

IZOTOPY SIARKI W ZŁOŻACH KRUSZCOWYCH

UKD [580.42:546.22.02](100)+553.3/.4+553.44(438.23+438.31)

Siarka należy do pierwiastków średnioobficie występujących w skorupie ziemskiej. Wartość jej klarku dla kłosfery została określona przez Taylora (24) na 260 ppm. Siarka skupia się w złożach w postaci siarki rodzimej wulkanicznego lub osadowego pochodzenia, występuje w skałach siarczanych i w złożach kruszczowych. W badaniach geochemicznych złóż kruszczowych istotne znaczenie tego pierwiastka wynika z faktu, że tworzy ona wraz z metalami ciężkimi połączenia nierozpuszczalne skupiające główną masę metalu złoża. Tak więc badania dotyczące siarki zawartej w kruszczach odślaniają często tajemnice geochemiczne i genetyczne tych złóż.

Badania te zostały ostatnio wzbogacone studiami składu izotopowego siarki. Ta nowa dziedzina wiedzy o złożach narodziła się w roku 1949, kiedy to niezależnie Thode i współpracownicy (25) oraz Trofimow (28) stwierdzili istnienie znacznego zróżnicowania składu izotopowego siarki w przyrodzie. Datujące się od tego czasu systematyczne badania wykonane dla wielu znanych złóż siarczkowych dały w rezultacie nowy zespół niezależnych informacji, który obok danych o składzie mineralnym, składzie chemicznym i zawartości pierwiastków śladowych, stanowią cenny parametr charakterystykę złoża, służący do pogłębienia znajomości jego treści substancjonalnej i genezy.

Przyjęto się powszechnie w praktyce analitycznej, że z czterech izotopów siarki S^{32} , S^{33} , S^{34} , S^{36} tylko dwa z nich są śledzone w badaniach geochemicznych, a mianowicie S^{32} i S^{34} , przy czym, ponieważ pomiar wartości absolutnej intensywności obarczony jest dość znacznymi błędami, dokonuje się pomiarów stosunku S^{32}/S^{34} dla dwóch porównywanych próbek, z których jedna jest wzorcem o znanym składzie izotopowym.

Jako wzorzec zazwyczaj bywa stosowany troilit pochodzenia meteorytowego. Wartość stosunku $S^{32}/S^{34} = 22,22$. Jak stwierdzono zróżnicowanie składu izotopowego siarki troilitu meteorytowego, niezależnie od miejsca występowania na ziemi, nie jest większe od $\pm 5\%$. Innym wzorcem stosowanym w nowszych pracach jest siarczan z wody oceanicznej, którego stosunek izotopów S^{32}/S^{34} jest stały i wynosi 21,76. Wyniki analizy izotopowej przedstawia się w postaci wielkości $\delta S^{34} \%$, wyrażającej w jakim stopniu dana próbka jest wzbogacona w izotop S^{34} względem troilitu meteorytowego.

W niniejszej pracy skompilowano ważniejsze informacje opublikowane w ostatnich latach, a dotyczące złóż endogenicznych ze szczególnym uwzględnieniem złóż pokrewnych śląsko-krakowskim złożom rud cynku i ołowiu. Dane te przedstawiono na tle szerszych uogólnień z badań izotopowych dotyczących geochemii tego pierwiastka. Poprzedzono je omówieniem procesów prowadzących do rozfrakcjonowania jego składu izotopowego i rozważaniami dotyczącymi pochodzenia siarki skupionej obecnie w złożach.

PRZYCZYNY ZRÓŻNICOWANIA SKŁADU IZOTOPOWEGO SIARKI W PRZYRODZIE W ŚWIELE BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

Nie znamy dotychczas w pełni przyczyn stwierdzonego w przyrodzie zróżnicowania składu izo-

powego siarki. Jednoznaczne ustalenie tych przyczyn równałoby się w wielu przypadkach wyjaśnieniu genezy złoża. Geochemia izotopów w obecnym wciół jeszcze początkowym stanie swego rozwoju zajmuje się głównie oznaczaniem tego zróżnicowania i poznaniem skali jego zmienności, mniej natomiast wnika w przyczyny, które je wywołują (A. Polański, 17).

Procesy rozdzielania izotopów siarki, które mogłyby ewentualnie znaleźć wyraz w procesach w przyrodzie, dzielimy na fizyczne i chemiczne. Fizyczne rozdzielanie izotopów siarki może nastąpić przez dyfuzję. Szybkość dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego masy cząsteczek. Dlatego też cząstki zawierające różne izotopy tego samego pierwiastka wykazują różną szybkość dyfuzji. Panuje jednak powszechna opinia ukształtowana pracami Aulita i Kulpa (2), że procesy dyfuzji w ogóle nie grają istotnej roli we frakcjonowaniu izotopów siarki w przyrodzie.

Wyróżnić można dwa chemiczne sposoby rozdzielania izotopów, termodynamiczny związany z odwracalnymi reakcjami wymiany i kinetyczny związany z procesami nieodwracalnymi. Efekt termodynamiczny tłumaczony jest następująco, ponieważ energetyczny stan cząstek o różnym składzie izotopowym jest różny, a oprócz tego różnica warunków energetycznych zależy od charakteru związku, przeto dla pełnej równowagi termodynamicznej konieczne jest pewne przemieszczenie izotopów pomiędzy związkami pozostającymi w równowadze. Tudge i Thode (29) wyznaczyli dla związków siarki wartości współczynnika izotopowego frakcjonowania opartego na efekcie termodynamicznym. W 1957 r. Sakai zbadał zjawisko to w szerszym zakresie wykreślając krzywe wartości termodynamicznego efektu izotopowego jako funkcji temperatury dla poszczególnych połączeń siarki. Z interpretacji tych krzywych wynika, że bardziej utlenione związki siarki w warunkach równowagi termodynamicznej będą bardziej wzbogacone ciężkimi izotopami od związków bardziej zredukowanych. Różnice w składzie izotopowym będą tym większe im większa różnica wartościowości siarki współwystępujących związków i niższa temperatura środowiska. W podwyższonych temperaturach współczynnik rozdzielania dla wszystkich par połączeń powinien zbliżać się do jedności.

Jeśli w przyrodzie rzeczywiście zachodzi reakcja wymiany między izotopami z połączeń siarczanych i siarczkowych, to ten model frakcjonowania mógłby grać pewną rolę, zwłaszcza w złożach niskotemperaturowych.

Założenie, że minerały hydrotermalne dokładnie odpowiadają składem izotopowym roztworom hydrotermalnym, zostało podważone po raz pierwszy przez Sakai (20), który wyliczywszy współczynniki frakcjonowania pomiędzy siarczkami w roztworze i minerałami siarczkowymi sugerował, że skład izotopowy siarczków uzależniony jest od temperatury i pH roztworów hydrotermalnych. Ten kierunek interpretacji rozwinął H. Ohmoto (15) nadając mu podstawy termodynamiczne. Sformułował on następującą wnioskującą z obliczeń termodynamicznych przeprowadzonych dla temperatur powyżej 150°C i osiągniętych stanów równowagi oznaczających współczynników frakcjonowania. Stężenie siarki (lub aktywność) wprowadza ograniczenie możliwych wartości δS^{34} dla minerałów hydrotermal-

nych. Minerale zawierające siarkę strącone z roztworów bogatych w siarkę mogą mieć większy zakres wartości δS^{34} niż minerale utworzone z roztworów ubogich w siarkę. Minerale strącone w roztworach z magnetytem, nematytem lub siarczanami mogą wykazywać skład izotopowy znacznie różniący się od składu tych pierwiastków w roztworze. Duże zróżnicowanie składu izotopowego siarki może być spowodowane niewielkimi zmianami wartości μ_2 lub pH roztworów rudoformacyjnych. Charakter zróżnicowania wartości δS^{34} w siarczkach i δC^{13} w paragenetycznych węglanach w danym złożu może określać stan względnie utlenienia roztworów rudoformacyjnych. Zmienne wartości δS^{34} + jednolite δC^{13} mogą sugerować, że minerale powstały w warunkach względnie wysokiego μ_2 . Jednolite δS^{34} + jednolite δC^{13} wskazuje na pośrednie warunki i wreszcie jednolite δS^{34} + zmienne δC^{13} może sugerować utworzenie minerałów siarczkowych w warunkach względnie niskich wartości μ_2 .

Kimetyczny efekt izotopowy polega na tym, że w reakcjach chemicznych lekkie izotopy reagują szybciej niż ciężkie i produkty reakcji wzbogacają się w izotopy lekkie w porównaniu do substratów. Przy szybkiej redukcji współczynnik frakcjonowania maleje. Istotne znaczenie ma także charakter zasilania bakterii w siarczany i stężenie siarkowodoru. Redukcja siarczanu na drodze chemicznej nie jest związana z pokażniejszym frakcjonowaniem składu izotopowego. Także procesy utleniania siarki nie dają większego zróżnicowania. Przyjęto powszechnie uważać, że zróżnicowanie składu izotopowego siarki, które powstało w niskich temperaturach, wywołane zostało kinetycznym efektem izotopowym redukcji biochemicznej siarczanu do siarkowodoru (26). Powstały przy tym siarczek wzbogacony jest w izotopy lekkie w porównaniu z wyjściowym siarczanem 2—4‰. Wielokrotne powtarzanie tego samego procesu (efekt kaskadowy) może spowodować wyraźniejsze zróżnicowanie składu izotopowego, przy czym, im system bardziej izolowany, tym większa jest różnica w składzie izotopowym siarki, siarczanów i powstałych z nich siarczków (13).

POCHODZENIE SIARKI WYSTĘPUJĄCEJ W ZŁOŻACH KRUSZCOWYCH

Spśród ogólniejszych prac traktujących o pochodzeniu siarki nagromadzonej w złożach kruszcowych należy wymienić prace: Jensena (13), Smirnowa (22), Gehlena (8) i Winogradowa (32). W ich ujęciu siarka występująca w złożach może być następującego pochodzenia:

1. Siarka juwenilna oddzielona bezpośrednio przy ochłodzeniu pierwotnej magmy wciśniętej z płaszczą w skorupę ziemi;
2. Siarka osadowa, nagromadzona w skałach osadowych i krystalicznych najwyższych stref skorupy ziemskiej, która przeszła cykl wietrzenia i sedymentacji;
3. Siarka regenerowana, zmobilizowana w czasie metamorfizmu lub przetapiania skał osadowych i starszych złóż.

Siarka juwenilna charakteryzuje się ściśle stałym składem izotopowym, wynoszącym $S^{32}/S^{34} = 22,220$. Taki skład izotopowy wykazuje też siarka z różnych meteorytów, ze skał głębokich części skorupy ziemskiej i jej płaszczą, które nigdy nie uczestniczyły w procesach osadowych. Taki skład siarki wykazują też siarczki złóż intramagmowych, występujące wśród rozwarstwionych intruzji skał ultrabazalnych. Sądzić przeto można, że skład siarki ziemi, jako całości, odpowiada składowi siarki z meteorytów. Geochemiczne środowisko wymienionych skał odznacza się warunkami redukcyjnymi. W tych

warunkach siarkowodór i siarczki są jedną możliwą formą chemicznej wartościowości występowania siarki.

Dowiedziano, że w czasie transportu i krystalizacji siarczków nie zachodzi pokażniejsze frakcjonowanie izotopowe siarki. A zatem skład izotopowy siarki z tych złóż powinien także odpowiadać składowi siarki w meteorytach.

Siarka osadowa (sensu lato) odznacza się dużym zróżnicowaniem składu izotopowego. Frakcjonowanie izotopowe siarki w górnej części skorupy ziemskiej wynosi ponad 10‰ względem wyjściowego meteorytowego składu siarki (Jensen — 13, Thode — 25, Winogradow — 31, Gehlen — 7 i inni). Powszechnie uważa się, że tylko procesy redukcji siarczanów są niewątpliwą przyczyną znacznego frakcjonowania składu izotopowego siarki. W górnej części skorupy ziemskiej, w warunkach niskotemperaturowych procesy te przebiegają zawsze przy udziale bakterii redukujących siarczany. Wyniki badań składu izotopowego siarki wskazują, że cała siarka skał osadowych i oceanu przeszła w cykl biogeniczny.

Rozdział izotopowy siarki na ziemi rozpoczął się około 2—3 miliardów lat temu, gdy pojawił się wolny tlen, pierwsze siarczany i pierwsze bakterie redukujące siarczany (26, 30, 5). Szybkość redukcji siarczanów jest różna dla lekkich i ciężkich izotopów siarki. W konsekwencji H_2S i siarczki są wzbogacane w lekki izotop siarki względem wyjściowych siarczanów, resztkowe siarczany stają się cięższe. Stopień rozdziału izotopowego zależy od wielu czynników i wynosi do 2‰, przeciętnie 1,5‰.

Współczesne pomiary z dna morskiego wybrzeża południowo-kalifornijskiego wykazały różnicę między siarczanami i siarkowodorem wynoszącą 41—44‰, przy składzie siarczanów takim, jak we wszystkich morzach świata, tj. $\delta S^{34} + 20,4$ ‰. Skład pirytu z zatonki Santa Katalina jest zróżnicowany w granicach $\delta S^{34} + 11,2$ do $- 42$ ‰.

Siarczki miedzi w czarnych łupkach złoża cech-szyńskiego monokliny przedsudeckiej zawierają siarkę wybitnie wzbogaconą w izotopy lekkie δS^{34} : chalkozyn — 12‰, bornit — 15‰. Galena powstała w warunkach sedymentacji lagunowej zawiera skrajnie lekką siarkę — 28‰, sfaleryt — 21‰ (9).

Siarczki epigenetyczne w skałach osadowych wykazują jeszcze większy rozrzut punktów składu izotopowego siarki. Biogeniczna redukcja siarczanów posiada ograniczone lokalne znaczenie w epigenezie. Przebiega zwykle w sąsiedztwie pogrzebanych szczątków organicznych lub przy udziale substancji organicznych rozpuszczonych w wodach gruntowych. Wody gruntowe mogą zawierać zarówno siarkę osadowych wód, jak i względnie lekką siarkę powstałą przez utlenienie siarczków. Stąd zróżnicowanie składu izotopowego siarki siarczków epigenetycznych w skałach osadowych jest bardzo znaczne.

Siarka regenerowana. Pod tym terminem rozumiemy siarkę, która powstaje przy metamorfizmie całkowitym lub frakcjonowanym topieniu skał skorupy kontynentalnej lub oceanicznej. Może być ona przemieszczona i redeponowana. Głównym miejscem występowania siarki regenerowanej są obszary przyległe do styku płyt litosfery, przy ich zbieżnym ruchu epejroforetycznym, tam gdzie następuje zstępowanie i reabsorbcja materiału skorupy w astenosferze płaszczą ziemi (11). Przypuszcza się, że procesy uruchomienia powodują pewną homogenizację izotopową siarki różnego pochodzenia. Im większa jest masa skał ulegających homogenizacji i większy udział materiału z płaszczą, tym skład ten powinien zbliżać się do średniego składu ziemi. Winogradow (32) uważa, że zmetamorfizowane skały zawierające w wyjściowym materiale wiele siarczanów, dają w nieorganicznej redukcji siarczki o składzie cięższym lub zbliżonym do składu siarki troilitowej. Ten sam

rezultat powinien być obserwowany, gdy siarczane wody gruntowe wskutek głębokiego krążenia działają jako roztwory hydrotermalne złożotwórcze ulegając nieorganicznej redukcji. I wreszcie jeśli metamorfizowane są skały osadowe zawierające przeważnie siarkę siarczkową, to średni skład izotopowy hydrotermalnej siarki powinien zbliżyć się do przeciętnej składu siarki ziemi lub być nieco lżejszy. Jeśli zatem w złożach endogenicznych siarka odbiega znacznie od składu siarki troilitowej uzasadnione są przypuszczenia, że siarka ta jest regenerowana lub redeponowana. Na przykład niektóre złoża średnio- i niskotemperaturowe mają różny skład porównując całe jednostki złożowe, a mały rozrzut w obrębie złoża. Wysokotemperaturowe złoża hydrotermalne i intramagmowe zawierają z reguły siarkę o składzie siarki meteorytowej. Przypadki napotkania całych jednostek złożowych z nieco cięższą siarką (4‰) są najczęstszym odstępstwem od reguły. Ponieważ siarka regenerowana osiąga duży stopień homogenizacji składu trudno jest określić właściwy udział samej siarki juwenilnej.

ZWIĄZEK OKRUSZCOWANIA Z MAGMATYZMEM

Próby określenia komagmowości złoża i skał danej prowincji petrograficznej polegają między innymi na porównaniu składu izotopowego siarki kruszców złoża i skał magmowych. Jako skład izotopowy siarki skał magmowych przyjmowany jest w istocie skład siarki siarczków rozsianych w skale. O ile skały zasadowe i ultrazasadowe zawierają siarkę siarczkową o składzie meteorytowym, to wg Aulita (1), Smitheringa i Jensena (23) w skałach kwaśnych siarka jest średnio cięższa do 4‰. Rozległość rozrzutu składu izotopowego siarki siarczków rozsianych w granitach jest bardzo duża i wynosi od 5,0 do 30‰.

Oznaczenia siarki bazaltów wschodnioeuropejskich wykonane przez Winogradowa (31) dały rezultaty +2,1 i +0,8‰. Siarczki z intruzywnego kompleksu Muskox w Kanadzie zawierają, według oznaczeń Sakai (20), siarkę średnio +5‰.

Związek okruszcowania z magmatyzmem może być udowodniony metodą badania składu izotopowego siarki tylko wtedy, gdy skład izotopowy siarki rudy jest taki sam jak siarki skał magmowych i różny od składu siarki tła geologicznego poza zasięgiem mineralizacji złożowej. Uważa się powszechnie, że skład izotopowy siarki może służyć do odróżniania rudonośnych i płonnych intruzji.

IZOTOPY SIARKI W ZŁOŻACH KRUSZCOWYCH

Z nagromadzonych w ostatnich latach wyników badań izotopowych rysuje się coraz wyraźniej specyfika geochemiczna poszczególnych typów złóż kruszcowych. Siarczki ze złóż intramagmowych typu Sudbury zawierają siarkę o składzie siarki meteorytowej lub o niewielkim wzbogaceniu plusowym do +3‰, odznaczając się ponadto zupełnie niewielkim zróżnicowaniem składu. Do takiego uogólnienia doszli Thode i jego współpracownicy (25), analizując siarczki z kompleksów magmowych Sudbury, Stillwater, Insizwa, sillów Leitch, Palisades and Sobalt. W tej grupie złóż większe odstępstwo (minusowe) wykazują według badań Winogradowa (31) złoża Norylska, co zdaniem Smirnowa (22) ma wynikać z alimentacji siarki z sąsiednich serii ewaporatów dewońskich przez emanacje złożowe.

Jak wykazali badaniami Jensen i współpracownicy wartości zbliżone do zera wykazują niemal wszystkie magmogeniczne złoża hydrotermalne z okresu fałdowań Kordyllerów, reprezentowane głównie przez złoża porfirowe miedzi i molibdenu, np. złoża Butte w Montanie, Tintic w stanie Utah, Central City w Colorado i Merryssville w Utah. Niewielkie wzbogacenie w ciężki izotop siarki powstaje zdaniem autorów przy utlenieniu siarkowodoru w warunkach hydrotermalnych.

Zróżnicowanie składu izotopowego siarki jest charakterystyczne dla złóż wielostadialnych różnotemperaturowych rozprzeźrzeniowych zonalnie, w których występuje mineralizacja od wysokotemperaturowej do niskotemperaturowej, np. w złożu cyny w Kornwalii skład izotopowy siarki siarczków powstałych w wysokiej temperaturze nie odbiega od siarki meteorytów, charakteryzując się małym rozrzutem wyników (6). Dla siarczków średnotemperaturowych rozrzut ten jest większy, a w niskotemperaturowych wynosi δS^{34} od +3,9 do 19,8‰. W innych złożach rozwiniętych zonalnie i stadialnie, np. w złożu rud Zn-Pb Santa Rita w Meksyku oraz w złożu Bollden w Szwecji, nie stwierdzono jednak większego zróżnicowania składu izotopowego siarki.

Najważniejszą dowiedzioną prawidłowością dla złóż siarczkowych wyznaczającą kierunki nowych badań jest fakt, że siarczki tej samej paragenetycznej asocjacji mają skład izotopowy siarki ten sam lub leżący w tym samym interwale (2, 14).

ZŁOŻA TYPU ŚLĄSKO-KRAKOWSKIEGO I POKREWNE

Skupienia złożowe minerałów siarczkowych w skałach węglanowych powstałe w warunkach przypowierzchniowych, a pomagmowych charakteryzują się największym zróżnicowaniem składu izotopowego siarki spośród wszystkich złóż kruszcowych. W złożach tych w minerałach kruszcowych tego samego składu chemicznego stwierdzono siarkę najcięższą wzbogaoną w ciężkie izotopy, współwystępującą obok kruszców zawierających siarkę o składzie meteorytowym oraz siarkę wybitnie wzbogaoną w izotopy lekkie.

Przeprowadzając badania izotopowe kruszców złóż w triasowych skałach północno-zachodniej Bułgarii okolicy złożowego Vrača, w tym także złoża Sedmočisleni — J. Rentzch i J. Pilot (18) stwierdzili, że siarka zawarta w galenie jest bogatsza o izotop S^{34} od siarki siarczku cynku i w jeszcze większym stopniu od siarki siarczków żelaza. Wzbogacenie to wynosi δS^{34} od 0 do +15‰. Dla siarczków cynku skład izotopowy siarki zmienia się w zakresie δS^{34} od -5 do -15‰, zaś pryty skorupowe (Gel-pyrite) odznaczają się zbliżonym składem siarki w granicach od -13 do -16‰. Wspomniani autorzy zwracają uwagę na pewne podobieństwo do najmłodszych generacji formacji fBa kruszcowych z freiberskiego okręgu złożowego. Złożo cynku i ołowiu Iglesias na Sardynii zaliczane zwykle do złóż typu śląsko-krakowskiego, według oznaczeń Brusca et. al. (3) zawiera siarkę wzbogaoną w izotop ciężki do +31‰ dla pryty, +21‰ dla galeny, +26‰ dla sfalerytów. Przeciwnie, kruszce sąsiedniego złoża mezotermalnego Montevocchio zawierają siarkę o składzie meteorytowym z niewielkim odchyleniem plusowym 2—7‰.

Siarczki złoża Pine Point w Kanadzie zawierają siarkę wybitnie wzbogaoną w izotop S^{34} (21), wyróżniającą się znaczną stałością składu. Średni skład siarki wynosi $\delta S^{34} = +20,1‰$, przy odchyłce standardowej zaledwie 2,6‰. Jest to skład analogiczny do składu siarki ewaporatów dewońskich występujących w sąsiedztwie złoża, a zgoła różny od syngenetycznych i diagenetycznych siarczków rozprzeźrzeniowych w skałach otaczających złożo. Siarczki te zawierają siarkę o zmiennym składzie izotopowym w zakresie od +9 do -19‰. Jeśli siarczany dewońskie byłyby źródłem siarki dla złoża Pine Point, to wówczas mechanizm reakcji siarczanów do siarczków, nie dający żadnego rozdziału izotopowego siarki, budziłby wątpliwość (21) i zbieżność wyników może być koincydencją przypadkową.

Interesujące badania kruszców skorupowych z Nadrenii ze złoża Diepenlirchen koło Aachen przeprowadził K. Gehlen (7). Autor ten wykazał, że w krystyfikacjach polimineralnych wielopasmowych idąc od pasm wewnętrznych do zewnętrznych, zaznacza się w siarczkach cynku i żelaza stopniowe wzbogacenie siarki w ciężki izotop S^{34} . Dla blendy waha się on w granicach +10 do +20‰, dla siarczku żelaza od +25 do +28‰.

Istnienie jeszcze silniejszego zróżnicowania składu izotopowego siarki stwierdzono w kolejnych pasmach jednego okazu rudy ze złoża Wieseloch koło Heidelbergu; siarczany i siarczki zawierające tutaj siarkę są maksymalnie wzbogacone w ciężkie izotopy. W jednym przypadku siarka z siarczanów wykazywała wzbogacenie $\delta S^{34} = 93\%$. W złożu tym znanym z rozwoju zjawisk krasowych dominuje w kruszczach siarka wybitnie wzbogacona w izotopy ciężkie. Zdaniem autorów badań takie rozfrakcjonowanie połączone ze stopniowym wzbogaceniem w izotopy ciężkie siarki mogło nastąpić w niskich temperaturach przez działanie bakterii redukujących w układach izolowanych przy niedoborze siarki.

W pokrewnych złożach w Związku Radzieckim np. mirgalimskim stwierdzono występowanie siarczków zawierających siarkę wzbogaconą w izotopy lekkie (32). Sakai (20) stwierdził w rudzie typu Kuroko (ze złóż japońskich) znacznie cięższą siarkę w pirytach niż w sfalerytach.

W samych złożach śląsko-krakowskich napotkano siarczki zawierające siarkę meteorytową oraz znacznie wzbogaconą w izotopy ciężkie spotykaną przeważnie w złożach niecki bytomskiej (maksymalne wzbogacenie $+67\%$ S^{34} w pirycie (8, 10) oraz wzbogaconą w izotopy lekkie, charakterystyczną dla niektórych ciał rudnych obszaru olkuskiego oraz szczególnie dla brunckitów i kruszców, ze słabo zresztą rozwiniętych stref cementacji.

Do grupy złóż kruszczowych odznaczających się wybitnie ciężką siarką, znacznie cięższą od troilitowej, i małym rozrzutem składu, należą złoża określane jako podmorskie hydrotermalne związane z inicjalnym magmatyzmem geosynkinalnym, wg terminologii anglosaskiej — submarine hydrothermal. Przedstawicielami tej grupy, najczęściej cytowanymi, są dewońskie złoża Meggen i Rammelsbergu, triasowe Vareš, Boroviča w Europie, kambryjskie Rosebery, Mount Farrell i Mount Lyell w Zachodniej Tasmanii i inne.

Złoża te różnią się wprawdzie od złóż śląsko-krakowskich pod względem formy i struktury, a mianowicie zaliczane są do złóż typu stratiform. Śląsko-krakowskie określane jako stratabound, pierwsze o treści syngenetycznej, drugie o epigenetycznej wykazują jednak zadziwiająco zbieżność co do treści mineralnej i geochemicznej głównych i śladowych składników rudy, a także siarki, jak wyżej wspomniano, pod względem składu izotopowego.

W złożu pirytowo-barytowym Meggen brak większego zróżnicowania izotopowego siarki, jednak piryty odznaczają się nieznacznie cięższą siarką, niż sfaleryty i galena (4). Złoże Balmał w stanie New York, podobne nieco do naszych złóż na przykład obecnością jordanitu, zawiera małodrobnoczoną siarkę o składzie $+15$ do $+25\%$, wywodzącą się zdaniem Jensa (13) ze skał metamorficznych.

Przyjmując za kryterium genetyczne skład izotopowy siarki wśród złóż Zn-Pb wyróżnić można cztery grupy: pierwszą — złoża zawierające wyłącznie siarkę typu troilitowego, drugą — złoża skupiające siarkę ciężką o małym zróżnicowaniu, trzecią — złoża gromadzące siarkę lekką i wreszcie czwartą — obejmującą złoża heterogeniczne zawierające siarkę bardziej zróżnicowaną izotopowo.

W badaniach złożowych przedmiotem dociekań jest przyczyna zróżnicowania składu izotopowego poszczególnych złóż. Istnieje w tym względzie szereg hipotez. Wyróżnić można zasadniczo dwa główne kierunki interpretacji. Pierwszy kierunek uwzględnia wyniki badań eksperymentalnych procesów rozdzielania izotopów siarki, a przyczyn zróżnicowania siarki upatruje wyłącznie we frakcjonowaniu przebiegającym w czasie procesów utworzenia siarczków w złożu. Drugi kierunek, rzadziej reprezentowany, docieka przyczyn zróżnicowania (zwłaszcza plusowego) w procesach przebiegających już w macierzystym ognisku magmowym. Znajomość teoretyczna procesów frakcjonowania lub homogenizacji zachodzących w magmie jest w tym stopniu niekorzystna, tak że praktycznie nie znamy przyczyn i wielkości rozfrakcjonowania zachodzącego w procesach magmowych.

1. Ault W. U. — Isotopic fractionation of sulfur in geochemical processes. Research in Geochemistry. Ed. P. H. Abelson. New York, Wiley, 1959.
2. Ault W. U., Kulp J. L. — Sulfur isotopes and ore deposits. Econ. Geol., 1960, 55, No 1.
3. Brusca C., Dessau G., Jensen M. L. — The bearing of sulphur isotopes on the origin of the zinc and lead deposits of the Iglesias area in Sardinia. Symposium A.M.S. Cagliari-Iglesias, 1965.
4. Buschendorf F., Nielsen H., Puchelt H., Ricke W. — Schwefel-Isotopen-Untersuchungen am Pyrit-Sphalerit-Baryt-Lager Meggen/Lenne (Deutschland) und an verschiedenen Devon-Evaporiten. Geochim. Cosmoch. Acta. 1963, 27, No. 5.
5. Chukhrov F. V., Vinogradov V. I., Ermilova L. P. — On the Isotopic Sulfur Composition of some Precambrian Strata. Mineral. Deposita, 1970, V. 5, No. 3.
6. Gavelin S., Parwel A., Pyhage R. — Sulfur isotope fractionation in sulfide mineralization. Econ. Geol., 1960, v. 55.
7. Gehlen K. v. — Schwefel Isotope und die Genese von Erzlagerstätten. Geol. Rundschau, 1965, V. 55.
8. Gehlen K. v., Nielsen H. — Schwefel-Isotope aus Blei-Zink-Erzen von Oberschlesien. Mineral. Deposita, 1969, V. 4.
9. Harańczyk C. — Zechstein Lead-bearing Shales in the Fore-Sudetic Monocline in Poland. Econ. Geol., 1970, V. 65.
10. Harańczyk C. — Colloidal Transport Phenomena of Zinc Sulfide (Brunckite) Observed in the Olkusz Mine in Poland. Proc. of IMA-IGOD Meetings 1970. Joint Symposium Vol. Tokyo, 1971.
11. Harańczyk C. — Epithermal and the origin of ore deposits. Acta geol. pol., 1973, V. 23, No 2 (w druku).
12. Jensen M. L. — Sulphur isotopes and hydrothermal mineral deposits. Econ. Geol. 1959, V. 54.
13. Jensen M. L. — Sulfur Isotopes and Mineral Genesis. (W pracy Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits Ed. H. L. Barnes. Holt, Rinehart and Winston Inc. New York, 1967).
14. Kulp J. L., Ault W. U., Feely H. W. — Sulfur isotopes abundances in sulfide minerals. Econ. Geol., 1956, V. 51.
15. Ohmoto H. — Systematics of Sulfur and Carbon Isotopes in Hydrothermal ore deposits. Econ. Geol., 1972, V. 67, No. 5.
16. Pickney D. M., Rafter T. A. — Fractionation of Sulfur Isotopes During Ore Deposition in the Upper Mississippi Valley Zinc-Lead District. Econ. Geol., 1972, V. 67.
17. Polański A. — Geochemia izotopów. Wyd. Geol., Warszawa, 1961.
18. Rentsch J., Pilot J. — Schwefelisotopenuntersuchungen an Pb-Zn-Erzen aus der Trias Nordwestbulgariens. Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. B. Miner. Lagerstättenf., 1966, 11.3.
19. Sakai H. — Fractionation of sulphur in Nature. Geochim. Cosmochim. Acta, 1957, V. 12.
20. Sakai H. — Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. Geochim. Jour., 1968, V. 2.
21. Sasaki A., Krouse Z. R. — Sulfur isotopes and the Pine Point lead-zinc mineralization. Econ. Geol., 1969, V. 64.
22. Smirnov V. I. — The sources of ore-forming material. Ibidem, 1968, V. 63.
23. Smithering W. G., Jensen M. L. — Sulfur isotopic composition of the Triassic igneous rocks of eastern United States. Geochim. Cosmochim. Acta. 1963, V. 27.
24. Taylor S. R. — Trace element abundances and the chondritic Earth model. Ibidem, 1964, V. 28.

25. Thode H. G., Macnamara J., Collins C. B. — Natural variation in the isotopic content of sulfur and their significance Canadian J. Res., 1949, V. 27. No. 4, Sec. B.
26. Thode H. G., Kleerkoper H., Mc Elcheran D. — Isotopes fractionation in the bacterial reduction of sulfate. Research., 1951, 4.
27. Thode H. G., Monster J., Dunford H. B. — Sulfur isotope geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta, 1961, V. 25. No. 3.
28. Trofimow A. W. — Izotopnyj sostaw siery w mietieoritach i w ziemnych obiektach. Doklady AN SSSR. Nowaja Sierija, 1949, 66, No. 2.
29. Tudge A. P., Thode H. G. — Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulfur. Canadian J. Res., 1950, V. 28. sec. B.
30. Tugarinow A. I., Grinienko W. A. — Uslowija sedimentacji niznieprotierozolskich formacji po dannym wariancii izotopnogo sostawa siery w sulfidach. W ksiazce: Problemy geochimii. Nauka, Moskwa, 1965.
31. Winogradow W. I. — Rol sulfatow w rudoobrazowaniu. W ksiazce: Izotopy siery i waproso rudoobrazowania. Nauka, Moskwa, 1967.
32. Winogradow W. I. — Sources of sulphur in ore deposits (according to isotope data). Intern. Union Geol. Sci. A. No. 2: Problems of Hydrothermal Ore Deposition. Schweizerbart. Stuttgart, 1970.

РЕЗЮМЕ

Рассмотрены предполагаемые причины, обуславливающие дифференцированность изотопного состава серы в природе, и проблема происхождения серы в рудных месторождениях. Приводится обзор работ, посвященных изотопам серы в свинцово-цинковых месторождениях силезско-краковского типа.

SUMMARY

Reasons of fractionation of sulphur isotopes in nature and possible origin of sulphur from ore deposits are discussed. Characteristics of sulphur isotopes of Zn-Pb deposits of the Silesian-Cracow type are reviewed.