany ewaporatów krystalizujące ze stężonych solanek wody morskiej są izotopowo cięższe w siarce o $1,7\text{‰}$, zaś w tlenie o $3,5\text{‰}$ (11) w porównaniu z rozpuszczonym w nich jonem SO_4^{2-} . Wyniki analizy izotopowej siarki i tlenu ewaporatów są przedstawione na ryc. 1.

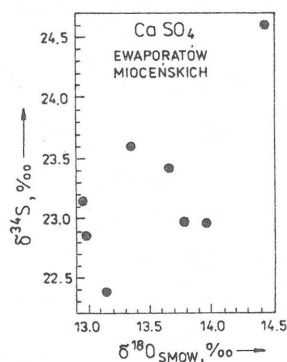
Siarka rodzima charakteryzuje się znacznymi wahaniami składu izotopowego (ryc. 2). Jej średnią ważoną wartość $\delta^{34}\text{S}$ można niezależnie oszacować na około $+11\text{‰}$ na podstawie analizy izotopowej kwasu siarkowego produkowanego przez SIARKOPOL. Ta siarka była pierwotnie „zanurzona” w wodach złożowych, zawierających jon SO_4^{2-} o stężeniu bliskim nasycenia (2 g/l) oraz H_2S o stężeniu do 800 mg/l. Niestety, stosunki izotopowe siarki tych składników zostały zbadane w kopalni Machów dopiero niedawno, a więc odnoszą się do wód zmienionych przez dopływ natlenionych wód meteorycznych. Na szczęście jednak, w złożu znajdujemy trzy rodzaje siarczanów – baryty, celestyny i gipsy wtórne, które w przeszłości wykrystalizowały w wodzie złożowej i w pewnym sensie są świadkami $\delta^{34}\text{S}$ jonu SO_4^{2-} tych wód w momencie ich krystalizacji.

Odkładając wyjaśnienie obserwowanego składu izotopowego do następnego rozdziału, tutaj zwrócimy uwagę na fakt, że wymienione trzy rodzaje minerałów jak też jon SO_4^{2-} wykazują silnie dodatnie wartości $\delta^{34}\text{S}$ w porównaniu z siarczanami ewaporatów (ryc. 3).

W celu oszacowania średniej ważonej wartości $\delta^{34}\text{S}$ w nienaruszonym złożu należy uwzględnić nie tylko składniki mineralne, jak to uczyniłem w pracy (6), ale również główne składniki wód złożowych – jon SO_4^{2-} i H_2S . Przy tym należy wziąć pod uwagę znaczną rozciągłość tych wód poza złożo (w głąb i w szerz – w piaskach baranowskich). Skład izotopowy siarkowodoru i jonu siarczanowego współczesnych wód z Machowa zbadał Parafiniuk (15):

Postać chemiczna	Liczba próbek	$\delta^{34}\text{S}$
SO_4^{2-}	6	od $+31,5$ do $+33,8$
H_2S	3	od $-6,2$ do $-1,7$

Na podstawie wartości $\delta^{34}\text{S}$ zaobserwowanych we wtórnych gipsach można ocenić, że skład izotopowy jo-



Ryc. 1. Skład izotopowy tlenu i siarki gipsów i anhydrytów miocenich (ewaporatów). Rysunek wykonano na podstawie danych z tabeli I w pracy (8).

Fig. 1. Isotopic composition of oxygen and sulfur in Miocene gypsum and anhydrites (evaporates), compiled on the basis of data from Table I in (8).

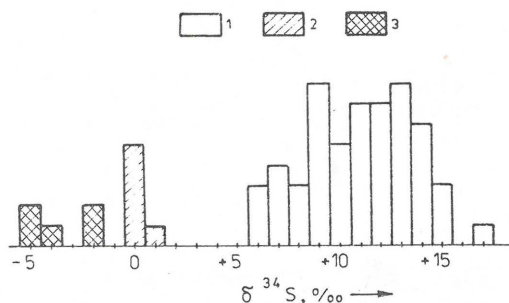
nu SO_4^{2-} w dawnych wodach był zbliżony do obserwowanego obecnie. Natomiast H_2S był najprawdopodobniej izotopowo nieco cięższy, gdyż S^0 i H_2S występujące w warunkach naturalnych mają zbliżone składy izotopowe.

Przeprowadzając obliczenia średniego składu izotopowego „całej” siarki złoża, przy różnych założeniach co do rozciągłości wód złożowych, uzyskuje się wartości nieco większe od średniej wartości delta siarki rodzimej, lecz wyraźnie niższe od $\delta^{34}\text{S}$ ewaporatów. Zatem problem bilansu izotopów siarki pozostaje nadal otwarty. Pewna ilość izotopowo ciężkiej siarki wydostała się poza obszar złoża chociaż nie wiemy jak, inaczej nie moglibyśmy zakładać, że materiałem wyjściowym do powstania siarki rodzimej były siarczany ewaporatów. Propozycje mechanizmu utraty ciężkiego izotopu zaproponowane przez autora (6) i Osmólskiego (14) w latach 70-tych wydają się być nieaktualne w świetle omówionych niżej badań izotopowych nad pochodzeniem wód złożowych. Pewną rolę, ale chyba nie decydującą, mogła odegrać dyfuzja izotopowo ciężkiego jonu SO_4^{2-} z wód porowych do wody przepływającej w korycie Wisły.

MODEL FRAKCYJONOWANIA IZOTOPÓW W SIARCZANACH WTÓRNYCH

Na ryc. 3 pokazano obszary występowania wartości $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ minerałów siarczanowych i jonu SO_4^{2-} . Obszary te są obwiednią wielu punktów reprezentujących składy izotopowe próbek pobranych głównie z Machowa i byłej kopalni Piaseczno. Np. CaSO_4 ewaporatów reprezentuje koło będące obwiednią punktów z ryc. 1.

Strzałki pomiędzy obszarami dla jonu SO_4^{2-} a CaSO_4 reprezentują dobrze poznane frakcjonowanie izotopów w procesie krystalizacji gipsów z roztworów siarczanowych. Objawia się ono niewielkim przesunięciem $\delta^{34}\text{S}$ i dwukrotnie większym przesunięciem $\delta^{18}\text{O}$ in plus. Wtórne gipsy, które wykrystalizowały w nielicznych miejscach złoża Machów świadczą o tym, że: 1) dawne wody złożowe miały stężenia siarczanów zbliżone do maksymalnego określonego iloczynem rozpuszczalności $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$, 2) skład izotopowy rozpuszczonych siarczanów mieścił się w obszarze zaznaczonym na ryc. 3 dla współczesnych wód złożowych z Machowa. Zatem strzałka od CaSO_4 ewaporatów do SO_4^{2-} wód złożowych reprezentuje frakcjonowa-



Ryc. 2. Skład izotopowy siarki rodzimej ze złóż Piaseczno i Machów, wg (3).

1 – centralne części złoża wapieni osiarkowanych, 2 – peryferyjne części złoża na kontakcie z gipsami, 3 – siarka w gipsach.

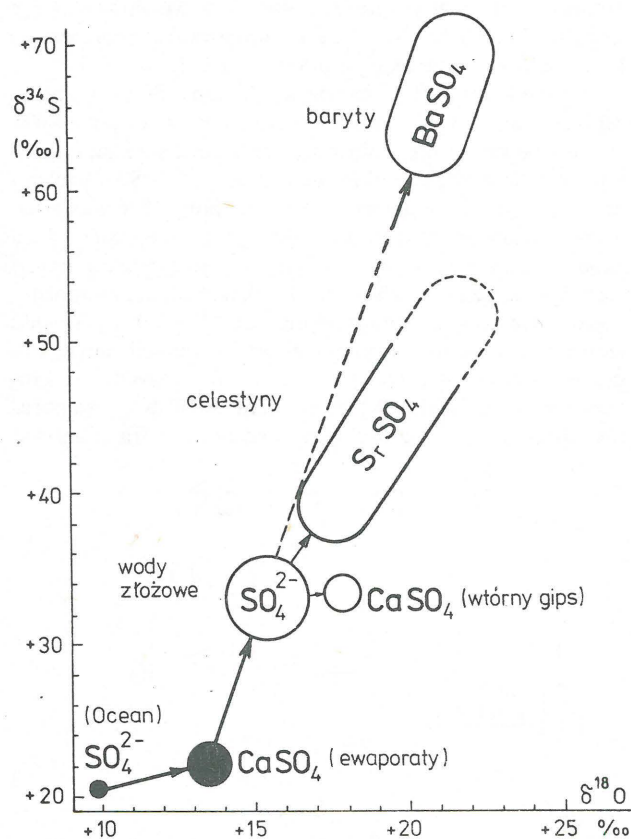
Fig. 2. Isotopic composition of native sulfur from the Piaseczno and Machów deposits after (3).

1 – central parts of sulfur-bearing limestone deposit, 2 – peripheral parts of the deposit, at the contact with gypsum, 3 – sulfur in gypsum.

nie izotopów w procesie bakteryjnej redukcji siarczanów. Nachylenie tej prostej wynoszące około 4:1 jest dość typowe dla redukcji, zachodzącej zarówno w warunkach laboratoryjnych jak i w przyrodzie (12, 13).

Przechodząc do barytów i celestynów, należy stwierdzić, że dotychczas brak jest danych na temat frakcjonowania izotopów, jakie zachodzi podczas krystalizacji tych minerałów z roztworów niskotemperaturowych. Jeżeli chodzi o baryty powstałe w roztworach hydrotermalnych, to przyjmuje się, że ich skład izotopowy siarki nie odbiega w zauważalny sposób od jonu siarczanowego (16). Jednakże powolna krystalizacja barytu w niskich temperaturach może prowadzić do silnego frakcjonowania izotopów, czego dowodem może być $\delta^{34}\text{S}$ od +36,3 do +42,3‰ barytu, który wykrystalizował na ścianach wewnętrznych rur odwadniających złoża Machów. Biorąc pod uwagę $\delta^{34}\text{S}$ jonu SO_4^{2-} (od +31,5 do 33,8‰) widzimy, że frakcjonowanie izotopów siarki podczas krystalizacji barytu jest znaczne, mimo że warunki krystalizacji daleko odbiegały od stanu równowagi (kryształy narośnięte na ścianach rur są bardzo drobne w porównaniu z kryształami znajduwanymi w złożach tarnobrzeskich). Zatem kryształy BaSO_4 utworzone w wodach złożowych powinny być jeszcze silniej wzbogacone w ^{34}S , co rzeczywiście zaobserwowaliśmy.

Co więcej, minerały BaSO_4 i SrSO_4 charakteryzują się oddzielnymi zakresami dla $\delta^{34}\text{S}$ (ryc. 3). Nie można sądzić, że jest to wynik krystalizacji siarczanów z wód złożowych o różnych zawartościach ciężkiego izotopu w jonie siar-



Ryc. 3. Przepuszczalny model ewolucji składu izotopowego wtórnych mineralów siarczanowych w złożu siarki. Na rysunku pokazano obszary występowania wartości delta charakterystyczne dla poszczególnych mineralów i jonu SO_4^{2-} . Dane izotopowe dla jonu SO_4^{2-} pochodzą z pracy (12).

Fig. 3. The proposed model of evolution of isotopic composition of secondary sulfate minerals in the sulfur deposit. The figure shows areas of distribution of delta values characteristic of individual minerals and ion SO_4^{2-} . Isotopic data for the ion SO_4^{2-} after (12).

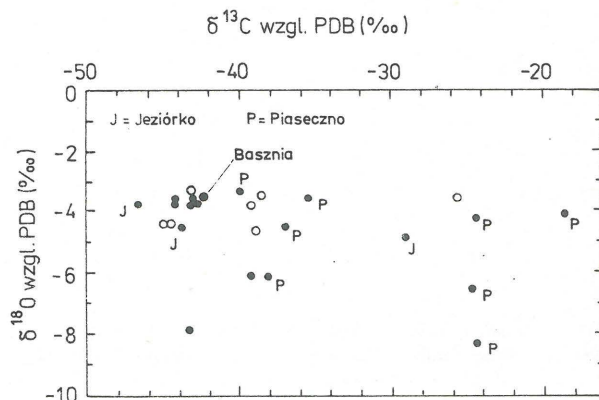
czanowym. Narastanie kryształów obu minerałów może bowiem zachodzić jednocześnie, gdyż jest procesem rozciągniętym w czasie, odbywa się w miarę uruchamiania się jonów baru i strontu.

Zatem wyraźne zróżnicowanie wartości delta barytów i celestynów świadczy raczej o dużych, lecz różnych współczynnikach frakcjonowania izotopowego podczas krystalizacji. Znaczna rozpiętość wartości $\delta^{34}\text{S}$ tych minerałów może być wytłumaczona częściowo wahaniami $\delta^{34}\text{S}$ w jonie SO_4^{2-} wód złożowych, a częściowo niedochodzeniem do stanu równowagi termodynamicznej podczas krystalizacji (zbyt szybka krystalizacja). Warto przy okazji wspomnieć, że w morzach współczesnych i dawnych basenach sedymentacyjnych znajdują się kongrecje barytowe o bardzo zróżnicowanym składzie izotopowym – od wartości $\delta^{34}\text{S}$ charakterystycznej dla jonu SO_4^{2-} do wartości nawet o 50‰ wyższych (15, 1, 17).

WARUNKI TWORZENIA SIĘ WAPIENI OSIARKOWANYCH

Wapienie rudy siarkowej różnią się w sposób zasadniczy składem izotopowym węgla i tlenu od wapieni morskich, które powstają w warunkach zbliżonych do równowagi izotopowej z CO_2 powietrza morskiego. Np. wapienie trzeciorzędowe i kredowe z Wyżyny Lubelskiej charakteryzują się wartościami średnimi $\delta^{13}\text{C}$ = -1,3 oraz +1,8‰, odpowiednio, przy czym rozrzut wyników wokół podanych średnich jest niewielki, rzędu 1‰ (9). Natomiast wartości $\delta^{13}\text{C}$ wapieni rudy siarkowej wykazują ogromną rozpiętość od -19 do -48‰ z wyraźną tendencją do grupowania się w pobliżu wartości -40‰ (ryc. 4). Taką zaś wartość delta spotyka się w przyrodzie jedynie w lekkich węglowodorach gazu ziemnego – metanie i etanie. Zatem gaz ziemny o przewadze metanu musiał odegrać najistotniejszą rolę w procesie bakteryjnej redukcji siarczanów (jako źródło energii, którą czerpały mikroorganizmy przez utlenianie ich do CO_2).

W badaniach izotopowych przeprowadzonych w złożu Piaseczno (6, 23) stwierdziłem istnienie ujemnej korelacji między $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{34}\text{S}$ siarki rodzimej: bardziej ujemnym wartościom $\delta^{13}\text{C}$ wapieni odpowiadają bardziej dodatnie wartości $\delta^{34}\text{S}$ siarki rodzimej. Korelacja ta może być wytłumaczona następująco. W świetle wielu badań laboratoryjnych nad bakteryjną redukcją siarczanów frakcjonowanie izotopów między siarkowodorem a siarczanem bardzo zależy od szybkości reakcji – większej szybkości odpowiada mniejsze frakcjonowanie. Z kolei szyb-



Ryc. 4. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ wapieni osiarkowanych,

Fig. 4. Values $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ for sulfur-bearing limestones.

kość reakcji zależy od szybkości i jakości zasilania układu w węglowodory i odbierania produktu reakcji H_2S . Należy zatem sądzić, że najbardziej dodatnie wartości $\delta^{34}S$ w siarce rodzimej powstały z intensywnego procesu redukcji, pod wpływem lekkiego izotopowo metanu.

Na ryc. 5 porównano skład izotopowy tlenu wapieni ze złóż siarki z wapieniami morskimi. Różnica w tym przypadku nie jest tak wyraźna jak dla $\delta^{13}C$. W rozdziale następnym będziemy rozważać zależność $\delta^{18}O$ kalcytu od składu izotopowego wody i temperatury. W tym miejscu należy podkreślić różnicę w składzie izotopowym wapieni pogipsowych i wapieni warstw pektenowych mających pochodzenie morskie. Oto przykład wyników analizy izotopowej próbki z warstw pektenowych:

Próbka	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$
muszla	+3,74	+1,00
lepiszcze	+1,30	+0,46

POCHODZENIE WÓD ZŁOŻOWYCH

Skład izotopowy tlenu i wodoru wód złożowych nie był badany przed rozpoczęciem ich eksploatacji. Jednakże istnieje możliwość odtworzenia ich pierwotnego składu na podstawie następujących badań: 1) δD i $\delta^{18}O$ wody krystalizacyjnej gipsów wtórnych, 2) $\delta^{18}O$ węglanów oraz, prawdopodobnie, 3) nachylenia prostej $\delta^{34}S$ od $\delta^{18}O$ dla siarczanów ulegających redukcji.

Pierwsza z wymienionych możliwości najlepiej nadaje się do określenia pochodzenia wód, ponieważ daje obydwie wartości delta dla roztworu macierzystego, z którego krystalizowały gipsy. Jeśli w gipsie pierwotna woda krystalizacyjna zachowała się, to wartości δD i $\delta^{18}O$ dla roztworu macierzystego otrzymujemy dodając do zmierzonych wartości poprawki na frakcjonowanie izotopowe: $+20\text{‰}$ dla wodoru i $-4,0$ dla tlenu (18). Z badań wody krystalizacyjnej gipsów miocenkich różnego pochodzenia (17) wynika, że gipsy dość słabo zachowały oryginalną wodę – najbardziej zbliżone do równowagi z wodą morską były gipsy wielokrystaliczne.

Jeśli chodzi o gipsy wtórne, to były one doskonale zakonserwowane wodą złożową, więc ich skład izotopowy nie mógł się zmieniać, o ile od czasu ich wykrystalizowania nie nastąpiła istotna zmiana w składzie izotopowym wód złożowych (np. w wyniku uszkodzenia naturalnej warstwy ochronnej ilów i wtargnięcia wód meteorycz-

nych o zupełnie innym składzie izotopowym). Wyniki analizy izotopowej kilku gipsów wtórnych dają wartości δD i $\delta^{18}O$, dla wody macierzystej układają się w pobliżu końcowego odcinka (dla klimatu gorącego) światowej linii opadów Craiga (21):

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10,$$

przy czym wartości $\delta^{18}O$ mieszczą się w przedziale od $-2,5$ do $-5,5\text{‰}$. Zatem są to wartości tylko częściowo zbliżone z wynikami badań wody krystalizacyjnej ewaporatów. Zbliżone wartości $\delta^{18}O$, od $-5,5$ do $-6,3\text{‰}$, stwierdzili ostatnio Zuber i Grabczak (20), w niektórych odwiertach wód mineralnych Buska i Solca.

Na podstawie wyników dotychczasowych badań gipsów wtórnych pochodzenie wody złożowej może być interpretowane dwojako: 1) woda jest mieszaniną wody morskiej i paleoinfiltracyjnej, 2) wody paleoinfiltracyjnej z okresu gdy klimat był bardzo gorący, tak że skład izotopowy wody meteorycznej układał się na górnym odcinku światowej linii opadów.

Powyższy wniosek, dotyczący pochodzenia wód złożowych w pełni potwierdza się badaniami $\delta^{18}O$ wapieni w złożu. Wytrącanie wapieni z roztworu na ogół zachodzi w warunkach równowagi izotopowej z wodą, jako że czas tej wymiany jest krótki. Wielkość frakcjonowania równowagowego między kalcytem a wodą jest następującą funkcją temperatury (4):

$$t = 16,9 - 4,2(\delta_c - \delta_w) + 0,13(\delta_c - \delta_w)^2,$$

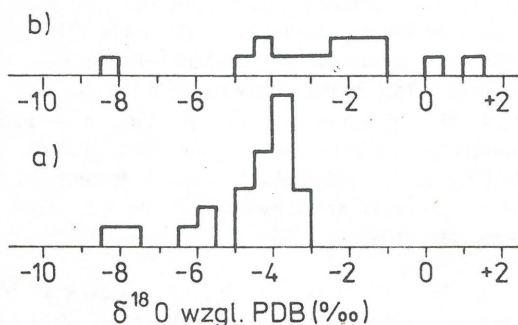
gdzie: t – temperatura krystalizacji w $^{\circ}C$, δ_c i δ_w są wartościami $\delta^{18}O$ kalcytu i wody. Z równania tego natychmiast wynika, że w temperaturze $16,9^{\circ}C$ delta kalcytu jest równa $\delta^{18}O$ wody, zaś w temperaturze $10^{\circ}C$ δ_c jest o $1,7\text{‰}$ większa niż δ_w .

Z ryc. 5 wynika, że najczęściej spotykana wartość $\delta^{18}O$ wapieni rudy siarkowej wynosi około -4‰ , zatem $\delta^{18}O$ wody możemy oszacować na -4 do $-5,7\text{‰}$.

W złożu mamy możliwość badania form, które uległy rekrytalizacji. Autor ma na myśli różnego rodzaju „szczotki kalcytowe”, które narosły np. na kryształach siarki. Procesy rekrytalizacyjne są z kolei rozciągnięte w czasie; badając więc skład izotopowy tych form kalcytowych możemy śledzić trwałość składu izotopowego wód w czasie. Zbadane ostatnio próbki wapieni z Machowa wykazują zadziwiająco małe wahania składu izotopowego tlenu, co świadczy o dużej trwałości wód złożowych. Oto kilka przykładów:

Próbka	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$
Wapień płonny silnie porowaty, „żuźłowy” (środek ściany N)	-4,60	-38,80
Ruda gronkowa, strop złoża	-3,51	-25,65
Ruda gronkowa, spąg złoża	-3,98	-39,20
Wapień siarkonośny, laminowany	-3,32	-43,57
Szczotka kalcytowa na kryształach siarki rodzimej	-3,41	-38,45

Wreszcie skład izotopowy tlenu wód złożowych można w pewnych przypadkach wydedukować na podsta-



Ryc. 5. Rozkład zmierzonych wartości ^{18}O w: a) wapieniach osiarokowanych, b) trzeciorzędowych wapieniach morskich.

Fig. 5. Distribution of the measured values $\delta^{18}O$ for: a – sulfur-bearing limestones, and b – marine Tertiary limestones.

wie nachylenia linii korelacji $\delta^{34}\text{S}$ względem $\delta^{18}\text{O}$ dla siarczanów ulegających redukcji. Tak przynajmniej wynikało z niektórych eksperymentów Mizutaniego i Raftera (12). Jednakże takie samo nachylenie wynoszące 4:1 było stwierdzone zarówno dla wody morskiej, jak też dla bardzo lekkich izotopowo wód antarktycznych. Dlatego też metodę tę należy uznać jako problematyczną.

REOKSYDACJA SIARKI W ZŁOŻU

Na zakończenie tego przeglądu przypomnę interesujące wyniki badań izotopowych siarczanów rozproszonych w rudzie siarkowej. W pracy (8), wykorzystując różnicę w rozpuszczalności celestynów i gipsów, wyodrębniliśmy w kilku próbkach rudy siarczany o składzie izotopowym charakterystycznym dla siarki rodzimej. Wartości $\delta^{34}\text{S}$ tych siarczanów mieściły się w przedziale od 0 do +15‰. Dotyczyło to wszystkich próbek z Machowa, oprócz próbki z siarką woskową, i jednej próbki z Jeziórka. Próbkę z Machowa były pobrane ze skarpy narażonej na ponowne utlenianie siarki do kwasu siarkowego, który reagując z wapniem daje gips. W rudzie z siarką woskową nie stwierdziliśmy obecności gipsu powstałego z utleniania siarki prawdopodobnie dlatego, że próbka była lepiej zachowana od wpływu tlenu przez zawarte w niej bituminy.

We wspomnianej pracy (8) zbadaliśmy także skład izotopowy siarki, którą wydzielaliśmy z tej samej porcji rudy, co i rozproszone siarczany. Okazało się, że (z wyjątkiem jednego przypadku, gdzie δ siarki $\approx \delta$ siarczanu) siarczany powstałe z utleniania siarki rodzimej są o kilka promil izotopowo lżejsze.

W konkluzji należy stwierdzić, że badania $\delta^{34}\text{S}$ siarczanów rozproszonych w rudzie siarkowej mogą służyć do wykrycia procesu reoksydacji siarki w złożu, np. w wyniku dostania się świeżych wód zawierających rozpuszczony tlen. Sam dopływ świeżych wód może być trudny do zauważenia innymi metodami (np. metodą trytową) z powodu dużego rozcieńczenia świeżych wód z olbrzymią masą wód złożowych. Jednakże przytransportowany tlen przez świeże wody pozostawi ślad w postaci gipsów o wartości $\delta^{34}\text{S}$ poniżej +15‰.

*

Dziękuję doc. G. Harańczykowi za zaproszenie do wzięcia udziału w sesji naukowej „Problemy genezy złóż siarki”, co w istotny sposób zachęciło mnie do kontynuowania badań izotopowych złóż tarnobrzeskich. Dyskusje z doc. T. Osmólskim, dr J. Parafiniukiem i prof. A. Zuberem wpłynęły dodatnio na ostateczną wersję niniejszej pracy. Próbkę wtórnych gipsów zawdzięczam doc. Osmólskiemu. W analizie izotopowej brali udział: mgr B. Jasińska, mgr J. Lis i dr J. Szaran. **Praca finansowana z programu CPBP 01.06.**

LITERATURA

1. Church T.M. — Marine barite, [In:] Marine minerals, Burns R.G. (editor). Min. Soc. Am. Washington D.C., 1979.
2. Craig H. — Isotopic variations in meteoric waters, Science 133, 1961.
3. Czermiński J., Osmólski T. — Stosunki izotopowe siarki i węgla w rudzie siarki i utworach jej towarzyszących a geneza złóż siarki w Polsce. Kwart. Geol. 1974 nr 2.
4. Epstein S., Buchsbaum R. et al. — Revised

- carbonate-water isotopic temperature scale. Bull. Geol. Soc. Am. 64, 1953.
5. Hałas S. — Badania izotopowe siarczanów, węglanów oraz wody krystalizacyjnej gipsów w utworach miocenu Przedkarpacia. Ibidem.
6. Hałas S. — Badanie procesów prowadzących do rozdzielania izotopowego siarki na przykładzie złóż siarki rodzimej w Tarnobrzegu. Praca doktorska, UMCS Lublin 1973.
7. Hałas S., Krouse H.R. — Isotopic abundances of water of crystallization of gypsum from Miocene evaporite formation, Carpathian Foredeep, Poland, Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1982.
8. Hałas S., Kurpiewski A. — Skład izotopowy tlenu i siarki w siarczanach rudy siarkowej ze złóż tarnobrzeskich. Prz. Geol. 1982 nr 2.
9. Hałas S., Lis J. et al. — Skład izotopowy węgla i tlenu wapieni z Wyżyny Lubelskiej. Prz. Geol. 1979 nr 3.
10. Hałas S. — Współzależność między składem izotopowym siarki i węgla w złożach siarki rodzimej. Ibidem.
11. Lloyd R.M. — Oxygen isotope behaviour in the sulfate water system. J. Geophys. Res. 73, 1968.
12. Mizutani Y., Rafter T.A. — Isotopic behaviour of sulphate oxygen in the bacterial reduction of sulphate. Geochem. J. 6, 1973.
13. Mizutani Y., Rafter T.A. — Oxygen Isotopic Composition of Sulphates — Part 4, N. Z. Jour. Sci. 12, 1969.
14. Osmólski T. — Problemy badań izotopowych polskich złóż siarki, Kwart. Geol. 1974 nr 4.
15. Parafiniuk J. — Stront i bar w siarkonośnych utworach miocenu północnej części zapadliska przedkarpackiego. Praca doktorska, Wydz. Geologii UW, 1985.
16. Sakai H. — Experimental determination of the rate and equilibrium fractionation factors of sulfur isotope exchange between sulfate and sulfide at 300°C, Earth Planet. Sci. Lett. 39, 1978.
17. Sakai H. — Sulfur and oxygen isotopic study of barite concentrations from banks in the Japan Sea of the Northeast Honshu, Geochem. J. 5, 1971.
18. Sofer Z. — Isotopic composition of hydration water in gypsum, Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1978.
19. Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów, Żuk W. (red.). PWN Warszawa 1980.
20. Zuber A., Grabczak J. — Pochodzenie niektórych wód mineralnych Polski południowej w świetle dotychczasowych badań izotopowych, [w:] Aktualne Problemy Hydrologii, Materiały III Ogólnopolskiego Sympozjum, Kraków—Karniowice 28—30 maja 1985, Wydawnictwo AGH 1985.
21. Żuk W., Chomicz E., Hałas S. — Isotope abundance variation of sulphur from Polish ores, [In:] Ogata K., Hayakawa T. (eds.). Recent developments in mass spectroscopy (Proc. Int. Conf. on Mass Spectroscopy, Kyoto 1969), Univ. of Tokyo Press 1970.
22. Żuk W., Chomicz E., Piasecka M. — Isotopic composition of sulphur from ZnS, FeS₂ and PbS ores. Annales UMCS, Section AA, vol. 19, 1964.
23. Żuk W., Hałas S. et al. — Skład izotopowy siarki rodzimej ze złóż tarnobrzeskich. Prz. Geol. 1973 nr 5.

SUMMARY

The updated isotopic studies on native sulphur ore-bodies, including fluids, in Tarnobrzeg are reviewed. The most striking feature of these deposits is a considerable $\delta^{34}\text{S}$ shift of the total sulphur (weighted sum of HS^- , H_2S , S^0 , SO_4^{2-} , CaSO_4 , SrSO_4 and BaSO_4) to lower values in comparison to Miocene evaporitic gypsum which has $\delta^{34}\text{S} \approx +23\text{‰}$.

The present study performed at the UMCS Laboratory shows that the following three secondary minerals (which crystallized in the ore fluid) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SrSO_4 and BaSO_4 are highly differentiated in $\delta^{34}\text{S}$ and weakly in $\delta^{18}\text{O}$. The secondary gypsum has the lowest delta values, it is isotopically similar to SO_4^{2-} of the present-day pore waters ($\delta^{34}\text{S} \approx +32\text{‰}$). In contrast, barites have $\delta^{34}\text{S}$ between $+60$ and $+70\text{‰}$, while celestites show the isotopic composition between these two extremals. Such differentiation may be explained by isotope equilibrium between SO_4^{2-} and the sulphate mineral at low temperatures.

The sulphur bearing limestones have range of $\delta^{13}\text{C}$ from -19 to -48‰ with maximum frequency around -40‰ which indicates the oxydation of light hydrocarbons during reduction process of gypsum.

The isotopic compositions δD and $\delta^{18}\text{O}$ of H_2O of ore fluids may be reconstructed from: 1) δD and $\delta^{18}\text{O}$ of crystallization water of secondary gypsum and 2) $\delta^{18}\text{O}$ of calcite and aragonite minerals, and perhaps 3) the slope of $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ of SO_4^{2-} during reduction. The above sources of information point out on a water isotopically appreciably lighter than SMOW but heavier than a shallow groundwater reflecting the annual average of meteoritic precipitations.

Translated by the Author

РЕЗЮМЕ

Статья содержит актуализированный обзор результатов изотопных исследований минералов и вод в

тарнобжегских месторождениях самородной серы. Самым характеристическим свойством этих месторождений является заметное перемещение величины $\delta^{34}\text{S}$ всей серы (среднего взвешенного из компонентов HS^- , H_2S , S^0 , SO_4^{2-} , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4) в сторону более низких значений в сравнении с гипсами миоценовых эвапоритов, которые выказывают $\delta^{34}\text{S} \approx +23\text{‰}$.

Проведенные за последнее время исследования в Университете имени Марии Кюри-Склодовской выказали, что следующие три вторичных минерала (которые выкристаллизовались из пластовой воды) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SrSO_4 и BaSO_4 высоко дифференцированные в $\delta^{34}\text{S}$ и слабо в $\delta^{18}\text{O}$. Вторичный гипс имеет самые низкие значения дельта, он изотопно близкий к SO_4^{2-} современных пластовых вод ($\delta^{34}\text{S} \approx +32\text{‰}$). Бариты в противоположности вторичным гипсам имеют $\delta^{34}\text{S}$ в пределах от $+60$ до $+70\text{‰}$, зато целестины выказывают промежуточный изотопный состав между этими двумя крайностями. Такую дифференциацию можно выяснить изотопным равновесием между SO_4^{2-} и сульфитным минералом, кристаллизующим в низкой температуре.

Сероносные известняки характеризуются пределами значений $\delta^{13}\text{C}$ от -19 до -48‰ с максимум частоты около -40‰ , что указывает на окисление лёгких углеводородов в процессе восстановления гипса. Изотопные составы δD и $\delta^{18}\text{O}$ в H_2O пластовых вод могут быть реконструированы из:

- 1) δD и $\delta^{18}\text{O}$ кристаллизационной воды вторичных гипсов,
- 2) $\delta^{18}\text{O}$ кальцитов и арагонитов, и может быть
- 3) наклона прямой корреляции $\delta^{18}\text{O}$ относительно $\delta^{34}\text{S}$ для сульфатного иона подвергающегося восстановлению. Приведенные выше источники информации выказывают, что давнейшие изотопные воды были немного более изотопно лёгкие чем СМОВ, но более тяжёлые чем мелкие грунтовые воды, которых изотопный состав является среднегодовой атмосферических осадков.