

UWAGI NA TEMAT BADAŃ IZOTOPOWYCH PRZEDKARPACKICH ZŁÓŻ SIARKI RODZIMEJ

W nr 5, 1973 r. „Przeglądu Geologicznego” opublikowano artykuły będące plonem sesji naukowej Sekcji Genezy Złóż Rud PTG, na temat badania składu izotopowego siarki i węgla w złożach na terenie Polski. W komunikatach W. Żuka i in. oraz S. Hałas przedstawiono po raz pierwszy wyniki badań prowadzonych na UMCS w Lublinie nad poznaniem składu izotopowego rud siarkowych z kopalni Piaseczno k. Tarnobrzega. Ogółem przedstawiono wyniki kilkudziesięciu analiz izotopowych siarki rodzimej i siarczanów oraz kilkanaście oznaczeń izotopowych węgla skał węglanowych. Treść niniejszego artykułu stanowi istotne uzupełnienie dotychczasowych prac z dziedziny poznania składu izotopowego złóż rejonu lwowskiego, intencją zaś autora jest przedstawienie, na podstawie publikowanych materiałów badawczych, poglądu na przyczyny różnicowania stosunków izotopowych siarki i węgla w złożach siarki rejonu przedkarpackiego.

SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI

Według badań A. P. Winogradowa et al. (30) stosunek S^{32}/S^{34} w siarce rodzimej Przedkarpacia waha się od 21,87 do 22,10, co odpowiada przedziałowi δS^{34} od +15,08 do +4,52‰. Wielkość rozrzutu wskaźnika δS^{34} dla złóża tarnobrzęskiego według pierwszych badań W. Żuka et al. (33) zamykała się w granicach od +15 do +3‰, a więc nie wykraczała poza skrajne wartości wyznaczone przez badaczy radzieckich dla złóż wschodniego Przedkarpacia. Ostatnio W. Żuk et al. (35) rozszerzają nieco zakres rozrzutu składu izotopowego siarki, uzależniając go od pozycji siarki w złożu. Tą drogą wydzieleno grupę o rozrzucie δS^{34} w granicach od +17 do +6‰, reprezentującą rudy siarkowe z wapieni osiarkowanych pozbawionych w profilu serii wkładki gipsu. Wartości skrajne oparto na wynikach 55 oznaczeń. Pozostałe dwie grupy o wartości δS^{34} od około +1 do -5‰ odpowiadają mają siarce pochodzącej ze stref kontaktu osiarkowanych wapieni z gipsami okalającymi. Tak więc należałoby rozszerzyć granice wskaźnika δS^{34} dla złóż Przedkarpacia od +17 do -5‰.

Trudno dopatrywać się jednak istotniejszych zmian w składzie izotopowym siarki w siarce rodzimej Przedkarpacia w zależności od pozycji badanej próbki w profilu pionowym serii. Według badań z 1970 r. (33) różnica składu izotopowego siarki jednego profilu wynosiła 5‰ (strop +14‰, spąg +9‰), natomiast według tych samych autorów (35) średnia różnica między stropem a spagiem dla 5 profili zmalała do 3,5‰ (strop +12‰, spąg +8,8‰). Istnieje uzasadnione podejrzenie, iż przy większej ilości przebadanych profili różnice mogą ulec stopniowemu zanikowi.

Ciekawe jest natomiast stwierdzenie braku różnic w składzie izotopowym występujących wspólnie skupień siarki krystalicznej i pylastej (35). Szkoda, że autorzy nie wyjaśniają, co rozumieją pod pojęciem „wspólnego występowania” oraz że nie podają na podstawie jakich proporcji wzajemnych obu typów skupień opierają swe wnioski.

Nieco węższy rozrzut wartości δS^{34} niż w złożach Przedkarpacia (od ok. +2 do ok. +12‰), wy-

kazują próbki siarki rodzimej z wapieni osiarkowanych złóż sycylijskich (5).

Skład izotopowy siarki rodzimej z czap kalcytowych i anhydrytowych wysadów solnych Teksasu i Luizjany jest dość wyrównany dla poszczególnych złóż. Siarka rodzima pojawiająca się w utworach czapy wysadu Boling ma skład izotopowy wyrażony bardzo wąskimi granicami rozrzutu (δS^{34} od +5,3 do +0,9‰). Podobny rozrzut wartości jak dla złóż Przedkarpacia został stwierdzony w złożu Spindletop, gdzie δS^{34} ulega zmianie w przedziale od +16,4 do około +1,8‰. Nieco odmiennie kształtowały się natomiast wskaźniki δS^{34} dla złoża Moss Bluff, gdzie zaznacza się nieco wyższe wzbogacenie siarki rodzimej w S^{32} . Wyraża się to ujemnymi wartościami wskaźnika (od -4,5 do -9,4‰; 6).

W przeciwieństwie do siarki rodzimej siarka siarczanowa wykazuje zależność składu izotopowego od typu koncentracji skupień siarczanowych. Należy w tym wypadku wyodrębnić nagromadzenia siarczanów w postaci zwartych kompleksów skalnych, ograniczających transwersalnie i wertykalnie strefy węglanowe oraz drobne wtarcenia siarczanów, notowane w rudzie siarkowo-węglanowej stref osiarkowanych. W zwartych kompleksach gipsów i anhydrytów przedkarpackiego basenu siarkonośnego siarka siarczanowa ma dość jednorodny skład izotopowy (od +22,1‰ do +19,9‰). Według badań W. Żuka et al. (35) zwarte skupienia gipsów w rejonie Piaseczna mają bardzo wyrównane wartości δS^{34} od +21,7 do +20,2‰. Autorzy ci określają skład izotopowy gipsów miocenskich z rejonu Gacek i Horyńca jako zamykający się również w wąskim przedziale δS^{34} od +20,9 do +19,9‰. Tylko w jednym znanym autorowi wypadku δS^{34} osiągnęła w gipso-anhydrytach rząd +30‰ (otwór na 2054; 1). Natomiast siarczany pochodzące z osiarkowanych i płonnych wapieni charakteryzują się znacznie większym rozrzutem δS^{34} , z wyraźnie zaznaczającą się tendencją do wzbogacenia w S^{31} względem siarczanów, reprezentujących zwarte kompleksy skalne. Siarczany rozproszone w rudzie dają wartości wskaźnika δS^{34} od +54,1 do +19,28‰. Niestety nie dysponujemy obecnie danymi odnośnie do składu izotopowego rozproszonych drobnych skupień gipsu w rudzie siarkowej złóż polskich. Znane jest jedynie jedno oznaczenie wtórnego celestynu w rudzie. Wartość δS^{34} dla celestynu wynosi według W. Żuka et al. +51,3‰. (35).

Charakterystyczne jest, że siarczany pojawiające się w strefach przejściowych gipso-węglanowych reprezentują na ogół wartości pośrednie (δS^{34} od +40 do +20‰). Obecnie brak jest szerszego materiału analitycznego, umożliwiającego prześledzenie ewentualnych zmian składu izotopowego siarczanów w profilu rudonośnej serii basenu siarkonośnego Przedkarpacia.

Siarczany czap anhydrytowych złóż wysadowych Teksasu i Luizjany oraz gipsy, a częściowo i gipso-węglany złóż sycylijskich reprezentują podobny rozkład wartości δS^{34} jak u gipsów i anhydrytów przedkarpackich. Siarczany z czapy kalcytowej wysadu Boling wyróżniają się znaczną zmiennością składu izotopowego oraz wyraźnym wzbogaceniem w S^{34} w odniesieniu do siarczanów ze strefy anhydrytovej. Siarczany z masy solnej wysadu mają zbliżone stosunki izotopowe do siarczanów czapy anhydrytovej, przy czym można zaobserwować w nich nieznaczne wzbogacenie w S^{32} .

Podobnie jak w złożach Przedkarpacia i Sycylii, również i w złożach rejonu Zatoki Meksykańskiej stosunki izotopowe siarki w siarczanach stref kal-

cytowych wyróżniają się wyraźnym wzbogaceniem w S^{34} w odniesieniu do siarczanów z głębszych stref anhydrytowych i solnych. Skład izotopowy tych siarczanów jest zwykle niejednorodny, co przejawiać się może nawet znacznymi zmianami dla poszczególnych skupień, pochodzących z tej samej próbki (6).

Cennych danych odnośnie do składu izotopowego siarki wód trzeciorzędowych z rejonu polskiego Przedkarpacia dostarczyły analizy wykonane na UMCS w Lublinie (36). Wyniki badań składu izotopowego siarki ze źródeł mineralnych w rejonie Swoszowic, Buska, Solca i Horyńca wykazały, że wartość δS^{34} dla siarczanów rozpuszczonych w badanych wodach są zbliżone lub większe od $+20\%$ (od $+17,8$ do 32%), a więc oscylują w zakresie wartości średnich dla gipsów miocenu przedkarpackiego.

Podobnie stosunki izotopowe siarki w siarczanach rozpuszczonych w wodach złóż amerykańskich pokrywają się dość ściśle ze składem izotopowym skupień siarczanowych ze strefy czapy kalcytowej, a zatem są to siarczany wyraźnie wzbogacone w S^{34} względem siarczanów ze strefy anhydrytowej i solnej. Skład izotopowy siarkowodoru w wodach źródeł mineralnych rejonu północnego obrzeżenia zapadliska przedkarpackiego kształtuje się w granicach δS^{34} od -7 do $+10\%$ (36). Tak więc skład izotopowy siarkowodoru bądź odpowiada siarce rodzimej, bądź nieznacznie od niego odbiega w kierunku lekkiego wzbogacenia w izotop S^{32} . Analogiczną sytuację zaobserwował W. H. Feely i J. L. Kulp (6) dla stref złóż amerykańskich, objętych wpływem eksploatacji metodą Frascha.

SKŁAD IZOTOPOWY WĘGLA

Zdaniem G. T. Saksejewa (22) skały węglanowe siarkonośnego basenu Przedkarpacia można podzielić na dwie grupy, do pierwszej zalicza wapienie z góry Rytyń i odpowiadające im analogi z brzeżnej, północnej strefy zapadliska przedkarpackiego. Są to, jak należy rozumieć, wapienie nadgipsowe, występujące w przystropowych partiach facji węglanowej. Do tego samego typu należałoby zaliczyć również wapienie występujące poza granicami złóż siarkowych. Są to wapienie, charakteryzujące się podwyższoną zawartością C^{13} . Wartość wskaźnika δC^{13} dochodzi u nich do -27% . Do grupy drugiej zalicza wapienie, określone jako „genetycznie związane z gipsoanhydrytami”. Należy przez to rozumieć wapienie osiarkowane, stanowiące facjalny analog skał siarczanowych. Są to skały węglanowe, zawierające podwyższoną zawartość C^{13} , przy współczynniku δC^{13} , w przedziale od -32 do -65% .

Autor ten (22) wyróżnia ponadto grupę pośrednią węglanów, charakteryzującą się dużym rozrzutem wartości δC^{13} od -11 do -57% . Są to wapienie nadgipsowe, występujące w konturach złóż siarkowych i zwykle pozbawione skupień rudnych. Zdaniem G. T. Saksejewa wapienie te mają przynależać genetycznie do grupy pierwszej. Charakteryzują się one współwystępowaniem zmiennej ilości epigenetycznego kalcytu, wzbogaconego lekkim izotopem węgla C^{12} . Wzrost ilościowy w wapieniach tego typu „lekkiego”, wtórnego kalcytu może w skrajnych wypadkach doprowadzić do ekstremalnej wartości δC^{13} -53% , charakterystycznej dla drugiej grupy skał węglanowych. Wapienie te reprezentują skały o daleko posuniętym procesie zastąpienia pierwotnych węglanów wtórnym kalcytem. Według G. T. Saksejewa pierwotne węglanowe pochodzenie skał tego typu uwidoczni się w warunkach zalegania i (poza nielicznymi wyjątkami) brakiem osiarkowania.

Według G. P. Mamczura (17) siarka rodzima koncentruje się na Przedkarpaciu w skałach węglanowych o δC^{13} poniżej -30% , natomiast w wapieniach o δC^{13} powyżej tej wartości siarka praktycznie nie występuje. Autor ten za A. P. Winogradowem et al. (30) określa wapienie ratyńskie jako utwory nie mające związku z procesami siarkotwórczymi. Autorzy ci podkreślają, podobnie jak G. T. Saksejew (22), wyraźną odrębność pod względem składu izo-

topowego węgla wapieni ratyńskich od osiarkowanych i nieosiarkowanych wapieni nadgipsowych złóż przedkarpackich. Według A. P. Winogradowa et al. (30) wapienie nieosiarkowane, typu ratyńskiego są pod względem składu izotopowego węgla odpowiednikami przewarstwień skał węglanowych wśród gipso-anhydrytów; w obu wypadkach δC^{13} dochodzi do -30% .

Niedawno udało się przebadać pod względem składu izotopowego węgla strefę przejścia stropowych wapieni nieosiarkowanych (ratyńskich) w wapienie osiarkowane (17). Wapienie stropowe, pozbawione osiarkowania, o δC^{13} w przedziale od -20 do -30% , przechodzą w spągu poprzez $0,5$ m strefę brekcji wapiennej, scementowanej łem wapienistym w osiarkowane wapienie nadgipsowe o δC^{13} w granicach od -37 do -41% . Zmiana jest gwałtowna, a wartości pośrednie wskaźnika δC^{13} reprezentowane są jedynie w strefie brekcji przejściowej.

Trzy analizy izotopowe węglanów serii złożowej z otworu nr 1972 w Podróznem z rejonu lwowskiego, cytowane przez I. I. Aleksienkę (1), dostarczyły wielkości δC^{13} w granicach od -50 do -65% . Jedną z próbek reprezentowała osiarkowane wapienie nadgipsowe, druga również osiarkowane wapienie, ale podgipsowe, natomiast trzecia o wartości pośredniej ($\delta C^{13} = -56\%$) pobrana została z nieosiarkowanej strefy przyspagowej wapieni podgipsowych. S. Hałas et al. (11) przedstawia 16 oznaczeń δC^{13} dla skał węglanowych, występujących z siarką, z odkrywką w Piasecznie k. Tarnobrzega. Autorzy stwierdzają silne wzbogacenie próbek w lekki izotop C^{12} . Wartości δC^{13} zamykają się w przedziale od $-18,6$ do $-43,4\%$. Wartość średnia z 15 oznaczeń wynosi $-31,5\%$. Niestety oznaczenia te oparto na wzorcu laboratoryjnym, nie skorelowanym z wzorcem międzynarodowym PDB. Przyjmując za uzasadnione sugestie autorów o przypuszczalnej rozbieżności podanych oznaczeń δC^{13} ok. $2-3\%$ względem wartości opartych na wzorcu międzynarodowym należałoby uznać, że wyniki uzyskane na UMCS pokrywają się z danymi uzyskanymi przez badaczy radzieckich dla stref osiarkowanych i przejściowych złóż wschodniego Przedkarpacia.

Podobną prawidłowość zmian składu izotopowego węgla w skałach węglanowych serii złożowej jak na Przedkarpaciu można zaobserwować jeszcze wyraźniej w sycylijskich złożach siarki. Również i tu obserwuje się wyraźne wzbogacenie węglanowych stref osiarkowanych w lekki izotop węgla C^{12} . Ze względu na pełniejszy profil serii chemicznej, podanej analizie izotopowej możliwe było przesłedzenie stopniowego obniżania się zawartości C^{13} w stropie i spągu strefy osiarkowanej. Wapienie osiarkowane reprezentują dość wyrównane wartości δC^{13} (w przedziale od -18 do -28%) natomiast nie osiarkowane spagowe wapienie tzw. „wapienie podstawowe”, jak i nadległa strefa przejściowa węglanowo-gipsowa, charakteryzują się wyraźnym wzbogaceniem w izotop C^{13} . Strefy te mają wartość współczynnika δC^{13} od $+1$ do -10% .

Omawiane strefy osiarkowane złóż sycylijskich charakteryzują się niższą koncentracją C^{12} niż analogiczne strefy złóż Przedkarpacia, niemniej zarówno tu, jak i tam obserwuje się zjawisko wzrostu zawartości C^{13} w węglanach w peryferycznych (w profilu) strefach skał facji węglanowej.

Rezultaty pomiarów stosunków izotopowych węgla w węglanach czap osmiu wysadów solnych w St. Zj. (26, 6) także wskazują na znaczne wzbogacenie tych utworów w izotop C^{12} . Wartości wskaźnika δC^{13} wahają się w granicach od około -25 do około -55% . Wartość średnia dla 35 próbek wynosiła $-36,7\%$. W wielu wypadkach stwierdzono wyraźne rozbieżności składu izotopowego (do 4%) dla próbek pobranych z tego samego odcinka rdzenia, niestety nie dysponujemy jednak materiałem analitycznym umożliwiającym przeprowadzenie porównania zmian składu izotopowego węglanów w profilu serii węglanowej czap wysadów solnych.

Ograniczone są informacje na temat składu izotopowego substancji bitumicznych, współwystępujących w złożach siarki rodzimej Przedkarpacia. Według P. M. Murzajewa (18) bituminy te mają war-

tość δC^{13} w granicach od około -25 do nieco powyżej -30‰. Nie znane są natomiast charakterystyki izotopowe metanu, stwierdzonego w wielu punktach występowania złóż siarkowych tego obszaru.

Węgiel bituminów stałych z kopalni Baccarato na Sycylii miał wartość δC^{13} równą -35,6‰. Podobnie druga próbka bituminów, analizowana przez G. Dessau et al. (5) z kopalni Cozzodisi, miała wartość -29‰. Obie próbki bituminów wykazały zbieżność składu izotopowego z wapieniami osiarkowanymi. Przeanalizowano również (6) skład rop naftowych, pojawiających się w obrębie czap kalcytowych złóż St. Zj. Wielkość δC^{13} ulega analogicznym zmianom jak u bituminów Przedkarpacia i Sycylii w granicach od -25,2 do -34,5‰. Wartość średnia dla złóż Boling Dom, Moss Bluff i Spindletop wynosiła -28,4‰. Wynika z tego, że ropa występująca w czapach kalcytowych wysadów solnych jest zbliżona pod względem swej charakterystyki izotopowej do węglanów czapy, niemniej wydaje się być nieco zubożona w C^{12} względem tych ostatnich.

DYSKUSJA

Przed przystąpieniem do dyskusji należy podkreślić, iż dotychczasowy stan rozpoznania procesów frakcjonowania stabilnych izotopów siarki i węgla w trakcie formowania się złóż jest wyjaśniony tylko wycinkowo, a to z powodu braku systematycznych studiów, przeprowadzonych na podstawie nowoczesnych kompleksowych programów badawczych, uwzględniających szczegółowe rozpoznanie pełnych profilów serii siarkonośnych i spełniających wymogi interpretacji statystycznej. Brak jest również szerszego powiązania oznaczeń składu izotopowego siarki i węgla dla tych samych profilów skał węglanowych.

Wyniki badań z ostatnich lat wskazują na duże zmienności składu izotopowego w profilach współczesnych osadów dennych. Dla ilów dennych Morza Czarnego wahania te na dystansie do 10 cm dochodzą do 10‰, natomiast dla stref dennych do głębokości do 2,5 m różnice mogą dochodzić do 40‰ (28). Podobne rozrzuty wartości δS^{34} , ok. 40‰ otrzymano dla osadów przybrzeżnych zatoki San Diego i wybrzeży kalifornijskich Pacyfiku (15). W. I. Winogradow (28) na przykładzie składu izotopowego siarki zawartej w diagenetycznej kongrecji siarkowej udowodnił, iż w stosunkowo jednorodnych geochemicznie warunkach formowania się tych utworów wahania składu izotopowego osiągają również wartości ok. 40‰ (w granicach od -13 do -53‰).

Przedstawione powyżej braki i luki w materiałach wyjściowych utrudniają dokonanie selektywnego rozróżnienia izotopowego nakładających się w złożu procesów geochemicznych i biologicznych. Niemniej udokumentowane już fakty umożliwiają postawienie wielu hipotez co do formowania się złóż, odnosi się to przede wszystkim do zjawisk reprezentujących ostatnie ogniwa złożonych procesów nagromadzenia się skupień rudy w złożu.

Omówione w pracy dane wskazują na istnienie pewnych wyraźnych prawidłowości dotyczących rozdziału izotopów siarki i węgla w rudach i skałach złóż Przedkarpacia, Sycylii i Zatoki Meksykańskiej. We wszystkich tych złożach obserwuje się wyraźne wyrównanie i jednolity stosunek S^{34} do S^{32} w siarce rodzimej, i to jak się wydaje niezależnie od pozycji próbek w profilu serii siarkonośnej. Siarka rodzima jest wyraźnie wzbogacona w S^{32} w odniesieniu do współwystępujących w złożach siarczanów, jak i gipsów i anhydrytów, formujących zwarte kompleksy skalne w peryferycznych częściach złóż. Wzbogacenie siarki w izotop S^{32} względem gipso-anhydrytów wyraża się zmianą składu izotopowego w granicach 10-15‰, a względem współwystępujących w rudzie siarczanów w przedziale od 15 do 40‰.

Dane izotopowe dotyczące siarczanów ze skał solnych i czap anhydrytowych wysadów St. Zj. oraz zwartych mas gipso-anhydrytowych złóż Przedkarpacia i Sycylii wskazują na to, że pierwotne siar-

czany, podobnie jak siarka rodzima, mają jednolity skład izotopowy. Znaczne natomiast zmienności w połączeniu z wyraźnym wzbogaceniem w S^{34} obserwowane są niemal wyłącznie w drobnych skupieniach siarczanów, pojawiających się sporadycznie wśród skał węglanowych i węglanowo-siarkowych. Typ mineralizacji tych skupień przemawia za ich wtórnym pochodzeniem w stosunku do skał otaczających. Analogiczne wnioski należy wyciągnąć z ich składu izotopowego.

Podobne różnice składu izotopowego pomiędzy siarką a siarczanami, pochodzącymi z tych samych próbek rudy, otrzymano i dla złóż sycylijskich (5), gdzie wzbogacenie w kilku próbkach wynosiło ok. 26-33‰. Zbliżone różnice składu izotopowego siarki i stowarzyszonych z nią siarczanów notowane są również w złożach amerykańskich typu luizjańskiego. I tak np. według danych (6) średni wzrost koncentracji S^{34} w siarczanach serii węglanowej względem siarki rodzimej dla złoża Spindletop wynosi 23,5‰.

Różbieżność wartości δS^{34} dla siarki rodzimej i towarzyszących im siarczanów w złożach Przedkarpacia, Sycylii i St. Zj. potwierdzają wtórny charakter analizowanych skupień siarczanów. Siarczany te wytrącać się mogły z roztworów wodnych krążących w złożu i należy je wiązać z wtórnymi skupieniami siarki rodzimej i kalcytu. Wyniki badań izotopowych siarczanów i siarkowodoru, rozpuszczonych w wodach złóż St. Zj., jak i liczne eksperymenty laboratoryjne, potwierdzają tę hipotezę.

Badania laboratoryjne wykazały, iż wzrost koncentracji S^{32} w siarce rodzimej należy tłumaczyć redukcją siarczanów w środowisku bakterii anaerobowych z pośrednim formowaniem siarkowodoru i późniejszym jego utlenieniem do siarki rodzimej. Równoległe z formowaniem się siarkowodoru następuje nagromadzenie w rozpuszczonym resztkowym siarce izotopu S^{34} (8, 12, 20, 16). I tak np. N. Nakai i M. L. Jensen (20) przeprowadzili eksperyment polegający na analizowaniu zmian składu izotopowego siarczanu wody morskiej i wywiązującego się H_2S w obecności ilu osadów dennych Long Island Sound. W ciągu paru dni zawartość anionu SO_4^{2-} w roztworze wodnym obniżyła się do 8,7% masy wyjściowej, a pozostałe nierozłożone siarczany uległy wzbogaceniu o 15‰ w S^{32} (wzrost δS^{34} z +20,2 do +35,0‰).

Analogiczny skład izotopowy siarczanów rozpuszczonych w wodach złożowych ze skupieniami siarczanów współwystępujących w rudzie siarkowej złóż St. Zj. potwierdza słuszność poglądu, że skupienia te są wytrąconymi z roztworu siarczanami resztkowymi w procesie nagromadzenia się wtórnych skupień siarki w złożu pod wpływem krążenia wód zmineralizowanych w skałach węglanowych. Wprawdzie H. W. Feely i J. D. Kulp (6) są odmiennego zdania, wychodząc z założenia, że jeżeli czapa kalcytowa powstała poprzez zastąpienie stropowej części czapy anhydrytowej, wówczas większa część siarczanów w skałach kalcytowych musi zawierać szczątki pozostałe z pierwotnego źródła anhydrytowego. Interpretacja taka wydaje się nieuzasadniona, gdyż nienaruszone szczątki pierwotnej skały siarczanowej powinny, podobnie jak zalegające poniżej siarczany czapy anhydrytowej, charakteryzować się stałym składem izotopowym. Procesy frakcjonowania siarki zawartej w siarczanach mogą dotyczyć jedynie skupień wtórnych, które przeszły przez stadium rozpuszczenia i ponownej precypitacji w przestrzeniach krążenia roztworów siarczanowych. Zmienny stopień zaawansowania frakcjonowania wytrąconych skupień siarczanów należałoby tłumaczyć złożonością mikro-chemiczno-biologicznych uwarunkowań środowiska oraz ewentualnymi możliwościami cyklicznego powtarzania się i wzajemnego nakładania procesów, połączonych z kolejnymi stadiami przechodzenia do roztworów i ponownego wytrącania zarówno siarczanów, jak i siarki rodzimej oraz kalcytu w okresie złożonej historii zmian lateralno-sekrecyjnych.

Bituminy siarkowego basenu przedkarpackiego odpowiadają swym składem izotopowym węgla wapieniom nieosiarkowanym, pozbawionym epigenetycznego kalcytu, natomiast ropy pojawiające się w

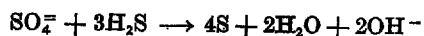
czapach kalcytowych złóż amerykańskich, jak i bituminy stałe z wapieni osiarkowanych złóż sycylijskich mają wartość δC^{13} zbliżoną do otaczających je skał kalcytowo-węglanowych. W przypadku złóż przedkarpaccich źródła substancji organicznej należy doszukiwać się w szczątkach masy organicznej pochodzenia lokalnego.

Jak wynika z materiałów zestawionych przez E. T. Degensa (4) substancje organiczne osadów współczesnych posiadają zbliżony lub prawie ten sam skład izotopowy, co organizmy żyjące w obszarze akumulacji materiału terygenicznego. Według tego autora, średni stopień wzbogacenia w izotop C^{13} substancji organicznej zawartej w środowisku wód słodkich osiąga wartość C^{13} równą -25% . Odpowiada to dość ściśle składowi izotopowemu węgla analizowanych substancji bitumicznych współcześnie rejestrowanych w biogenicznych złożach siarki. Interesujące jest, że analiza składu izotopowego węgla nalotu węglanowego, pobranego ze źródła siarkowodorowego w Rozdole (17) wykazała skład izotopowy zbliżony do węgla substancji bitumicznej z gipso-anhydrytów. Nasuwa to przypuszczenie, iż we współczesnym procesie redukcji siarczanów, a więc w ostatnim najlepiej zaznaczonym izotopowo ogniwie zmian epigenetycznych w złożu, może brać również czynny udział ta sama substancja bitumiczna, która doprowadzona była w okresie sedymentacji osadu.

Przeprowadzone w latach 1971/72 badania na zawartość trytu w wodach horyzontu złożowego jednego ze złóż siarki polskiego Przedkarpacia przemawiają za raczej ograniczonymi możliwościami znaczącego współczesnego dopływu do strefy wód złożowych substancji organicznych pochodzenia naziemnego. Nie publikowane badania J. Karaskiewicza z 1972 r. wykazały w wodach tego samego złoża obecność bakterii oraz związków bitumicznych. Wyodrębnione z badanego rejonu bakterie redukujące siarczany reprezentowane były przez *Desulfotribrio* i *Desulfotomaculum*, a bakterie tlenowe przez *Thiobacillus thioparus*. W strefach nie objętych wpływem eksploatacji stężenie jonów wodorowych utrzymywało się w przedziale 6,8—7,8, przy potencjale oksydacyjno-redukcyjnym $Eh = -0,1$.

Ciekawe wnioski genetyczne można wyciągnąć ze stwierdzonego przez H. W. Feely'ego i J. L. Kulpa (6) oraz W. Zuka et al. (36) składu izotopowego siarkowodoru, występującego w wodach złożowych. Siarkowodor ten ma podobny skład izotopowy jak siarka rodzima złóż typu luizjańskiego i przedkarpaccosycylijskiego. W pozostałych wypadkach charakteryzuje się jednak lekkim wzbogaceniem w izotop S^{34} . W świetle tych relacji można przyjąć, że siarka rodzima o strukturze wyraźnie epigenetycznej względem skał otaczających może przedstawiać dwa oddzielne typy genetyczne. Pierwszy reprezentować będzie skupienie siarki o składzie izotopowym analogicznym do H_2S , drugi zaś stanowić mogą skupienia o nieco podwyższonej zawartości izotopu S^{34} względem siarkowodoru.

Brak jakichkolwiek różnic w składzie izotopowym siarki rodzimej i siarkowodoru może sugerować powstanie siarki przez utlenienie tlenem atmosferycznym. Natomiast niewielkie „ociężenie” siarki rodzimej względem siarkowodoru można wytłumaczyć za H. W. Feelym i J. L. Kulpem (6) procesem wytrącania się siarki rodzimej z roztworów wodnych na drodze utlenienia siarkowodoru nadmiarem jonu siarczanowego według reakcji:



Zakładając taki przebieg reakcji należałoby oczekiwać, iż wytrącona siarka rodzima będzie miała skład izotopowy bliższy siarkowodorowi niż siarczanowi (w powstaniu siarki rodzimej uczestniczy w 3/4 „lekka” siarka siarkowodorowa i w 1/4 „ciężka” siarka siarczanowa).

Obecny stan rozpoznania chemizmu wód poszczególnych złóż rejonu przedkarpacciego wskazuje na możliwość współczesnego formowania się obu typów genetycznych skupień siarki rodzimej. Procesy utlenienia tlenem atmosferycznym mogły lub mo-

gą dalej dominować w strefach przywychodniowych, jak również i przy mieszaniu się wglębnym siarkowodorowych wód złożowych z tlenowymi wodami descenzyjnymi. Strefami mieszania się wód mogą być nieciągłości tektoniczne lub lokalne kontakty poziomów wodonośnych, jak np. zaniki lub lokalny wzrost przepuszczalności mułowców warstw baranowskich, rozgraniczających poziom złożowy od warstw litotamniowych.

Analiza dostępnego materiału, dotyczącego składu izotopowego węgla skał węglanowych złóż Przedkarpacia, wskazuje na decydujący wpływ epigenetycznego kalcytu na charakterystykę izotopową badanych utworów. Czysty wtórny kalcyt z rudy siarkowej ze złoża rozdołskiego ma wartość δC^{13} ok. -50% . Porównanie składu izotopowego wapieni nadgipsowych bez wtórnego kalcytu, z tymi samymi skałami z obfitą koncentracją tego materiału, wskazuje na różnice w δC^{13} ok. $25-30\%$. Odnosi się to zarówno do wapieni z rejonów złóż, jak i spoza ich konturów. Widoczna jest wyraźna zależność składu izotopowego węgla węglanów od obecności w ich składzie wtórnego kalcytu. Wapienie ubogie w ten minerał reprezentują skład izotopowy analogiczny do współczesnych osadów podobnego typu i nie odbiegają składem stabilnych izotopów węgla od typowych osadów trzeciorzędowych, wliczając w to ropę naftowe i węgle tego samego wieku. Godny podkreślenia jest fakt, że bituminy basenu przedkarpacciego odpowiadają swym składem izotopowym wapieniom niesiarkowanym, pozbawionym epigenetycznego kalcytu.

Obecnie brak jeszcze dostatecznego materiału dla podjęcia dyskusji nad zmianami składu izotopowego węgla węglanów pierwotnych, a więc przy wyeliminowaniu efektu obecności wtórnego kalcytu wśród skał wapiennych. Badania takie wymagałyby przeprowadzenia szczegółowych analiz na podstawie ścisłego wysegregowania materiału analitycznego.

WNIOSKI

Zdaniem autora dotychczasowy stan rozpoznania frakcjonowania stabilnych izotopów siarki i węgla w trakcie formowania się złóż typu egzogenicznego jest wyjaśniony wycinkowo, ponieważ opiera się na danych nie spełniających na ogół wymogów statystycznych. Brak jest przeważnie szerszego powiązania oznaczeń składu izotopowego siarki i węgla dla tych samych profilów. Mankamenty te utrudniają realizację bardziej wnikliwej analizy izotopowej procesów, które doprowadziły do obecnej budowy złóż. Również w świetle dużych i niejednokrotnie nie wyjaśnionych jeszcze zmienności izotopowych współczesnych osadów dennych nie uzasadnione jest wyciąganie bardziej dalekosieżnych wniosków natury genetycznej ze skromnego materiału izotopowego. Niemniej posiadane już rozpoznanie zagadnienia, poparte licznymi eksperymentami o charakterze laboratoryjnym, umożliwia wyciągnięcie wielu ważnych wniosków na temat przebiegu procesów, reprezentujących ostatnie ogniwa złożonych zjawisk siarkotwórczych w złożach.

Analiza danych odnośnie do składu izotopowego siarki i węgla w rudach i skałach złóż Przedkarpacia, Sycylii i wybrzeża Zatoki Meksykańskiej w St. Zj. wskazuje na istnienie pewnych wyraźnych prawidłowości dotyczących rozdziału izotopów. W złożach tych stosunek S^{34} do S^{32} w siarce rodzimej jest wyrównany i to niezależnie od pozycji próbki w profilu serii siarkonośnej. Siarka rodzima jest wyraźnie wzbogacona w odniesieniu do współwystępujących w złożu siarczanów, gipsów i gipso-anhydrytów, budujących zwarte kompleksy skalne w peryferycznych częściach złóż. Podobnie jak siarka rodzima również i siarczany zwartych mas skalnych charakteryzują się dość dużą jednolitością składu izotopowego siarki. Natomiast znaczne zmienności w połączeniu z wyraźnym wzbogaceniem w izotop S^{34} obserwowane są niemal wyłącznie w drobnych wtórnych skupieniach siarczanów, pojawiających się sporadycznie wśród skał węglanowych i węglanowo-siarkowych.

We wszystkich rozpatrywanych złożach skały węglanowe zawierają podwyższoną zawartość izotopu

C^{12} względem typowych skał węglanowych, pochodzenia oceanicznego. Na skład izotopowy węglanów decydujący wpływ wywiera także koncentracja epigenetycznego kalcytu.

Charakterystyki geologiczne stref złożowych i rezultaty badań izotopowych przemawiają za stanem dalekiego zaawansowania wtórnych procesów lateralno-sekrecyjnych, które w znacznym stopniu zatężyły pierwotny charakter stref złożowych. Zmiany te objęły skrajne części zwartych mas skał siarczanowych oraz kontaktujące się z nimi strefy węglanowe. Zmiany te są wynikiem złożonych procesów geochemicznych, związanych z krążeniem zmierzalowanych wód głębinowych, w obecności substancji organicznej i przy współdziałaniu bakterii.

W trakcie zmian sekrecyjnych stopniowemu zatarciu uległy efekty izotopowe starszych ogniw złożonego procesu formowania się złoża. W związku z tym operowanie argumentacją izotopową siarki i węgla w dyskusji nad wyjaśnieniem pierwotnego charakteru nagromadzenia się siarki (syngeneza lub epigeneza) wydaje się być obecnie nieuzasadnione.

LITERATURA

- Aleksienko I. I. — Siera Przedkarpacja. Niedra, Moskwa, 1967.
- Bobrownik D. P. — O nadgipsowom (ratinskim) izwiestniaku jugo-zapadnoj okrainy Ruskaj platformy. Geologija i geochemija siernych miestorożdzenij Przekarpacja. Kijew, 1966.
- Craig H. — The Geochemistry of the Stable Carbon Isotopes. Geochim., Cosmochim. Acta, 1953, no. 3.
- Degens E. T. — Biogeochemistry of Stable Carbon Isotopes; [w] Organic Geochemistry. Wyd. Eglinton G., Murphy M. T. J. Springer Verlag, 1969.
- Dessau G., Jensen M. L., Nakai N. — Geology and isotopic studies of Sicilian sulphur deposits. Econ. Geol., 1962, no. 3.
- Feely H. W., Kulp J. L. — Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits. Bull. AAPG, 1957, no. 8.
- Goldman M. I. — Deformation, metamorphism and mineralization in gypsum-anhydrite caprock. Mem. Geol. Soc. Amer., 1972, vol. 50.
- Grinienko W. A. — Ispolzowanije izotopnych danych po siere i uglerodu dla opriedielenija gieniezisa miestorożdzenij samorodnoj siery. Geochemija i mineral. siery. Nauka, Moskwa, 1972.
- Grinienko W. A., Mamczur G. P., Srebrudolskij B. I. — Izotopnyj sostaw ugleroda karbonatow siernych miestorożdzenij Przekarpacja. Min. sb. Lwow. Uniw., 1966, nr 20, wyp. 2.
- Hałas S. — Współależność między składem izotopowym siarki i węgla w złożach siarki rodzimej. Prz. geol., 1973, nr 5.
- Hałas S., Lis J., Szaran J., Żuk W. — Zmienneść składu izotopowego H_2S w obecności złóż gazu ziemnego. Ibidem.
- Harrison A. G., Thode H. G. — Mechanisms of the Bacterial Reduction of Sulphate from Isotope Fractionation Studies. Transactions of the Faraday Society, 1958, vol. 54.
- Iwanow M. W. — Biogeochemija siery. Nauka, Moskwa, 1972.
- Juszkin N. P. — Mineralogija i paragieniezis samorodnoj siery w ekzogenicznych miestorożdzenij samorodnoj siery. Ibidem, 1968.
- Kaplan J. R., Emery K. O., Rittenberg S. C. — The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments of southern California. Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, no. 4.
- Kemp A. L. W., Thode H. G. — The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. Ibidem, 1968, no. 1.
- Mamczur G. P. — Osoblenosti rasprostranienija izotopow ugleroda w karbonatnych ekzogenicznych siernych miestorożdzenij dla praktičeskich celej. Geochemija i mineral. siery. Nauka, Moskwa, 1972.
- Murzajew P. M. — Stabilnyje izotopy siery i ugleroda kak poiskowyje priznaki miestorożdzenij samorodnoj siery. Geologija miestorożdzenij samorod. siery. GIGChS, Moskwa, 1969.
- Murzajew P. M., Mamczur G. P. — Prostranstwiennyje izmienenija δC^{13} sieronosnych izwiestniakow Przekarpacja. Dokł. ANSSSR, 1968, t. 183, nr 4.
- Nakai N., Jensen M. L. — Biogeochemistry of sulphur isotopes. J. Earth Sci. Nagoya Univers., 1960, nr 2.
- Nickless G. — Inorganic Sulphur Chemistry. Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, 1968.
- Saksejew G. T. — Znaczenije izotopow ugleroda w karbonatach dla poiskow siery w Przekarpacje. Geochemija i mineral. siery. Nauka, Moskwa, 1972.
- Sokołow A. S. — Osnownyje zakonomiernositi geologiczeskogo strojenija i razmieszčzenija osadocznych miestorożdzenij samorodnoj siery. Sow. Geol., 1958, nr 5.
- Srebrudolskij B. I. — Mineralnyje asociacii siernych rud. Geochemija i mineral. siery. Nauka, Moskwa, 1972.
- Staszczuk M. F. — Pierienos i pierieotłożenije siery w przedielach siernych miestorożdzenij. Geochemija i mineral. siery. Ibidem.
- Thode H. G., Wanless R. K., Wallouch R. — The origin of Native Sulphur Deposits from Isotop Fractionation Studies. Geochim. Cosmochim. Acta, 1954, no. 5.
- Wickman F. E., Blix R., Ublisch H. — On the Variations in the Relative Abundance of the Carbon Isotopes in Carbonate Minerals. J. of Geology, 1951, vol. 50.
- Winogradow W. J. — Niekotoryje osoblenosti geochemii izotopow siery. Geochemija i mineral. siery. Nauka, Moskwa, 1972.
- Winogradow A. P., Grinienko W. A., Ustinow W. J. — Izotopnyj sostaw siery i ugleroda w rudie miestorożdzenija Szor-su. Geochemija, 1964, nr 11.
- Winogradow A. P., Grinienko W. A., Ustinow W. L. — Proischożdzenije prikarpatkich siernych miestorożdzenij po izotopnymu sostawu S^{32}/S^{34} i C^{12}/C^{13} . Geochemija, 1961, nr 10.
- Zboński K. — Isotopic Composition of Natural S and Sulfates of some Polish S deposits. Acta geoph. pol., 1966, vol. 14.
- Złotowski J., Stroka A. — A study of the relative abundance ratio of isotopes ^{32}S and ^{34}S in some Polish native sulphur deposits. Neukleonika, 1960, t. 5.
- Żuk W., Chomicz E., Hałas S., Siwiec J. — Isotope Abundance Variation of Sulphur from Polish Ores. Proc. Inst. Conf. on Mass Spectroscopy. Kyoto, 1969, Univ. of Tokyo Press, 1970.
- Żuk W., Hałas S., Lis J., Siwiec J. — Isotopic Composition of Native Sulphur from Polish Ore Deposits in Tarnobrzeg. 1970, ASTI, 69, B. 1.
- Żuk W., Hałas S., Lis J., Szaran J. — Skład izotopowy siarki rodzimej ze złóż tarnobrzeskich. Prz. geol. 1973, nr 5.
- Żuk W., Szaran J., Hałas S., Lis J. — Wyniki badań składu izotopowego siarki w źródłach mineralnych na terenie Polski. Ibidem.

SUMMARY

The present knowledge of isotopic composition of sulphur from native sulphur and sulphates and of carbon from carbonates of the foreland of the Carpathians is discussed on the basis of Polish and Soviet literature. The data from the literature are supplemented with the results of analogous studies carried out on deposits of Sicily (Dessau G., Jensen M. L. and Nakai N., 1962) and Gulf Coast in the U.S.A. (Feely H. W. and Kulp J. L., 1957).

The results of isotopic studies on native sulphur deposits of the Carpathian foreland have appeared

to be very close to those obtained for the deposits from the Sicily, Texas and Louisiana. The results of the studies and geological characteristics (i.e. the mode of occurrence and structure) of deposit zones from the Carpathian foreland evidence a marked advancement of secondary lateral-secretion processes responsible for a marked obliteration of original character of these deposit zones.

The lateral secretion changes effected marginal parts of continuous series of sulphate rocks as well as adjoining carbonate zones. The changes resulted from the action of complex geochemical processes related to circulation of mineralized deep waters, most often at the presence of organic matter and bacteria.

In the course of the secretion changes the isotopic effects of earlier stages of the complex process of origin of these deposits were gradually obliterated. This seems to support the point of view that the question of primary origin of exogenic native sulphur deposits of the Carpathian foreland cannot be solved on the basis of isotope characteristics but rather geological characteristics.

РЕЗЮМЕ

На основании работ польских и советских авторов анализируется состояние изучения изотопного состава серы в самородной сере и сульфатах и угле-

рода в карбонатах сероносных месторождений Предкарпатья. Данные дополняются результатами анализов серы, проведенных на месторождениях Сицилии (Дессау, Йенсен, Накаи, 1962) и района Галф-Коуст в США (Фили, Калп, 1957).

Изотопные анализы серы Предкарпатья в большой степени сходны с данными тождественных анализов серы в месторождениях Сицилии, Тексаса и Луизианы. Геологические условия месторождений Предкарпатья (структура, форма залегания) и результаты изотопных анализов свидетельствуют об интенсивном проявлении вторичных латерально-секреционных процессов, которые в большой степени нарушили первичный характер залежей.

Упомянутые процессы охватили периферические зоны сплошных сульфатных пород и смежные с ними карбонатные породы. Они являются результатом сложных геохимических процессов, связанных с циркуляцией глубинных минерализованных вод, как правило в присутствии органического вещества и бактерий. Во время секреторных изменений постепенно разрушались изотопные характеристики ранних стадий процесса формирования залежей. В связи с этим, проблема происхождения экзогенных залежей самородной серы в Предкарпатья должна решаться не на основании изотопных, а геологических данных.