

SKŁAD IZOTOPOWY TLENU I SIARKI W SIARCZANACH RUDY SIARKOWEJ ZE ZŁÓŻ TARNOBRZESKICH

UKD 550.84:546.21/.22.02:549.76.02:553.661.1(438 – 12Tarnobrzeg)

Badania $\delta^{34}\text{S}$ w gipsach, celestynach i siarce rodzimej (4, 22, 1) oraz $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ wapieni siarkonośnych (1, 5, 9) wykazały, że złoża siarki rodzimej występujące w północnych rejonach zapadliska przedkarpackiego powstały w wyniku bakteryjnej redukcji homogenicznych izotopowo siarczanów ewaporatów miocenijskich – gipsów i anhidrytów w środowisku wód infiltracyjnych. W ogólnym zarysie badania te potwierdziły pogląd na temat genezy złóż tarnobrzeskich wysuniętych przez ich odkrywcę – prof. S. Pawłowskiego (17).

W ostatnich latach było możliwe rozszerzenie badań izotopowych na tlen w siarczanach (7). Badanie $\delta^{18}\text{O}$ w siarczanach umożliwia odróżnienie siarczanów powstałych w wyniku utleniania siarki od siarczanów zmienionych przez proces redukcji. Te ostatnie wykazują znaczne wzbogacenie w izotopy ciężkie tlenu i siarki w porównaniu z siarczanami wyjściowymi. Natomiast siarczany powstałe z utlenienia siarki lub siarczków wykazują wartości $\delta^{34}\text{S}$ na ogół mniejsze niż obserwowane w utlenianych minerałach oraz znacznie niższe wartości $\delta^{18}\text{O}$ (zależne od składu izotopowego tlenu wody) w porównaniu z $\delta^{18}\text{O} \approx +13,5\text{‰}$, charakterystyczną dla siarczanów wykrystalizowanych z wody morskiej. Na znaczenie badań składu izotopowego tlenu dla wyjaśnienia genezy koncentracji złóż siarki rodzimej zwrócił uwagę T. Osmólski (16).

W tej pracy z populacji kilkunastu próbek rudy siarkowej (tabela) różnego typu, pobranych ze złóż w Machowie, Jeziórku i Baszni wydzielono rozproszone siarczany rudy do badań $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$. Każda próbka po dokładnym zmieleniu była podzielona na dwie porcje. Jedną rozpuszczano w 10% roztworze NaCl, drugą – w stężonym HCl. Rozpuszczanie prowadzono w ciągu 2–3 dni w temperaturze pokojowej. Roztwór NaCl wypłukiwał z rudy głównie gipsy, kwas solny natomiast – rozproszone celestyny. Wszystkie widoczne gołym okiem kryształki celestynów, jeśli takie były w próbce, zostały starannie wybrane i spreparowane oddzielnie. Roztwory z rozpuszczonymi siarczanami, po 3-krotnym przefiltrowaniu, potraktowano roztworem BaCl_2 10% + HCl 5%, w celu wytrącenia BaSO_4 .

Wyodrębnione w ten sposób siarczany, które w rudzie były w postaci $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lub SiSO_4 , zostały poddane preparatyce chemicznej w celu całkowitego wydzielenia z nich tlenu w postaci CO_2 oraz siarki w postaci SO_2 , stosując metody opisane w pracach (7) i (10). Skład izotopowy tlenu i siarki zmierzono na zmodyfikowanym spektrometrze mas MI-1305 (3, 8) z łącznym błędem pomiaru i preparatyki chemicznej 0,16‰ i 0,19‰ odpowiednio dla $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$.

Zbadano również skład izotopowy siarki rodzimej zawartej w pozostałości próbki traktowanej HCl, a więc średni skład izotopowy siarki w poszczególnych próbkach rudy. W tym celu niewielką ilość pozostałości, po przefiltrowaniu, traktowano mieszaniną utleniającą: 3 cz. obj. stęż. HNO_3 + 1 cz. obj. stęż. HCl z dodatkiem kilku kropeł Br_2 (19). Powstały jon SO_4^{2-} wytrącono w postaci BaSO_4 . Dalsza procedura była taka sama jak w przypadku próbek siarczanów.

WYNIKI

Wyniki analizy izotopowej przedstawiono w tabeli oraz na rycinie. Większość zbadanych próbek zawiera siarczany wzbogacone w ciężkie izotopy tlenu i siarki w porównaniu z CaSO_4 ewaporatów miocenijskich, których $\delta^{18}\text{O} \approx +14\text{‰}$, zaś $\delta^{34}\text{S} \approx 22\text{‰}$. Punkty reprezentujące ich skład izotopowy układają się w prawej górnej części ryciny, powyżej punktu dla SO_4^{2-} oceanicznego pochodzenia. Z ryciny widoczna jest także korelacja między $\delta^{34}\text{S}$ a $\delta^{18}\text{O}$. Współczynnik korelacji wynosi tu 0,91. Porównując tę wartość z wartością krytyczną współczynnika korelacji 0,42 (odczytaną z tablic statystycznych dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i $n = 22$) widzimy, że zaobserwowana korelacja jest statystycznie istotna. Proste regresji $\delta^{18}\text{O}$ względem $\delta^{34}\text{S}$ oraz $\delta^{34}\text{S}$ względem $\delta^{18}\text{O}$ dla tej grupy punktów mają współczynniki kierunkowe 3,11 oraz 2,58, odpowiednio. Średni współczynnik nachylenia prostej, wzdłuż której układają się punkty ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) położone powyżej punktu dla SO_4^{2-} oceanicznego, wynosi więc 2,85.

Mniej liczną grupę stanowią siarczany wzbogacone w lekkie izotopy siarki i tlenu w porównaniu z CaSO_4 ewaporatów. Są to wyłącznie próbki ługowane roztworem NaCl , a więc rozproszone siarczany wapnia. Punkty reprezentujące ich skład izotopowy układają się w lewym dolnym rogu ryciny, z reguły na lewo od prostej, wzdłuż której układają się punkty należące do pierwszej, liczniejszej grupy.

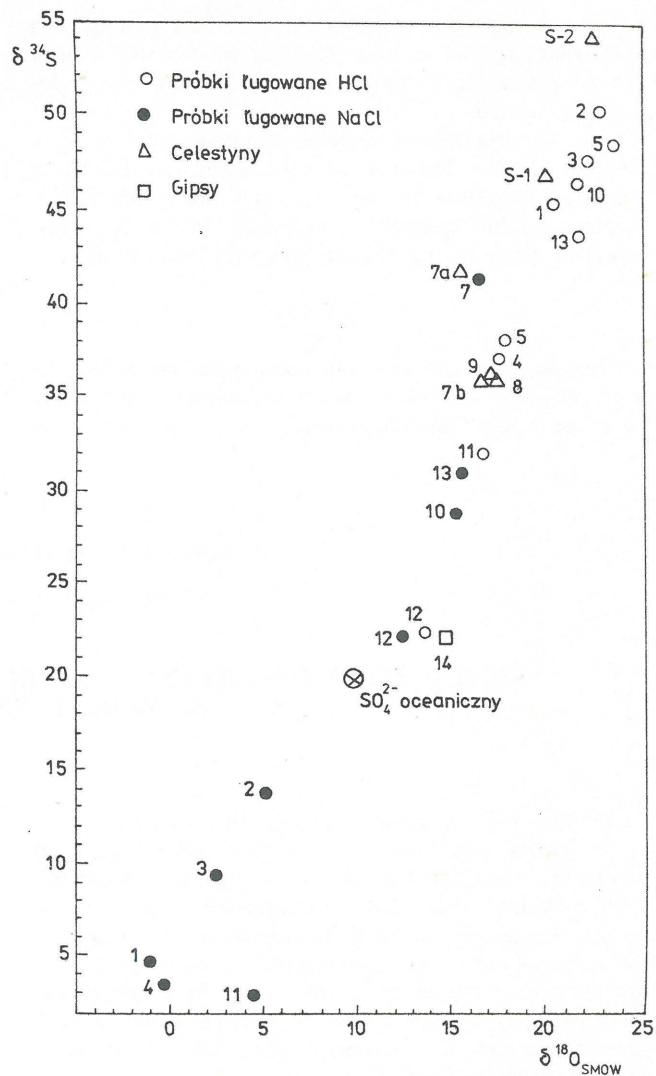
DYSKUSJA

Wykorzystując różnice w rozpuszczalności siarczanu wapnia i strontu w roztworach NaCl i HCl wyodrębniliśmy dwa typy siarczanów występujące często obok siebie w rudzie siarkowej. W dalszej dyskusji siarczany o podwyższonych zawartościach ciężkich izotopów w porównaniu z siarczanami ewaporatów będziemy określać jako typ I, zaś siarczany o mniejszych wartościach delta w porównaniu z oceanicznym SO_4^{2-} jako typ II. Oszacowane w przybliżeniu zawartości siarczanów obu typów na podstawie ważenia uzyskanego BaSO_4 oraz próbki przed potraktowaniem jej HCl lub roztworem NaCl (tabela) są bardzo różne: od 20 ppm do wartości rzędu 1000 ppm lub więcej. (Duże zawartości podane w tabeli mogą być niemiarodajne, ponieważ podczas traktowania mógł być przekroczony iloczyn rozpuszczalności, wukutek czego tylko część siarczanów mogła przejść z fazy stałej do roztworu. Widać to wyraźnie na przykładzie próbki TS-12, w której zawartość gipsu przekracza 70%).

Siarczany ewaporatów miocenów są reprezentowane w tej pracy przez próbki TS-12 i TS-14, ich wartości delta trafiają do dobrze poznanych wcześniej przedziałów charakterystycznych dla tych siarczanów (18). Biorąc pod uwagę, że podczas krystalizacji CaSO_4 z roztworu zachodzi wzbogacenie o 1,65‰ w ^{34}S (21) oraz 3,6‰ w ^{18}O (12), stwierdzamy że charakterystyka izotopowa siarczanów, które były rozpuszczone w morzu miocenowym, jest identyczna z SO_4^{2-} współczesnego oceanu.

Celestyny, wszystkie siarczany rozproszone wylugowane za pomocą HCl , a także kilka siarczanów wylugowanych za pomocą roztworu NaCl należą do siarczanów typu I. Punkty reprezentujące ich skład izotopowy układają się wzdłuż prostej przechodzącej przez niewielki obszar na rycinie charakterystyczny dla siarczanów ewaporatów. Wzrost zawartości ^{34}S skorelowany ze wzrostem ^{18}O w siarczanie może być spowodowany bakteryjną redukcją siarczanów. Y. Mizutani i A. Rafter (14) badali wielkość efektów izotopowych zarówno tlenu, jak i siarki podczas bakteryjnej redukcji siarczanów w wodzie oceanicznej w zależności od temperatury. Przedstawiając wartości $\delta^{34}\text{S}$ w funkcji odpowiadającym im wartościom $\delta^{18}\text{O}$, otrzymali prostą o nachyleniu 4, przy czym punkty odpowiadające różnym temperaturom leżały na tej samej prostej. Cztery lata później ci sami autorzy opublikowali pracę traktującą o zachowaniu się współczynnika frakcjonowania izotopów tlenu i siarki w procesie bakteryjnej redukcji zachodzącej w wodach o różnym składzie izotopowym tlenu (13). W jednym z eksperymentów, który przebiegał w warunkach zbliżonych do naturalnych, otrzymali współczynnik frakcjonowania α izotopów tlenu 1,025 i 1,012 przy $\delta^{18}\text{O}$ wody równej $+0,2\text{‰}$, i $-7,0\text{‰}$, odpowiednio, podczas gdy wartość α dla siarki nie ulegała zmianie i wynosiła 1,033. Jeśli otrzymane w tym eksperymencie wartości $\delta^{34}\text{S}$ przedstawimy jako funkcję $\delta^{18}\text{O}$, to otrzymamy prostą o nachyleniu 1,7 dla redukcji przebiegającej w wodzie o $\delta^{18}\text{O}$ równej $-7,0\text{‰}$.

Otrzymana w tej pracy wartość współczynnika na-

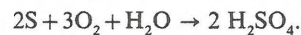


Wyniki analizy izotopowej tlenu i siarki w siarczanach rozproszonych w rudzie siarkowej. Numery punktów odpowiadają nr próbki serii TS.

The results of isotopic analysis of oxygen and sulfur in sulfates dispersed in sulfur ore. Numbers of points correspond to those of samples of the TS series.

chylenia prostej, wzdłuż której układają się punkty grupy I (wynosząca 2,85) jest bardzo bliska drugiej wartości (tj. 3,1) uzyskanej przez Y. Mizutaniego i A. Raftera. Implikuje to wartość $\delta^{18}\text{O} \approx -7\text{‰}$ dla wody, w której zaszła redukcja siarczanów. Jest to wartość typowa dla wód gruntowych i różni się wyraźnie od wody morskiej, której $\delta^{18}\text{O}$ jest bliska zera (2). Można więc wnioskować, że złożotwórcza działalność bakteryjna przebiegała w wodzie pochodzenia lądowego. Wniosek ten jest zgodny z wynikami badań $\delta^{18}\text{O}$ tarnobrzeskich wapieni siarkonośnych (9).

Silne wzbogacenie w izotopy lekkie siarczanów typu II sugeruje, że są to gipsy powstałe w wyniku utleniania siarki, czyli gipsy wtórne. Proces utleniania siarki przebiega zgodnie z reakcją:



Szybkość tej reakcji wzrasta wraz z ciśnieniem cząsteczkowym O_2 . Parametrem regulującym szybkość reakcji utleniania jest również pH roztworu. Jeśli pH jest większe niż 6,0 lub też mniejsze niż 3,0, wówczas szybkość reakcji

WYNIKI ANALIZY IZOTOPOWEJ SIARKI I TLENU W BADANYCH SIARCZANACH. WARTOŚCI $\delta^{34}\text{S}$ SĄ PODANE WZGLĘDEM WZORCA METEORYTOWEGO A $\delta^{18}\text{O}$ WZGLĘDEM SMOW. ZAWARTOŚĆ SO_4^{2-} PODANO W 10^{-6} g/g PRÓBK. PRZECIĘTNA MASY PRÓBK. UŻYTEJ DO WYDZIELENIA SIARCZANU WYNOŚIŁA OKOŁO 100 g.

Nr próbki	Opis	Siarczany				Siarka rodzima $\delta^{34}\text{S}$ ‰
		Sposób wydzielenia	$\delta^{34}\text{S}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	zawartość SO_4^{2-} ppm	
TS-1	Machów, ruda z siarką gruboziarnistą	HCl NaCl	+45,35 +4,72	+20,58 -1,01	350 220	+13,15
TS-2	Machów, j.w. inny okaz	HCl NaCl	+50,34 +13,90	+22,83 +5,10	260 20	+12,79
TS-3	Machów, j.w., inny okaz	HCl NaCl	+47,66 +9,50	+22,33 +2,32	360 40	+11,10
TS-4	Machów, ruda z siarką pylastą	HCl NaCl	+37,06 +3,49	+17,56 -0,30	260 170	+10,60
TS-5	Machów, ruda z siarką woskową	HCl NaCl	+48,32 +38,37	+23,32 +17,90	530 50	+13,26
TS-7	Machów, ruda z dużymi kryształkami celestynu	HCl NaCl	+42,48 +41,25	+16,34	30 190	+15,40
TS-7a	Celestyn, kryształ wcześniejszy	HCl	+41,67	+18,48		
TS-7b	kryształ późniejszy	HCl	+35,90	+16,72		
TS-8	Machów, celestyn	HCl	+35,92	+17,03		
TS-9	Machów, celestyn matowy	HCl	+36,94	+16,96		
TS-10	Jeziórko, typowy okaz rudy stanowiącej 80% złoża	HCl NaCl	+46,55 +28,90	+21,37 +15,10	590 210	+13,85
TS-11	Jeziórko, ilomargiel z siarką trudnowytapialną	HCl NaCl	+31,92 +3,07	+16,52 +4,35	300 160	+8,50
TS-12	Jeziórko, gips osiarkowany	HCl NaCl	+22,48 +22,26	+13,72 +12,56	910 2310	+0,55
TS-13	Basznia, ruda siarkowa z siarką woskową	HCl NaCl	+43,60 +31,18	+21,83 +15,60	210 130	+2,22
TS-14	Jeziórko, nieosiarkowany gips z bituminami	NaCl	+22,05	+14,72		
S-1	Piaseczno, celestyn		+47,43	+19,00		
S-2	Piaseczno, j.w. inny okaz		+57,73	+23,60		
Ocean	Siarczany wody oceanicznej, Atlantyk 16°N 30°W		+20,00	+9,88		

gwałtownie spada (15). Reakcja ta może zachodzić bez udziału bakterii, lecz jest wtedy znacznie mniej wydajna. N. Nakai i M.L. Jensen (15) badali eksperymentalnie frakcjonowanie izotopów siarki między substratem i produktem tej reakcji. Stwierdzili oni, że produkowane siarczany są nieco wzbogacone w lekki izotop. W tej pracy stwierdziliśmy natomiast wyraźne zubożenie w ^{34}S rozproszonych siarczanych w porównaniu z średnią wartością $\delta^{34}\text{S}$ siarki rodzimej w całej próbce badanej rudy. Jak widać z tabeli, w przypadku gdy rozproszone siarczany tej grupy nie występują w znikomych ilościach, to obserwuje się zubożenie w ^{34}S o 7 do 9‰.

Skład izotopowy tlenu w siarczanych powstałych w reakcji utlenienia może być obliczony ze wzoru (11):

$$\delta_{\text{SO}_4^{2-}} = X(\delta_w + \epsilon_w) + (1 - X)(\delta_a + \epsilon_a), \quad [1]$$

gdzie

$$\delta_w = \delta^{18}\text{O} \text{ wody,}$$

$$\delta_a = \delta^{18}\text{O} \text{ powietrza (równa } +23\text{‰),}$$

$$\epsilon_w = 1000(\alpha - 1) \text{ jest miarą frakcjonowania w procesie przyłączenia tlenu z wody do siarczanych}$$

(α – współczynnik frakcjonowania),

ϵ_a – analogicznie jak ϵ_w , lecz dla tlenu atmosferycznego,

X – ułamek molowy tlenu czerpanego z wody.

R.M. Lloyd pokazał eksperymentalnie, że tlen czerpany z wody stanowi 68% tlenu użytego do utlenienia siarki. Pozostałe 32% stanowi tlen z powietrza. Ten sam autor przeprowadził doświadczenia, w których badał skład izotopowy pozostałego, nie zużytego przez bakterie do utlenienia siarki, tlenu. Na tej podstawie stwierdził on, że bakterie preferują lżejszy izotop tlenu powodując frakcjonowanie $\epsilon_a = -8,7\text{‰}$. Y. Mizutani i A. Rafter (14) wykazali, że takie frakcjonowanie jest niezauważalne w przypadku tlenu pobieranego z wody, czyli $\epsilon_w = 0$. Podstawiając powyższe dane do równania [1], otrzymujemy

$$\delta_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,68 \delta_w + 4,6\text{‰} \quad [2]$$

Zaobserwowane w tej pracy wartości $\delta^{18}\text{O}$ dla siarczanych typu II trafiają w przedział od -1‰ (próbka TS-1) do $+5,1\text{‰}$ (próbka TS-2, zawierająca znikomą ilość siarczanych typu II, z tego powodu pewniejszą ocenę górnej granicy $\delta^{18}\text{O}$ tych siarczanych mamy na podstawie

próbki TS-11 o wartości $\delta^{18}\text{O}$ równej $+4,35\text{‰}$. Zakładając, że gipsy wtórne wykrystalizowały w warunkach równowagi izotopowej, otrzymamy dla $\delta_{\text{SO}_4^{2-}}$ wartości $\delta^{18}\text{O}$ o $3,6\text{‰}$ mniejsze niż $\delta^{18}\text{O}$ w CaSO_4 . Zatem powinny one trafić w przedział od $-4,6$ do $+0,8\text{‰}$, skąd, na podstawie wzoru [2], wynika następujące oszacowanie $\delta^{18}\text{O}$ wody:

$$-13,5 < \delta_w < -5,6$$

Jest to przedział charakterystyczny dla $\delta^{18}\text{O}$ wód gruntowych pochodzenia meteorycznego (2). Widzimy więc, że siarczany typu II powstały w wyniku utlenienia siarki w środowisku wód lądowego pochodzenia.

WNIOSKI

1. Wykryto dwa genetycznie różne typy siarczanów rozproszonych w rudzie siarkowej:

Typ I charakteryzuje się podwyższonymi $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ w porównaniu z siarczanami ewaporatów. Są to przeważnie celestyny, których SO_4 pochodzi z jonu SO_4^{2-} uległego silnym zmianom składu izotopowego podczas bardzo intensywnej redukcji siarczanów. Szybkość redukcji w pewnych okresach formowania się złóż siarki musiała znacznie przekraczać szybkość dopływu świeżego SO_4^{2-} w wyniku ługowania ewaporatów, ponieważ obserwuje się silne wzbogacenie siarczanów w ^{34}S i ^{18}O , analogiczne do znalezionych laboratoryjnie w układach zamkniętych przy ograniczonej ilości siarczanów. Z tego powodu typ ten można nazwać siarczanami pozostałościowymi. Ich obecność najłatwiej stwierdzamy w złożu jako makroskopowe gniazda celestynów, znacznie rzadziej jako kryształki barytu. Jednakże z zaprezentowanych w tej pracy wyników widzimy, że występują one powszechnie w rudzie siarkowej w stanie rozproszonym jako SrSO_4 z pewną domieszką, być może, CaSO_4 . Siarczany pozostałościowe z nie istniejącej już kopalni „Piaseczno” wykazują największe wzbogacenie w ciężkie izotopy, co pozwala wyciągnąć wniosek, że w tym złożu procesy redukcji przebiegały najszybciej. Siarczany pozostałościowe dały również świadectwo, że procesy redukcji przebiegały w środowisku wód lądowych.

Typ II charakteryzuje się niższymi wartościami delta niż dla SO_4^{2-} oceanicznego. Siarczany tego typu nie są tak pospolite jak typu I. Są one spotykane tylko w pewnych partiach złoża, gdzie zaistniały warunki do utlenienia siarki (penetracja natlenionych wód infiltracyjnych, odpowiednia wartość pH wód złożowych). Na podstawie $\delta^{18}\text{O}$ tych siarczanów stwierdzono, że również procesy utleniania przebiegały w wodzie pochodzenia lądowego (meteorycznego). Ze względu na pochodzenie siarczany typu II mogą być nazywane wtórnymi.

2. Wykryto duży efekt naturalnego frakcjonowania izotopów siarki w procesie utleniania S do SO_4 . Jego kierunek jest zgodny z obserwowanym w laboratorium (15), lecz wartość $1000(\alpha - 1)$ jest o rząd wielkości większa.

3. Badanie $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ w siarczanach ma również aspekt ekonomiczny. Tylko za pomocą badań izotopowych jest możliwe jednoznaczne rozstrzygnięcie, czy ruda zawiera siarczany wtórne, a więc czy w złożu nie zaszły destrukcyjne procesy utleniania. Istnieje przypuszczenie (20), że obecność siarczanów wtórnych tworzących się prawdopodobnie na granicy siarki i wapieni zmniejsza wydajność eksploatacji złóż metodą wytopu podziemnego, z powodu tworzenia się warstwy zwilżanej przez stopioną siarkę. Badania izotopowe siarczanów pozostałościowych pozwalają określić intensywność procesów redukcji, co

może przyczynić się do oszacowania wielkości nowo odkrywanych złóż na podstawie próbek z pojedynczych lub nielicznych otworów wiertniczych. Można więc wykorzystywać skład izotopowy siarki i tlenu tych pospolicie występujących siarczanów jako jeszcze jedno kryterium uzupełniające poznane kryteria izotopowe (5, 6) do określenia czy złożo ma charakter przemysłowy.

Podziękowanie. Próbkę TS-12, S-1 i S-2 pochodzą z kolekcji prof. dr J. Szypy i dr Wójcika z Instytutu Chemii UMCS, pozostałe próbki dostarczyli dr inż. W. Urban i mgr inż. J. Kopeć z OBR Przemysłu Siarkowego „Siarkopol”. W pomiarach $\delta^{34}\text{S}$ brał udział S. Borycki. Wymienionym osobom autorzy serdecznie dziękują.

LITERATURA

1. 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.
2. Dowgiałło J. – Zastosowanie badań izotopów trwałych w hydrogeologii. Post. Nauk Geol. 1970 nr 1.
3. Hałas S. – An automatic inlet system with pneumatic change over valves for isotope ratio mass spectrometer. J. Phys. E: Sci. Instrum. 1979 vol. 12.
4. Hałas S. – Badanie procesów prowadzących do rozdzielania izotopowego siarki na przykładzie złóż siarki rodzimej w Tarnobrzegu. Pr. dokt. UMCS Lublin 1973.
5. Hałas S. – Współzależność między składem izotopowym siarki i węgla w złożach siarki rodzimej. Prz. Geol. 1973 nr 5.
6. Hałas S., Lis J., Szaran J., Żuk W. – Zmienność składu izotopowego H_2S w obecności złóż gazu ziemnego. Ibidem.
7. Hałas S., Mioduchowski L. – Skład izotopowy tlenu w wapniowych i strontowych minerałach siarczanowych i siarczanowych wód z różnych okolic Polski. Ann. UMCS Sectio AAA 1978 vol. 33.
8. Hałas S., Skorzyński Z. – An inexpensive device for digital measurements of isotopic ratios. J. Phys. E: Sci. Instrum. 1980 vol. 13.
9. Hałas S., Słowikowska I., Żuk W. – Izotopnyj skład sieronosnych izwiestniaków Tarnobrzega. VI Wsiesojuznyj Simpozium po stabilnym izotopom w geochemii. Tiezisy dokładow. Moskwa 1976.
10. Hałas S., Wołacewicz W. – Preparatyka dwutlenku siarki z siarczanów do analizy izotopowej siarki. Ann. UMCS Sectio AAA 1978 vol. 33.
11. Lloyd R.M. – Oxygen – 18 composition of oceanic sulfate. Science 1967 no. 156.
12. Lloyd R.M. – Oxygen isotope behaviour in the sulfate-water system. J. Geophys. Res. 1969 no. 73.
13. Mizutani Y., Rafter A. – Isotopic behaviour sulfate oxygen in the bacterial reduction of sulfate. Geochem. J. 1973 no. 6.
14. Mizutani Y., Rafter A. – Oxygen isotopic composition of sulfates. Part 4: Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulfate and in the oxydation of sulfur. N.Z.J. Sci. 1969 no. 12.
15. Nakai N., Jensen M.L. – The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxydation of sulfur. Geochim. Cosmochim. Acta 1964 vol. 28.
16. Osmólski T. – Problemy badań izotopowych polskich złóż siarki. Kwart. Geol. 1974 nr 4.

17. Pa w ł o w s k i S. — Geologia złóż siarki w Polsce. [W:] Geologia i surowce mineralne Polski. Biul. Inst. Geol. 1970 nr 251.
18. Sa k a i H. — Oxygen isotopic ratios of some evaporites from precambrian to recent ages. Earth Planet. Sci. Lett. 1972 vol. 15.
19. S t r u s z y ń s k i M. — Analiza ilościowa i techniczna. PWN 1957.
20. S z c z y p a J. — Informacja ustna.
21. Thode H. G., Monster J. — Sulfur isotope geochemistry of petroleum evaporites in ancient seas. AAPG 1965 no. 4.
22. Żuk W., Hałas S., Lis J., Szaran J. — Skład izotopowy siarki rodzimej ze złóż tarnobrzeskich. Prz. Geol. 1973 nr. 5.

S U M M A R Y

A suite of 16 samples of native sulfur ores from north miocene basin in Carpathian Foredeep was treated by concentrated HCl or 10% NaCl solution in order to extraction of dispersed sulfates. This procedure enables separation of SrSO_4 from CaSO_4 , which were found in amounts ranging from 20 ppm. to order of one thousand ppm. by mass. Both fractions of sulfates were studied isotopically ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$).

It was found that all sulfates dissolved by HCl and some of extracted by NaCl-solution are strongly enriched in heavy isotopes in comparison to evaporitic gypsum. The points representing their $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ values are spread along the stright line with slope of 2.85. This slope, accordingly to Mizutani and Rafter experimentall data, correspond to $\delta^{18}\text{O} \approx -7\text{‰}$ for water in which reduction processes took place.

A part of sulfates evolved by NaCl solution shows quite different isotopic compositions. Their points ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$) fall into the area of isotopic compositions of sulfates which originated by sulfur oxydation. This kind of dispersed sulfates is depleted in ^{34}S in comparison to native sulfur. In some cases was found a large difference between their $\delta^{34}\text{S}$ values up to 8.5 per mil. Using Lloyd's funda-

mental data on the behaviour of oxygen isotopes, the $\delta^{18}\text{O}$ value for water in which the oxydation took place was estimated. The range of obtained values (-13.5 to -5.6‰) indicates for the meteoritic origin of this water.

Translated by the author

Р Е З Ю М Е

Шестнадцать образцов сероносной руды из северного края миоценовых отложений Предкарпатской впадины обрабатывались концентрированной соляной кислотой или 10% раствором NaCl с целью выделения из руды рассеянных сульфатов. Применяемая обработка обеспечивала отделение целестинов (SrSO_4) от гипсов, которые находились в руде в количестве от 20 до порядка тысячи ppm. Обе фракции сульфатов анализировались по изотопному составу ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{34}\text{S}$).

Было обнаружено, что все сульфаты растворенные в HCl и некоторые из сульфатов экстрагированных раствором NaCl сильно обогащены тяжелыми изотопами по сравнению с гипсом эвапоритов. Экспериментальные точки соответствующие значениям $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{34}\text{S}$ этих сульфатов расположены вблизи прямой линии с наклоном 2,85. Такой коэффициент наклона, согласно экспериментальным данным Мизутаки и Рафтера, указывает на то, что восстановительные процессы протекали в воде со значениями $\delta^{18}\text{O} \approx -7\text{‰}$.

Остальные из сульфатов выделенных с помощью раствора NaCl сильно отличаются по изотопному составу от упомянутых выше. Экспериментальные точки ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{34}\text{S}$) этих образцов попадают в область значений дельта ^{18}O и ^{34}S сульфатов, которые образовались в процессах окисления серы. Эти сульфаты обеднены изотопом ^{34}S по сравнению с элементарной серой. В некоторых случаях наблюдается разница между значениями $\delta^{34}\text{S}$, достигающая $8,5\text{‰}$. Используя модель Ллойда, авторы сделали попытку оценки $\delta^{34}\text{S}$ вод, в которых происходило окисление серы. Диапазон вычисленных значений $\delta^{18}\text{O}$ (от $13,5\text{‰}$ до $5,6\text{‰}$) указывает на осадочное происхождение этих вод.