

STANISŁAW HAŁAS

Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej

BADANIA IZOTOPOWE SIARCZANÓW, WĘGLAŃÓW ORAZ WODY KRYSTALIZACYJNEJ GIPSÓW W UTWORACH MIOCENU PRZEDKARPACIA

UKD 550.84:549.76.02+549.74.02:551.782:553.661.1.061(438—13Przedkarpacie)

Celem tego komunikatu jest przedstawienie wyników najnowszych badań izotopowych wykonanych na próbkach pobranych z utworów miocenijskich Przedkarpacia. Większość tych próbek była już badana w poprzednich latach (25, 10, 12, 17), lecz badania ich zostały powtórnie wykonane z większą precyzją lub analizy izotopowe zostały rozszerzone na inne pierwiastki.

Powyższe zabiegi oraz przebadanie kilku nowych próbek z kolekcji doc. dr T. Osmólskiego wydatnie zwiększyły możliwości interpretacyjne, a także rzuciły nowe światło na procesy geochemiczne, które zachodziły w gipsach i powstałych z nich złożach siarki rodzimej.

1. Siarczany ewaporatów. W procesie krystalizacji siarczanów ze stężonej solanki morskiej następuje dość znaczne frakcjonowanie izotopów tlenu oraz niewielkie — siarki. Gipsy i anhydryty wykazują wzbogacenie o 3,5‰ w izotop ^{18}O (19), a tylko o 1,65‰ w izotop ^{34}S (22, 18) w porównaniu z siarczanem w roztworze. Badania $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w siarczanach ewaporatów różnego wieku (1) wskazują na dość duże wahania składu izotopowego (zwłaszcza siarki) w jonie siarczanowym dawnych zbiorników morskich, jednakże od miocenu do chwili obecnej stosunki izotopowe siarki i tlenu pozostają stałe.

Skład izotopowy tlenu w kilku próbkach ewaporatów

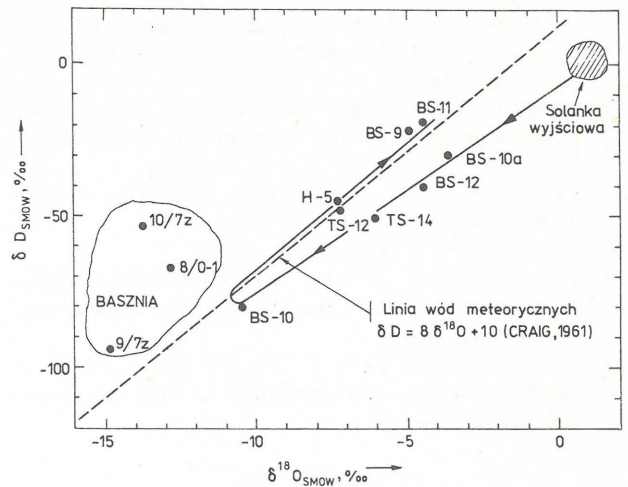
miocেনskich Przedkarpacia był zmierzony przez Hałas i Mioduchowskiego (12), skład izotopowy siarki zaś w dość dużej populacji próbek był badany przez Żuka i współpracowników (25) oraz Czermińskiego i Osmólskiego (4). Jednakże badania izotopowe siarki przeprowadzone w tym czasie cechowały się mniejszą dokładnością w porównaniu z precyzją pomiarów $\delta^{18}\text{O}$ wykonanych kilka lat później (12). Z tego względu pomiary $\delta^{34}\text{S}$ wykonano ponownie dla tych próbek ewaporatów, dla których były zmierzone wartości $\delta^{18}\text{O}$.

Nowe wartości $\delta^{34}\text{S}$ (tab. I) są nieco większe od opublikowanych poprzednio ze względu na stosowanie różnych wzorców oraz metod preparatyki chemicznej. Obecnie siarczany są preparowane metodą redukcji BaSO_4 do SO_2 za pomocą NaPO_3 (14), jako wzorzec zaś stosuje się BaSO_4 wytrącony z wody Atlantyku. Wartości $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ tego wzorca zmierzono względem międzynarodowych wzorców – siarki triolitu meteorytu Canyon Diablo oraz tlenu wody V-SMOW – z precyzją $0,05\text{‰}$ (14, 15). Obecne wyniki pomiarów izotopowych dla ewaporatów skupiają się wokół wartości $\delta^{18}\text{O} = 13,5\text{‰}$ i $\delta^{34}\text{S} = 23,0\text{‰}$. Biorąc pod uwagę wspomniane wyżej frakcjonowanie izotopowe podczas krystalizacji, otrzymujemy dla SO_4^{2-} miocেনskiego morza Przedkarpacia wartości $\delta^{18}\text{O} = 10,0$ i $\delta^{34}\text{S} = 20,4\text{‰}$. Są to liczby bardzo zbliżone do wartości delta SO_4^{2-} współczesnych zbiorników morskich. (tab. I).

Interesujące jest, że siarczany ewaporatów wykazują większe wahania składu izotopowego niż SO_4^{2-} współczesnych mórz połączonych z oceanem. Może to być spowodowane większą zmiennością stosunków izotopowych w obrębie zbiornika miocেনskiego, np. w wyniku krystalizacji, a także zmianami późniejszymi w warstwie gipsów. Te ostatnie są szczególnie prawdopodobne w miejscach, w których zachodziło formowanie się złóż siarki w wyniku bakteryjnej redukcji siarczanów przebiegającej w wodzie po rozpuszczeniu pewnej ilości siarczanów. Proces rozpuszczania pierwotnych siarczanów nie wprowadza zauważalnego frakcjonowania izotopów, co jest widoczne na przykładzie silnie zerodowanych gipsów osiarkowanych. Wzbogacony w ciężkie izotopy jon SO_4^{2-} może w pewnych warunkach powtórnie wykrytyzować jako BaSO_4 , SrSO_4 , a także CaSO_4 . Wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ takich siarczanów pozostałościowych są silnie skorelowane, dla siarczanów występujących w złożach siarki Przedkarpacia punkty reprezentujące wartości delta układają się wzdłuż prostej o nachyleniu 2.8 (17).

2. Węglany rudy siarkowej. Skład izotopowy węgla w wapieniach rudy siarkowej Piaseczna i Machowa badali: Hałas (10) oraz Czermiński i Osmólski (4). W obu pracach stwierdzono silnie ujemne wartości delta, charakterystyczne dla rop i bituminów, a nawet izotopowo lekkiego gazu ziemnego. Szczególnie wzbogacone w izotop lekki są węglany w masywnych złożach siarki, co świadczy o ich epigenetycznym pochodzeniu, w wyniku utleniania węglanów gazowych przez mikroorganizmy redukujące rozpuszczone siarczany. Typowe wartości $\delta^{13}\text{C}$ takich węglanów są poniżej -40‰ , jednakże na granicy złoża siarkowe – gipsy, węglany charakteryzują się wartościami $\delta^{13}\text{C}$ około -30‰ , co jest wartością zbliżoną do $\delta^{13}\text{C}$ bituminów w trzeciorzędowych osadach przedgórze Karpat. Dla tych bituminów Głogoczowski, Hałas i Żuk (8) podają zakres $\delta^{13}\text{C}$ od $-23,4$ do $-27,0\text{‰}$.

Obecne badania węglanów zostały rozszerzone na analizę izotopową tlenu. W celu zwiększenia kompleksowości badań izotopowych, przeprowadzono analizy węglanów z próbek rudy siarkowej, w których był badany skład



Skład izotopowy hipotetycznej wody pozostającej w równowadze izotopowej z wodą krystalizacyjną gipsów ewaporatów miocেনskich oraz prawdopodobna linia ewolucji $\delta^{18}\text{O}$ i δD tej wody.

The isotopic composition of hipotetic water remaining in isotopic equilibrium with water of crystallization of gypsum in Miocene evaporites and a probable evolution line of $\delta^{18}\text{O}$ and δD of this water.

Tabela I

SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI I TLENU W SIARCZANACH EWAPORATÓW MIOCENSKICH

| Próbka | Opis | $\delta^{34}\text{S}$ ‰ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ‰ |
|---|--|----------------------------|--|
| BS-9 | Gacki (kop. Dolina Nidy): selenity poziomu dolnego | 22,96 | 13,86 |
| BS-10 | Gacki: gips drobnokrystaliczny poziomu górnego | 22,87 | 12,98 |
| BS-11 | Gacki: selenity poziomu górnego, próbka pobrana z miejsca oddalonego o 100 m | 22,37 | 13,15 |
| H-5 | Kuczery k. Horodyńca: gipso-anhydryt pod wapieniami osiarkowanymi | 23,16 | 12,94 |
| T-30a | Piaseczno: ostańce gipsowe w złożu siarki | 24,60 | 14,42 |
| T-31 | Piaseczno: j.w. | 22,41 | 13,65 |
| T-39 | Piaseczno: gips osiarkowany | 23,60 | 13,34 |
| T-40 | Piaseczno: ostaniec gipsowy | 22,97 | 13,58 |
| SO ₄ ²⁻ współczesnych mórz: | | | |
| Atlantyck (wzorzec lab. UMCS) | | 20,06 | 9,91 |
| Pacyfik (wzorzec OGS-1) | | 20,05 | 9,67 |
| Bałtyk | | 19,8 | 9,86 |

izotopowy siarki rodzimej oraz rozproszonych siarczanów (17). Tabela II zawiera wyniki pomiarów składu izotopowego węgla i tlenu w skali PDB.

Otrzymane wartości $\delta^{13}\text{C}$ mieszczą się w dość wąskim przedziale, od $-39,3$ do $-44,3\text{‰}$, z wyjątkiem węglanu znalezionej w osiarkowanym gipsie na granicy gipsy – złoża, którego $\delta^{13}\text{C} = -29,1\text{‰}$ jest bliska $\delta^{13}\text{C}$ rozproszonych bituminów w osadach trzeciorzędowych. Biorąc pod uwagę fakt, że osady trzeciorzędowe wygenerowały głównie metan o wartości $\delta^{13}\text{C}$ od -60 do -65‰ , należy wnioskować, że przemiany chemiczne materii gipsów w wapienie osiarkowane miały dwa źródła materii organicznej: (1) gazowane węglowodory akumulowane w warstwie podścielającej gipsy piasków baranowskich ($\delta^{13}\text{C} \approx -60\text{‰}$) oraz (2) rozproszone bituminy ($\delta^{13}\text{C} \approx -26\text{‰}$), występujące obficie w serii gipsowej.

Tabela II
SKŁAD IZOTOPOWY WĘGLA I TLENU W WĘGLANACH RUDY SIARKOWEJ Z MACHOWA (M), JEZIÓRKA (J) I BASZNI (B) ORAZ WARTOŚCI $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ WODY, W KTÓREJ WĘGLANY SIĘ WYTRĄCIŁY ZAKŁADAJĄC TEMPERATURĘ ŚRODOWISKA $+10^\circ\text{C}$. BLIŻSZE DANE O PRÓBKACH W PRACY HAŁASA I KURPIEWSKI (1982).

| Próbka | Miejscowość | $^{13}\text{C}_{\text{PDP}}$ | $^{18}\text{O}_{\text{PDP}}$ | $^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{H}_2\text{O})$ |
|--------|-------------|------------------------------|------------------------------|---|
| TS-1 | M | -42,85 | -3,68 | -5,2 |
| TS-2 | M | -44,30 | -3,68 | -5,2 |
| TS-3 | M | -43,04 | -3,70 | -5,2 |
| TS-4 | M | -44,31 | -3,63 | -5,1 |
| TS-5 | M | -43,06 | -3,58 | -5,1 |
| TS-7 | M | -39,31 | -6,07 | -7,6 |
| TS-10 | J | -46,72 | -3,78 | -5,3 |
| TS-11 | J | -43,71 | -4,53 | -6,0 |
| TS-12 | J | -29,06 | -4,80 | -6,3 |
| TS-13 | B | -42,40 | -3,51 | -5,0 |

Tabela III
SKŁAD IZOTOPOWY TLENU I WODORU ($\delta^{18}\text{O}$ i δD W SKALI SMOW) W WODZIE KRYSZALIZACYJNEJ GIPSÓW ORAZ W HIPOTETYCZNEJ WODZIE POZOSTAJĄCEJ W RÓWNOWADZE IZOTOPOWEJ Z WODĄ KRYSZALIZACYJNĄ

| Próbka | Opis | Charakterystyka izotopowa | | | |
|--------|--|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| | | H_2O krystal. | | H_2O równowag. | |
| | | $\delta^{18}\text{O}$ | δD | $\delta^{18}\text{O}$ | δD |
| TS-12 | Jeziórko: silnie zerodowany selenit osiarkowany | -3,4 | -66 | -7,3 | -47 |
| TS-14 | Jeziórko: ostaniec gipsowy | -2,1 | -70 | -6,0 | -51 |
| BS-9 | Gacki: selenity | -1,0 | -41 | -4,9 | -22 |
| BS-10 | Gacki: drobnokrystaliczne gipsy zbite | -6,4 | -101 | -10,3 | -82 |
| BS-10a | j.w., gipsy wielokrystaliczne położone pod cienką warstwą gipsów zbitych | +0,2 | -48 | -3,7 | -29 |
| BS-11 | Gacki: selenity przezroczyste o wysokim stopniu czystości | -0,8 | -38 | -4,7 | -19 |
| BS-12 | Skorocice: gipsy wielokrystaliczne, próbka pobrana z grotu krasu gipsowego | -0,6 | -59 | -4,5 | -40 |
| H-5 | Kuczery k. Horyńca: gipso-anhydryt pod wapieniami osiarkowanymi | -3,4 | -65 | -7,3 | -46 |
| 8/0-1 | Basznia: gipso-anhydryt laminowany; głębokość 284,5 m | -9,0 | -87 | -12,9 | -68 |
| 9/7z | Basznia: gipso-anhydryt z siarką woskową o dużej zawartości bituminów; głębokość 292,0 m | -11,0 | -113 | -14,9 | -95 |
| 10/7z | Basznia: gipso-anhydryt z wprysnięciami siarki woskowej, brunatnej, bitumicznej; głębokość 294,0 m | -10,0 | -74 | -13,9 | -55 |

Jeśli założyć całkowite utlenienie materii organicznej do CO_2 w procesach złożowotwórczych, a następnie wytrącenie CaCO_3 , to dla typowego węglanu z $\delta^{13}\text{C} \approx -45\text{‰}$ udział obydwu wymienionych źródeł węgla byłby w przybliżeniu jednakowy. Jednakże takie założenie nie jest w pełni uzasadnione, układ może być częściowo otwarty i część CO_2 może wyemigrować z tworzącego się złoża. Ponieważ CO_2 w równowadze izotopowej z CaCO_3 w temperaturze $+10^\circ\text{C}$ zawiera o $9,2\text{‰}$ więcej lekkiego izotopu węgla (23), przeto w układzie częściowo otwartym

wyprodukowany węglan będzie izotopowo cięższy w porównaniu z utlenianym materiałem organicznym. O wytworzeniu się masywnych złóż siarki raczej zdecydowałby dopływ gazowych węglowodorów do ulegającej rozkładowi serii gipsowej. Ilość substancji bitumicznej nagromadzonej w gipsach jest niewystarczająca do całkowitej przemiany gipsów, jak to miało miejsce w przypadku złóż tarnobrzeskich.

Skład izotopowy tlenu w węglanach rudy tarnobrzeskiej był badany po raz pierwszy przez Hałasa, Słowikowską i Żuka (11). Ostatnio otrzymane wyniki dla próbek serii TS (tab. II), podobnie jak dane z 1976 r. odróżniają się od wartości $\delta^{18}\text{O}$ trzeciorzędowych wapieni morskich (13). Trzeciorzędowe wapienie morskie mają wartości $\delta^{18}\text{O}$ od $+0,23$ do $-4,58\text{‰}$ z jednym wyjątkiem ($-8,11\text{‰}$). Duże zróżnicowanie $\delta^{18}\text{O}$ tych wapieni jest charakterystyczne dla przybrzeżnej facji wapieni organogenicznych, utworzonych częstokroć w zbiornikach obficie zasilanych przez lekkie wody meteoryczne. W przypadku węglanów rudy siarkowej obserwujemy dość wysoką homogeniczność ich składu izotopowego, z wartościami $\delta^{18}\text{O}$ skupionymi wokół $-3,7\text{‰}$, z pewnymi odchyleniami in minus, co jest odzwierciedleniem zarówno homogeniczności izotopowej wody, w której te węglany się wytrąciły, a także stałości temperatury środowiska. Z doświadczeń laboratoryjnych (6) wynika, że różnica

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = \begin{cases} 1,0\text{‰} & \text{w temp. } 12^\circ\text{C} \\ 1,5\text{‰} & \text{w temp. } 10^\circ\text{C} \\ 2,0\text{‰} & \text{w temp. } 7^\circ\text{C} \end{cases}$$

gdzie $\delta^{18}\text{O}$ węglanu podana jest w skali PDB, wody zaś w skali SMOW. Zakładając temperaturę wody podziemnej, w której węglany się wytrąciły równą $+10^\circ\text{C}$, możemy oszacować $\delta^{18}\text{O}$ wody zasilającej powstające złoża siarki. Wyniki tych oszacowań mieszczą się w przedziale od $-5,1$ do $-7,6\text{‰}$, typowym dla wód zwykłych w zbiornikach podziemnych (5).

Zbliżoną wartość $\delta^{18}\text{O}$ tej wody, oszacowaną w zupełnie inny sposób, otrzymali Hałasa i Kurpiewski (17). Należy w tym miejscu także podkreślić, że wody występujące w rezerwuarach skalnych nie wykazują zauważalnych sezonowych zmian $\delta^{18}\text{O}$ mimo ogromnych wahań w opadach atmosferycznych (np. dla Lublina w 1979 r. od $-4,2$ do $-22,8\text{‰}$ wg Trembaczowskiego; 24). Wysoka homogeniczność wód zasilających może również wskazywać na zasilanie złóż przez duże rzeki. Według Osmólskiego (21), zasilanie złoża przez rzekę jest bardziej prawdopodobne ze względu na lokalizację masywnych złóż siarki w dolinach wielkich rzek.

3. Woda krystalizacyjna gipsów (WKG). Nowe światło na procesy geochemiczne, które miały miejsce w serii gipsowej Przedkarpacia, rzuciły badania Hałasa i Krouse (16) przeprowadzone częściowo na UMCS (analiza izotopowa tlenu), częściowo zaś na Uniwersytecie Kalgaryjskim w Kanadzie (pomiar δD wodoru). W tym komunikacie ograniczył się do krótkiego omówienia wyników (tab. III).

Zakładając, że gipsy wykrystalizowały w wodzie morskiej ($\delta^{18}\text{O} = \delta\text{D} = 0,0\text{‰}$) możemy spodziewać się, na podstawie określonych eksperymentalnie współczynników frakcjonowania izotopowego (9, 7), wartości $\delta^{18}\text{O} = +4,0\text{‰}$ i $\delta\text{D} = -20\text{‰}$ dla wody krystalizacyjnej. Wielkości tego frakcjonowania są stałe w szerokim zakresie temperatur (od 0 do 50°C). Z badań izotopowych WKG różnego pochodzenia wynika jednak, że gipsy łatwo tracą pierwotną wodę krystalizacyjną w kontakcie z wodami podziemnymi, na ogół pochodzenia meteorycznego. Wskutek tego WKG przybiera nowe wartości $\delta^{18}\text{O}$

δD dążąc do osiągnięcia równowagi izotopowej z wodą otaczającą gipsy. Z tego powodu zamiast rozważać bezpośrednio skład izotopowy WKG, przedstawia się graficznie $\delta^{18}O$ i δD hipotetycznej wody, która jest w równowadze izotopowej z WKG (ryc.).

Charakterystyczne zmiany składu izotopowego WKG może spowodować proces utraty wody krystalizacyjnej, a następnie regipsyfikacja. Jeśli ten proces przebiegał przy ograniczonej ilości wody zasilającej to, jak pokazali Matsubaya i Sakai (20), wartości $\delta^{18}O$ i δD będą znacznie odbiegać od prostej wód meteorycznych (2).

Jak widać z ryciny wody te zostały pobrane z różnych miejsc Przedkarpacia, głównie jednak wzdłuż północnej granicy zasięgu serii miocenijskich osadów chemicznych, gdzie zalegają one najpłycej. Analizie poddano próbki gipsów ze złóż siarki (Jeziórko, Basznia, Horyniec), odkrywkę w Gackach, gdzie gipsy są wydobywane do celów przemysłowych, jak też z rejonu krasu gipsowego (Skorocice).

Jeśli przyjmiemy, że pierwotna WKG była w równowadze z wodą morską, to najmniejsze zmiany składu izotopowego wody krystalizacyjnej zaszły w gigantycznych kryształach selenitów, której reprezentantem jest np. próbka BS-10a. Natomiast próbka BS-10, pochodząca z nadległej warstwy drobnokrystalicznych gipsów zbitych wykazuje drastycznie zmieniony skład izotopowy, spowodowany wymianą izotopową z wodą meteoryczną wybitnie wzbogaconą w izotopy lekkie. Wartości $\delta^{18}O$ i δD dla próbek gipsów wielokrystalicznych układają się na prostej „zmieszania” – między punktem odpowiadającym pierwotnej solance morskiej a BS-10 (ryc.). Punkty leżące wzdłuż linii Craiga (2):

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

lub nieco powyżej wskazują na całkowitą równowagę izotopową z wodami pochodzenia meteorycznego. Należy podkreślić, że ta równowaga zaszła z wodą o wartości $\delta^{18}O$, mieszczącej się w przedziale od $-4,5$ do $-7,3\text{‰}$, to jest ze zwykłą współczesną wodą podziemną.

Wyraźnie wychodzą poza ten zakres wartości $\delta^{18}O$ próbek z Baszni, dla których, ze względu na silnie ujemne wartości delta, zostało zapostulowane polodowcowe pochodzenie wody pozostającej w równowadze z wodą krystalizacyjną. W tym rejonie występują przeważnie gipso-anhidryty, a więc siarczany wapniowe, które bądź częściowo utraciły pierwotną wodę krystalizacyjną lub też utraciły ją całkowicie, a następnie uległy częściowej regipsyfikacji. Badania izotopowe potwierdzają drugą możliwość.

LITERATURA

1. Claypool G. E., Holser W. T., Kaplan I. R., Sakai H., Zak I. – The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.* 1980 nr 28.
2. Craig H. – Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 1961 nr 133.
3. Craig H. – The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. *Proc. Spoleto Conf. on Nuclear Geol.*, Ed.: Tongiorgi E., Spoleto 1963.
4. 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 3.
5. Dowgiałło J. – Zastosowanie badań izotopów trwałych w hydrogeologii. *Postępy Nauk. Geol.* 1970 nr 1.
6. Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C. – Revised carbonate-water scale, *Geol. Soc. Am. Bull.* 1953 nr 62.
7. Fontes J. C., Gonfiantini R. – Fractionnement isotopique de l'hydrogene dans l'eau de crystallization du gypse. *Comptes. Rend. Acad. Sci. Paris* 1967 nr 265.
8. Głogoczowski J. J., Hałas S., Żuk W. – Skład izotopowy węgla i siarki rop naftowych i bituminów rozproszonych w utworach cechsztyńskich Niziu Polskiego. *Nafta* 1977 nr 5.
9. Gonfiantini R., Fontes J. C. – Oxygen isotopic fractionation in the water of crystallization of gypsum, *Nature* 1963 nr 200.
10. Hałas S. – Współzależność między składem izotopowym siarki i węgla w złożach siarki rodzimej. *Prz. Geol.* 1973 nr 5.
11. Hałas S., Słowikowska I., Żuk W. – Izotopnyj sostaw sieronosnych izwiestniakow Tarnobrzega. VI Wsiesojuznyj simpozium po stabilnym izotopam w geochimii. Moskwa, 20–23 IX 1976.
12. Hałas S., Mioduchowski L. – Skład izotopowy tlenu w wapniowych i strontowych minerałach siarczanowych i siarczanach wód z różnych okolic Polski. *Ann. UMCS* 1978 nr 23 AAA.
13. Hałas S., Lis J., Szaran J., Trembaczowski A., Wołacewicz W., Żuk W. – Skład izotopowy węgla i tlenu z Wyżyny Lubelskiej. *Prz. Geol.* 1979 nr 3.
14. Hałas S., Wołacewicz W. – Direct extraction sulfur dioxide from sulfates for isotopic analysis. *Anal. Chem.* 1981 nr 53.
15. Hałas S., Lis J., Szaran J., Trembaczowski A. – Comparison of sulfur isotope standards used in different laboratories. *Ann. UMCS* 1980/1981 nr 24/25 AAA.
16. Hałas S., Krouse H. R. – Isotopic abundances of water of crystallization of gypsum from Miocene evaporite formation, Carpathian Foredeep, Poland. *Geochim. et Cosmochim. Acta* (w druku).
17. Hałas S., Kurpiewski A. – Skład izotopowy tlenu i siarki w siarczanach rudy siarkowej ze złóż tarnobrzeskich. *Prz. Geol.* 1982 nr 2.
18. Holser W. T., Kaplan I. R. – Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chem. Geol.* 1966 nr 1.
19. Lloyd R. M. – Oxygen isotope behaviour in the sulfate-water system. *J. Geophys. Res.* 1968 nr 73.
20. Matsubaya O., Sakai H. – Oxygen and hydrogen isotopes study on water of crystallization of gypsum from Kuroko type mineralization. *Geochem. J.* 1973 nr 7.
21. Osmólski T. – Problemy badań izotopowych polskich złóż siarki. *Kwart. Geol.* 1974 nr 4.
22. Thode H. G., Monster J. – Sulfur isotope geochemistry of petroleum, evaporites, and ancient seas. *Am. Assoc. Pet. Geol. Mem.* 1965 nr 4.
23. Thode H. G., Shima M., Rees C. E., Krishnamurty K. V. – Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate, and metal ions. *Can. J. Chem.* 1965 nr 43.
24. Trembaczowski A. – Siezonnnyje wariacii izotopnogo sostawa O i S atmosficznych osadkow. VIII

wsiesozujnyj simpozium po stabilnym izotopam w geochemii, Moskwa 11–14 XI 1980.

25. Żuk W., Hałas S., Lis J., Szaran J. – Skład izotopowy siarki rodzimej ze złóż tarnobrzeskich. Prz. Geol. 1973 nr 5.

SUMMARY

This report presents new, more precise stable isotope data and their interpretation for evaporite sulfates, sulfur-bearing carbonates and water of crystallization of gypsum in the Miocene formation of the Carpathian Foredeep, SE Poland. The isotopic data ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and δD) give further support for general model of epigenetic origin of the native sulfur ore deposits in this area and they cast some new light on geochemical processes which took place during deposition of gypsum and subsequent alteration.

S and O isotope abundances in evaporites are markedly uniform and consistent with their marine origin. Carbon isotopes in carbonates provide information on source of organic matter responsible for sulfate reduction, and it is concluded that the major source was methane generated in underlying strata, while oxygen isotope ratios show meteoric origin of water, in which underwent the deposition of the carbonates. The waters of crystallization of gypsum widely range in their D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios, depending on location, crystal size, and degree of erosion. The most negative delta values has been found in gypsum-anhydrite within Basznia deposit, which likely was due to partial regypsification of anhydrite in contact with water of glacial origin.

Translated by the author

РЕЗЮМЕ

Настоящая статья содержит новые, более прецизионные, данные по стабильным для сульфатов эвапоритов, серносных карбонатов и кристаллизационной воды гипсов из формации миоцена Прикарпатия (юго-восточная Польша). Изотопные данные ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ и δD) не только подтверждают модель эпигенетического происхождения месторождений самородной серы, но дают большое количество деталей по геохимическим процессам, которые имели место во время осаждения гипсов и последующих изменений.

Соотношения изотопов S и O в эвапоритах и их значительная однородность свидетельствуют об их морском происхождении. Изотопы углерода в карбонатах дают информацию об источнике органического вещества для восстановления сульфатов: главным источником является метан генерированный в нижележащих слоях. Изотопы кислорода указывают на метеорное происхождение вод, в которых протекало осаждение карбонатов. Изотопные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H кристаллизационной воды гипсов варьируют в больших пределах и зависят от места, размера кристаллов и степени эрозии. Наиболее отрицательные значения дельта были найдены в гипсо-ангидритах месторождений Башни, которые вероятно образовались вследствие частичной регипсификации ангидритов в контакте с водой ледникового происхождения.