

Przykład znacznego wzbogacenia siarczanów wód gruntowych w ciężkie izotopy siarki i tlenu w wyniku bakteryjnej redukcji

Andrzej Trembaczowski*

Siarczany morskie i morskiego pochodzenia są na ogół wzbogacone w ciężkie izotopy siarki i tlenu. Wyniki badań złóż siarczanowych o różnym wieku [31, 14, 24, 4, 2], pozwalają odtworzyć skład izotopowy siarczanów dawnych mórz i oceanów i prześledzić jego zmiany. Najlżejszą siarkę obserwuje się w siarczanie permskich ($\delta^{34}\text{S} +10\text{‰}$), najcięższą w kambryjskich (do $+35\text{‰}$), zawsze jednak siarczany morskie są wzbogacone w cięższą siarkę niż siarka juwenilna. Zjawisko to obserwuje się odkąd pojawiły się bakterie redukujące siarczany [30, 14], czyli od $2,2 \cdot 10^9$ lat, według nowszych prac [13].

Skład izotopowy morskich siarczanów kształtuje kilka czynników [25, 27, 15]. Bakteryjna redukcja jest tym czynnikiem właśnie, który powoduje wzbogacenie siarczanu w ciężkie izotopy. Wpływ wszystkich procesów równoważy się i od ostatnich 100 mln lat aż po dzień dzisiejszy wartości δ morskich siarczanów nie zmieniają się. Współcześnie $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ morskiego siarczanu wynoszą: $+20\text{‰}$ i $+9,9\text{‰}$. (Najnowsze badania przeprowadzili Leone, Ricchiuto i Longinelli [19]).

Bakteryjną redukcję siarczanów — redukcję dysymilacyjną — powodują bakterie beztlenowe, głównie *Desulfovibrio*, które oddychają nie tlenem, tylko siarką. Bakterie redukujące siarczany są pospolite, występują między innymi w głębszych partiach zbiorników wodnych lub w mule i powodują znaczne zubożenie siarczanu w lekkie izotopy siarki, i tlenu — a zatem wzbogacenie w ciężkie izotopy. Zjawisku temu oraz powodowanemu przez bakterie frakcjonowaniu izotopów siarki, poświęcono wiele prac [29, 12, 23, 16, 17, 21, 22, 26, 18].

Stwierdzono, że wyróżnienie izotopowe wynika z dużej różnicy szybkości reakcji lekkiego i ciężkiego izotopu siarki. Podczas redukcji siarczanu, skądinąd bardzo skomplikowanego procesu biochemicznego, połączenia pomiędzy lekką siarką i lekkim tlenem pękają łatwiej. Siarkowódor zabiera lżejszą siarkę, a cięższa pozostaje w siarczanie. W miarę postępującego procesu zwiększa się wzbogacenie pozostałego siarczanu w siarkę ^{34}S oraz tlen ^{18}O . Uważa się, że proces redukcji siarczanów powoduje największe zróżnicowanie izotopowe siarki w przyrodzie. Jest to efekt kinetyczny frakcjonowania izotopów i uzyskane wyróżnienie nie daje się wprost obliczyć. Zależy ono wprawdzie od temperatury, jak i innych czynników zewnętrznych,

jak np. ilość materii organicznej, ale nie jest to zależność bezpośrednia.

W warunkach laboratoryjnych uzyskiwano rozmaite rezultaty; od znacznego do niewielkiego wyróżnienia izotopowego, a nawet i efekt odwrotny, czyli wzbogacenie pozostałego siarczanu w lekki izotop! [18]. Lokalnie, beztlenowe warunki mogą bardziej sprzyjać procesom bakteryjnej redukcji i w konsekwencji większym efektom izotopowym. W morskim siarczanie obserwuje się to np. w Morzu Czarnym [17, 6].

Procesy redukcji mogą powodować też dalsze wzbogacenie siarczanów. Jeżeli wody podziemne rozpuszczają złoża, zawierają siarczany o charakterystycznym składzie izotopowym, podobnym do rozpuszczanych ewaporatów. Może też być i tak, że w wodach pod ziemią panują warunki sprzyjające dalszej redukcji siarczanów (spora liczba związków organicznych, brak tlenu). W takim przypadku rozpuszczony siarczan będzie dalej wzbogacany w ciężką siarkę i ciężki tlen, więc wartości $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ przesuną się na plus, osiągając np: $\delta^{34}\text{S} > 20\text{‰}$, a $\delta^{18}\text{O} > 12\text{‰}$ dla siarczanu ewaporatowego pochodzenia. Zjawisko takie obserwuje się w wielu wodach mineralnych. Wody zdrojowe w Busku, Solcu, Horyńcu, Cieclocinku, Świnoujściu, Kołobrzegu, Kamieniu Pomorskim, także i w Lipie k. Zaklikowa (ryc. 1),

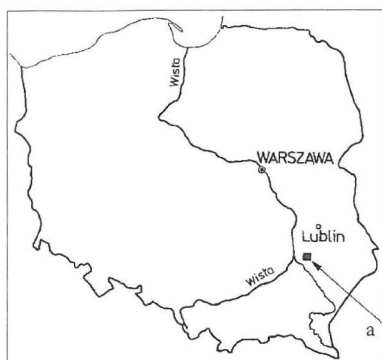
Tab. 1. Wyniki analiz izotopowych siarczanu w wodzie gruntowej w Lipie (odwiert k. nasycalni) i Zaklikowie (studnia w Rynku)

Okres obserwacji	29 IX 1977	12 VI 1978	20 V 1978	12 VII 1978
L I P A				
koncentracja SO_4^{2-} w mg/l	540	339	319	182
$\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ CDT	+32,25	+37,74	+39,61	+41,36
$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ SMOW	+14,25	—	+13,67	+13,29
Z A K L I K Ó W				
koncentracja SO_4^{2-} w mg/l	2	1	1	—
$\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ CDT	+63,5	—	+59,4	—
$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ SMOW	—	+21,4	—	—

Ocean Atlantycki: $\delta^{34}\text{S} = +20,06\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = +9,91\text{‰}$

Tab. 2. Szacowanie pierwotnej wartości $\delta^{34}\text{S}$ siarczanu dla różnych współczynników frakcjonowania α

C_0 (mg/l)	$\alpha = 1,010$	$\alpha = 1,015$	$\alpha = 1,020$	$\alpha = 1,025$
5	+47,8	+39,8	+31,7	+23,7
10	+40,9	+29,4	+17,8	+6,3
15	+36,8	+23,3	+9,7	-3,8
20	+33,9	+19,0	+4,0	-11,0
25	+31,7	+15,6	-0,5	-16,6
30	+29,9	+12,9	-4,1	-21,1
35	+28,3	+10,6	-7,2	-25,0
40	+27,0	+8,6	-9,9	—
45	+25,8	+6,8	-12,2	—
50	+24,8	+5,2	—	—
100	+17,8	—	—	—



Ryc. 1. Lokalizacja badanych wód (a)

Fig. 1. The localization of sampled area (a)

*Instytut Fizyki, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Plac M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

zawierają siarczany wzbogacone w ciężkie izotopy siarki i tlenu [5, 3, 35, 8, 9, 32, 28].

Znaczne wzbogacenie w ciężkie izotopy siarczanu wód gruntowych w Zaklikowie (studnia w Rynku), wykazały wrywkowe badania prowadzone w latach 1977–1978. Woda zawierała znikomą ilość siarczanu, poniżej 1 mg/l, oraz nieco siarkowodoru (wyraźnie wyczuwalny zapach), w ilości niedostatecznej jednak do oznaczenia. Wyniki tych analiz przedstawia tabela 1.

Jak widać, wzbogacenie siarczanu w ciężkie izotopy siarki i tlenu jest ogromne, a jego ilość w wodzie znikoma, rzędu 1 mg/l, czyli znacznie mniej niż rejestruje się w opadach atmosferycznych! Można by wytłumaczyć to zjawisko zaawansowaną redukcją niewielkiej ilości siarczanu. Ale jakiego siarczanu? Ewaporatowego? Glebowego? Mieszanej? Czy obserwowane siarczany mają jakikolwiek związek z siarczanami występującymi w oddalonej o 9 km Lipie? Z budowy geologicznej (ryc. 2) wynika, że gdzieś między Lipą a Zaklikowem kończy się zasięg siarczanów miocenów. Wody siarczanowe z Lipy leżą być może na skraju. Za ewaporatowym pochodzeniem przemawiają wysokie $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ wartości, niespotykane w innych wodach. Także niewielka odległość od Lipy nie wyklucza kontaktu tych wód z ewaporatami miocenowymi.

Można rozważyć więc dwie hipotezy:

1. Obserwowany siarczan jest mieszaniną glebowego i deszczowego, a dalej jest bardzo silnie zmieniony w procesie bakteryjnej redukcji siarczanu.

2. Wody zasilające tę studnię zawierają niewielką ilość ewaporatowego siarczanu, który dalej ulega redukcji.

Za drugą hipotezą przemawia sąsiedztwo ewaporatów k. Lipy. Całkowite rozstrzygnięcie nie jest wprawdzie możliwe, można jednak pośrednio próbować odgadnąć $\delta^{34}\text{S}$ siarczanu początkowego, korzystając ze wzoru:

$$\delta_0 = \delta - 1000 \cdot (\alpha - 1) \cdot \ln C/C_0$$

gdzie:

δ_0 — obecnie obserwowana wartość dla $\delta^{34}\text{S} = +63,5\text{‰}$

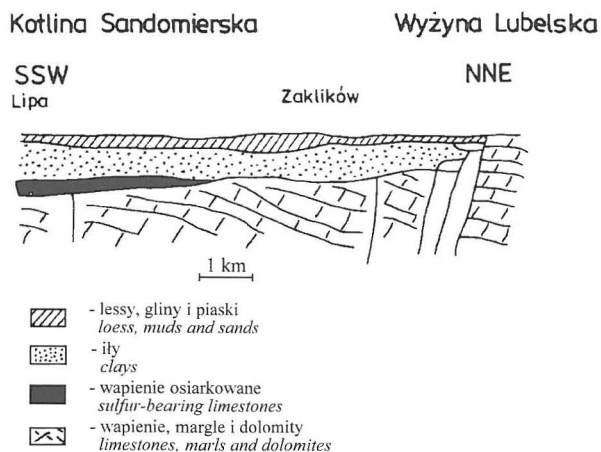
C — obserwowana koncentracja siarczanu = 1 mg/l

C_0 — zakładana wartość początkowa koncentracji siarczanu

α — zakładany współczynnik wyróżnienia izotopowego siarki.

W rzeczywistości ani współczynnik α , ani pierwotna koncentracja siarczanu nie są znane. Można jednak przyjąć, że: $1,005 < \alpha < 1,025$ [17]. Początkowa koncentracja siarczanu C_0 z pewnością nie przekraczała też 100 mg/l, a najprawdopodobniej była znacznie mniejsza. Opierając się na takich założeniach, można wyliczyć różne możliwe wartości $\delta_0^{34}\text{S}$ nieznanego siarczanu. Wyniki obliczeń przedstawia tabela 2.

Z obliczeń tych wynika, że gdyby mechanizm redukcji siarczanu, powodował maksymalne wyróżnienie izotopów siarki ($\alpha = 1,025$), to praktycznie każdy siarczan wyjściowy uzyskałby w wyniku bakteryjnej redukcji aż tak wysoką wartość $\delta^{34}\text{S} = +63,5\text{‰}$. Gdyby jednak początkowa koncentracja siarczanu była niewielka, np. mniejsza niż 5 mg/l, musiałby on mieć $\delta^{34}\text{S}$ większą niż 20‰, więc można by zakładać ewaporatowe pochodzenie siarczanu. Oczywiście taka niewielka koncentracja siarczanu jest możliwa. Współczynnik frakcjonowania izotopów siarki

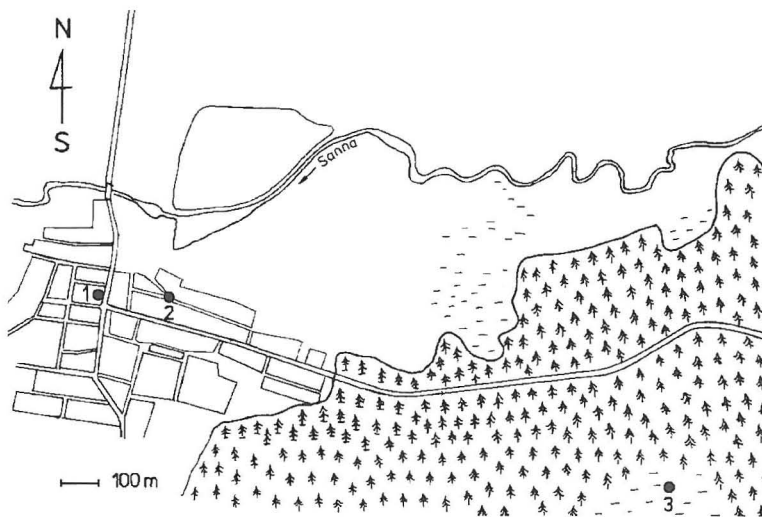


Ryc. 2. Przekrój geologiczny przez krawędź Wyżyny Lubelskiej. Pomiędzy miejscowościami Lipą i Zaklikowem kończy się zasięg występowania wapieni osiarkowanych [wg 1]

Fig. 2. Geological cross-section through the edge of the Lublin Upland. Sulfur-bearing limestones pinch out between Lipa and Zaklików [after 1]

może być też mniejszy — dlaczego miałyby być maksymalne? W takim razie należy przypuszczać, że pierwotna wartość $\delta^{34}\text{S}$ na pewno była wysoka — kilkanaście promil? — lub jeszcze wyższa. Możliwe więc, że w wodzie występuje siarczan ewaporatowego pochodzenia, co najwyżej zmieszany z siarczanem glebowym i deszczowym. Skąd zatem biorą się tak wysokie wartości $\delta^{34}\text{S}$ siarczanu w wodzie gruntowej? Całkowicie rozstrzygnąć zagadki nie uda się tym sposobem.

Obecność siarkowodoru można stwierdzić także i w innej zaklikowskiej studni. Studnia ta znajduje się na ul. Zamkowej, kilkaset metrów na wschód od Rynku, a więc pomiędzy studnią w Rynku a lasami (patrz ryc. 3). Kierunek wschód-zachód jest zgodny ze spływem rzeki Sanny, można więc oczekiwać, że także i kierunek spływu płytszych wód podziemnych jest podobny. Badania wód powierzchniowych tego terenu wykazały ([32], Trembacowski praca w przygotowaniu) znaczne wzbogacenie siarczanów w ciężkie izotopy siarki i tlenu w leśnych wodach bagiennych. Efekt



Ryc. 3. Szkic sytuacyjny badanych wód w Zaklikowie; 1 — studnia w Rynku, 2 — studnia na ul. Zamkowej, 3 — bagno Dubis

Fig. 3. The localization of sampled water in Zaklików; 1 — well at Rynek, 2 — well at Zamkowa street, 3 — Dubis marsh

ten, bez wątpienia, powodują procesy redukcji dysymilacyjnej siarczanu. Bakterie redukujące siarczan występują w środowisku beztlenowym, bogatym w związki organiczne, a więc także i w bagnach, lub podmokłej glebie. Takie warunki występują lokalnie w lasach w pobliżu Zaklikowa**. Porównawcze badania składu izotopowego siarczanu wód obu tych studni przeprowadziłem w czerwcu 1993 roku.

Metoda

Jon siarczanowy wytrąca się z wody chlorkiem baru zakwaszonym kwasem solnym. Uzyskany czysty siarczan baru rozkłada się dalej w próżni, w wysokiej temperaturze, do dwutlenku siarki, do badań $\delta^{34}\text{S}$ [11] lub dwutlenku węgla, do badań $\delta^{18}\text{O}$ [20]. Siarczan baru należy wytrącać z pobranej wody natychmiast, aby uniknąć zmian, jakie mogą spowodować bakterie. Do takich analiz zwykle wystarcza od 1 do 5 l wody. Jednak w tym przypadku skrajnie małą koncentrację siarczanu należało zrekomensować ogromną ilością pobranej wody, aż do 150 l na jedną próbkę!

Siarczan wytrącano codziennie, w czystych naczyniach, z jednorazowej porcji kilkunastu litrów, przez przeszło tydzień. Skład izotopowy siarki i tlenu oznaczono przy pomocy zmodyfikowanego spektrometru mas MI-1305 [7, 10]. Próbkę były dwukrotnie preparowane, a każdy pomiar na spektrometrze powtarzany, jeżeli tylko ilość próbki na to pozwalała. Błąd oznaczeń takich pomiarów był mniejszy niż $1\sigma = 0,1\%$, stąd dwie cyfry po przecinku w tabelach. Wyniki analiz przedstawia tabela 3.

Tab. 3. Porównanie składu izotopowego siarki i tlenu w studniach i w bagnie leśnym

Pochodzenie siarczanu	$[\text{SO}_4^{2-}]$ w mg/l	$\delta^{18}\text{O}$ wody SMOW (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ CDT (‰)
Studnia na ul. Zamkowej	1,3	-10,06	+18,98	+56,82
Studnia w Rynku	≈0,1	-10,05	+25,8	+54 ±2*
Bagno Dubis czerw.1991	5,6	-7,73	+22,09	+42,85

*bardzo mała ilość próbki

Wnioski

1. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ wody obu studni są identyczne. Są to wartości typowe dla wód gruntowych. W tym samym czasie $\delta^{18}\text{O}$ wód powierzchniowych wynosiły ok. -9% .

2. Studnia położona bliżej lasu zawiera więcej siarczanu niż studnia w rynku. Jest to także ilość znikoma. Siarczan ten wykazuje tak samo ogromne wzbogacenie w ciężkie izotopy siarki i tlenu.

Można więc uznać, że siarczany w tych wodach pochodzą z leśnej gleby i nie mają nic wspólnego z ewaporatami mioceńskimi. Potwierdza to skład izotopowy siarczanu wody bagiennej pobranej ok. 50 cm pod „kożuchem” mchów i szczątków roślinnych pokrywających bagno (tab. 3). Z porównania wartości $\delta^{34}\text{S}$ siarczanów w obu studniach, wo-

dzie bagiennej oraz obliczonych (tab. 2) wynika, że siarczany z bagien mogą uzyskać tak wysokie wartości $\delta^{34}\text{S}$, jak w obserwowanych studniach nawet przy niewielkim dalszym frakcjonowaniu (z $+43\%$ na $+56\%$). Największe wzbogacenie w ciężkie izotopy następuje więc w bagnach, gdzie $\delta^{34}\text{S}$ osiąga ponad $+40\%$, prawdopodobnie z początkowych wartości rzędu od $+5\%$ do $+12\%$ ([32], Trembaczowski praca w przygotowaniu).

Przedstawiony przykład dowodzi, jak znaczne wzbogacenie siarczanu w ciężkie izotopy siarki i tlenu może spowodować bakteryjna redukcja. Bakterie redukujące siarczany pospolicie występują wszędzie tam, gdzie znajdują sprzyjające warunki życiowe — brak tlenu i obfitość związków organicznych — czyli w mokrych glebach, bagnach, w osadach dennych cieków i zbiorników wodnych, wodach podziemnych. Przy interpretowaniu wyników badań izotopowych nie można więc zaniedbywać wpływu redukcji. Przykład ten dowodzi także, że obecność jonu siarczanowego z ciężką siarką niekoniecznie musi świadczyć o morskim — ewaporatowym pochodzeniu siarczanu.

Literatura

- BIELECKA M. 1967 — Biul. Inst. Geol., 206: 114–169.
- CLAYPOOL G. E., HOLSER W. T., KAPLAN I. R., SAKAI H., ZAK I. 1980 — Chemical Geology, 28: 199–260.
- CORTECCI G., DOWGIAŁŁO J. 1975 — Jour. Hydrogeology, 24: 271–282.
- DAVIES G. R., KROUSE H. R. 1975 — Geol. Surv. Canada Pap., 75-1(B): 221–225.
- DOWGIAŁŁO J. 1973 — Prz. Geol., 21: 282–284.
- GRINIENKO W. A., GRINIENKO L. N. 1974 — Geochemija izotopow siery. Nauka, Moskwa.
- HAŁAS S. 1979 — Jour. Phys. E. Sci. Instrum., 18: 417–420.
- HAŁAS S., LIS J., SZARAN J., ŻUK W. 1973 — Prz. Geol., 21: 280–281.
- HAŁAS S., MIODUCHOWSKI L. 1978 — Annales UMCS, Sectio AAA, 23: 115–130.
- HAŁAS S., SKORZYŃSKI Z. 1980 — Jour. Phys. E. Sci. Instrum., 13: 346–349.
- HAŁAS S., WOŁĄCEWICZ W. 1981 — Anal. Chem., 53: 685–689.
- HARRISON A. G., THODE H. G. 1957 — Trans. Faraday Soc., 53: 1646–1651.
- HATTORI K., KROUSE H. R., CAMPBELL F. A. 1983 — Science, 221: 549–551.
- HOLSER W. T., KAPLAN I. R. 1966 — Chem. Geol., 1: 93–135.
- HOLSER W. T., KAPLAN I. R., SAKAI H., ZAK I. 1979 — Ibidem, 25: 1–17.
- KAPLAN I. R., RITTENBERG S. C. 1964 — Jour. Gen. Microbiol., 34: 195–212.
- KEMP A. L. W., THODE H. G. 1968 — Geochim. Cosmochim. Acta, 32: 71–91.
- KROUSE H. R., MCCREARY R. G. L. 1979 — Biochemical cycling of mineral forming elements. Trudinger P.A., Swaine D.J. Studies in Environmental Science 3. Elsevier, New York.
- LEONE G., RICCHIUTO T., E., LONGINELLI A. 1987 — [W:] Studies on Sulphur Isotope Variations in Nature, IAEA, Vienna: 5–14.
- MIZUTANI Y. 1971 — Geochem. Jour., 5: 69–77.
- MIZUTANI Y., RAFTER T. A. 1969 — N. Z. J. Sci., 12: 60–68.
- MIZUTANI Y., RAFTER T. A. 1973 — Geochem. Jour., 6: 183–91.

**Doskonałą ilustracją tego zjawiska są zmiany siarczanu obserwowane w rzekach Łukawicy i Złodziejce, które przepływają przez leśne bagna i stawy. Charakterystyczne jest zmniejszenie koncentracji jonu SO_4^{2-} i jednoczesny wzrost $\delta^{34}\text{S}$ wzdłuż biegu rzeki, jak i sezonowe zmiany.

- 23 NAKAI N., JENSEN M. L. 1964 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1893–1912.
- 24 NIELSEN H. 1979 — [W:] *Isotope Geology*. E Jager, J. C. Hunziker, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg: 283–312.
- 25 REES C. E. 1970 — *Earth Planet. Sci. Let.*, 7: 366–370.
- 26 REES C. E. 1973 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1141–1162.
- 27 REES C. E., JENKINS W. J., MONSTER J. 1978 — *Ibidem*, 42: 377–381.
- 28 SZARAN J., NIEZGODA H., JASIŃSKA B., HAŁAS S. 1994 — *Kwart. Geol.*, 38: 603–608.
- 29 THODE H. G., KLEERKOPER H., MCELCHERAN D. 1951 — *Isotope Research*, 4: 581–582.
- 30 THODE H. G., MACNAMARA J., FLEMING W. H. 1953 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3: 235–243.
- 31 THODE H. G., MONSTER J. 1965 — [W:] *Fluids in sub-surface environmental*, A. Young, I. E. Galley (ed.), *Mem. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 4: 367–377.
- 32 TREMBACZOWSKI A., HAŁAS S. 1993 — *Isotopenpraxis*, 28: 215–228.
- 33 TREMBACZOWSKI A., LIS J., SZARAN J., ŻUK W. 1981 — *Freiberg Forschungh.*, C360: 33–41.
- 34 TREMBACZOWSKI A. — Sulphur and oxygen isotope behaviour in sulphates of small rivers and streams as a reflection of sulphur cycling in natural environment. In prep.
- 35 ŻUK W., SZARAN J., HAŁAS S., LIS J. 1973 — *Prz. Geol.*, 21: 271–273.

Summary

This paper presents the patterns of groundwaters, which contain vestigial amount of hydrogen sulphide and sulphate

(less than 1 mg/l). These sulphates are strongly enriched in heavy isotopes ^{34}S and ^{18}O ($\delta^{34}\text{S} > +60\%$). The dissimilatory reduction of the sulphate by bacteria, is the cause of this great enrichment. The question is the origin of these sulphates — it is unknown.

The Miocene sulphates have been found in the groundwater at the distance about 9 km to the South (see Fig. 1, 2). These sulphates are enriched in heavy isotopes by reducing bacteria too ($\delta^{34}\text{S} = +40\%$) (see Fig. 2 and Tab. 1). The assessment of $\delta^{34}\text{S}$ of primary sulphate is presented in Table 2. Calculations of δ -values depend on the amount of primary sulphate and fractionation factor α . Both these parameters are unknown, and may be variable. The results of these calculations are not unequivocal, and they cannot testify the origin of the sulphates. Sulphates may come from forest-marshy-waters as well, where they are reduced by bacteria, and enriched in heavy sulphur too ($\delta^{34}\text{S} > +40\%$). It is possible, that shallow groundwaters flow from E to W, like the Sanna river (see Fig. 3). So, the participation of forest-marshy-sulphates in the shallow groundwater at Zaklików is possible.

The investigation of another well allows to solve this question. The second well is situated towards the forest (see Fig. 3). The amount of sulphate in this groundwater is very small too (1 mg/l), and the sulphate is enriched in heavy isotopes ($\delta^{34}\text{S} > +56\%$, see Tab. 3).

The above considered patterns confirm, that high values of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of sulphates do not necessarily testify to marine-evaporitic origin. However, it confirms the results of dissimilatory reduction processes.