

SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI, TYPOMORFIZM I ONTOGENEZA SIARCZKÓW I SIARCZANÓW ZE SKAŁ MEZO- I PALEOZOICZNYCH OBSZARU ŚLĄSKO-KRAKOWSKIEGO

Śląsko-krakowskie złoża rud cynku i ołowiu charakteryzują się niewielkim zespołem minerałów kruszcowych, natomiast obfitują w liczne odmiany typomorficzne (typomorfony) tych samych minerałów. Poszczególne typomorfony powstały w określonych warunkach ontogenetycznych, z kolejno doprowadzonych porcji substancji mineralnej. Różnią się one, jak to już wcześniej ustalili F. Duwensee (4), F. Wernicke (14), C. Harańczyk (7, 8), strukturą, składem pierwiastków śladowych, własnościami fizycznymi i chemicznymi oraz składem współwystępujących minerałów żyłowych. Wnioski te zostały potwierdzone przez Bietiechtina & al. (1), E. Roeddera (13), E. Górecką (6).

Najwcześniejsza generacja grubokrystalicznych kruszców cynku i żelaza jest paragenetyczna z procesem pierwszej, głównej fazy dolomitacji, która przeobraziła w rozległym obszarze wapienne skały triasowe (3). Jak wiemy z danych geologicznych, druga główna generacja kruszców skorupowych powstała później z rozтворów, które w skałach węglanowych wyżerały wielkie jamy, komory i kanały krasu hydrotermalnego i rozżerały bloki brekcji zwalowej (2). I wreszcie najmłodsza generacja kruszcowa o lokalnym rozprzestrzenieniu, była paragenetyczna z mineralizacją barytową.

Pierwszy z autorów zajmował się we wcześniejszych pracach określeniem warunków ontogenetycznych powstania minerałów kruszcowych poszczególnej generacji, posługując się analizą struktur minerałów, wyjawioną trawieniem, oraz na podstawie znaczenia zawartości pierwiastków śladowych (7, 8). W nawiązaniu do tamtych badań, bazując często na tych samych materiałach przeprowadzono oznaczenia składu izotopowego siarki. Jak wykazały wykonane badania poszczególne gatunki typomorficzne minerałów (typomorfony) powstałe w określonych warunkach ontogenetycznych charakteryzują się określonym składem izotopowym siarki, określonym średnim składem i średnią odchyłką standardową, w przypadku większej ilości próbek (ryc. 1).

W świetle badań składu izotopowego siarki kruszce złóż śląsko-krakowskich podzielić można na trzy grupy obejmujące:

1. Kruszce o składzie siarki analogicznym do meteorytowego,
2. Kruszce o siarce wzbogaconej w izotopy ciężkie,
3. Kruszce o siarce wzbogaconej w izotopy lekkie.

Grupy te charakteryzują się następująco:

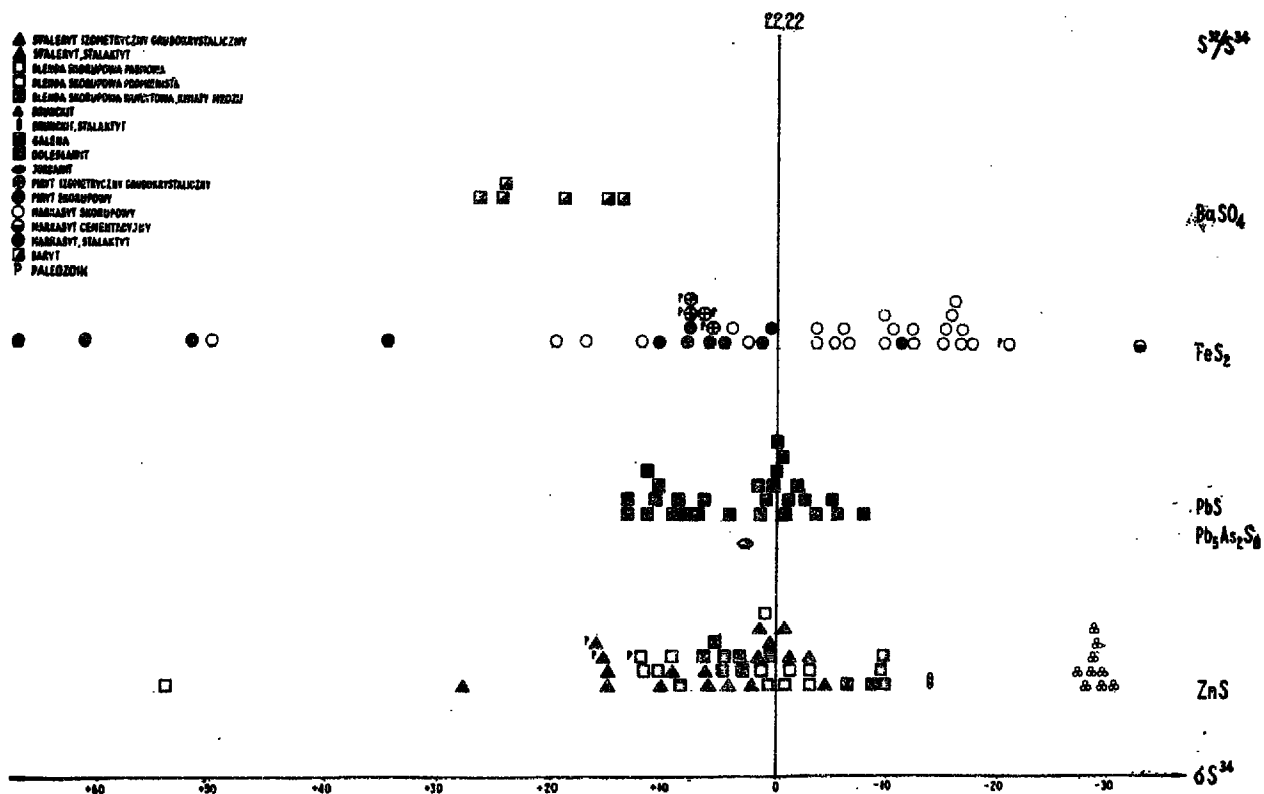
A. Grupa kruszców zawierających siarkę o składzie izotopowym siarki meteorytowej i o jej niewielkim zróżnicowaniu obejmując:

I. Sfaleryty i markasyty rozprosznej mineralizacji związanej bezpośrednio z procesem wczesnej dolomitacji, ankerytyzacji i najmłodszej dolomitacji związanej z mineralizacją barytową. Kruszce te odznaczają się budową lamelową, wyjawiając trawieniem zblizniaczenia polisyntetyczne (7). Pierwsze zawierają niewielkie zawartości pierwiastków śladowych (8). Ostatnie skupiają znaczne ilości kadmu, srebra i miedzi.

II. Kruszce skorupowe siarczku cynku utworzone z blendy promienistej (Strahlenblende) charakterystycznej budową palisadową (parallel grouping) nie okazującej budowy pasowej lub pasmowej i zróżnicowania barwy, twardości, luminescencji i zawartości pierwiastków śladowych. Zawartość kadmu i srebra jest podwyższona, miedzi i galu wykrywalna (8). Kruszce te są paragenetyczne z ankerytyzacją.

III. Siarka meteorytowego składu buduje także kruszce występujące w postaci masowych zastąpięń skał węglanowych, tworząc:

1. Żyły pokładowe galeny, utworzone z mozaikowego agregatu osobników galeny o wachlarzowatej łupliwości nie wyjawiających przy trawieniu strukturalnym budowy pasowej lub pasmowej. Galena ta zawiera podwyższoną zawartość srebra. Zaliczana zwykle jest do drugiej, głównej generacji galeny w omawianych złożach (14, 7, 8).



Dotychczasowe wyniki oznaczeń składu izotopowego siarki siarczków i siarczanów ze skał mezo i paleozoicznych obszaru śląsko-krakowskiego. Uwzględniono również wyniki zawarte w pracy (5).

Determinations of sulphur isotope composition of sulphides and sulphates from Meso- and Paleozoic rocks of the Silesian-Cracow area, hitherto performed. The results given in the paper (5) are also included herein.

2. Żyły pokładowe sfalerytowe, zachowujące budowę odziedziczoną po skale zastępowanej (paleosomie), np. budowę gruzliową, pasemkową lub laminowaną wapieni gogolińskich (zastępowanie mimetyczne). Sfaleryt tworzący żyłę wyróżnia się, jak w przypadku mineralizacji rozproszonej z dolomityzacją, budową lamelową, rzadziej w zewnętrznych częściach skupień, przejściową do naskorupień, załączkową budową pasmową.

IV. Kruszcze cynku i ołowiu paragenetyczne z barytem, najmłodsze w złożu, są najbardziej zbliżone formą występowania do formacji średnich temperatur spotykanych w żyłach kruszczowych różnych złóż magmogenicznych. Kryształy sfalerytu i galeny odznaczają się budową grubokrystaliczną, panidimorficznym wykształceniem osobników krystalicznych. Zawierają pokaźne ilości miedzi, srebra, kadmu, antymonu, wykrywalne galu, niekiedy bizmutu i innych pierwiastków (10).

B. Grupa kruszców zawierających siarkę wybitnie wzbogaconą w ciężkie izotopy i wykazującą znaczne zróżnicowanie składu izotopowego, obejmuje przede wszystkim paragenetyczne kruszce skorupowe cynku, żelaza i ołowiu wykazujące budowę pasową. Powstanie tych kruszców jest związane z rozwojem krasu hydrotermalnego (2). Związane jest z nią wybitniejsze zróżnicowanie składu chemicznego, barwy, charakteru luminescencji, twardości, odporności na trawienie, zdolności polerowania oraz znaczna zmienność innych własności fizycznych. Szczegółowym zróżnicowaniem składu izotopowego siarki w tej grupie minerałów kruszczowych zajmuje się oddzielna praca równoległe opublikowana w tym numerze „Przeglądu Geologicznego”.

Do kruszców wzbogaconych w izotopy ciężkie siarki zaliczyć trzeba szczególnie:

I. Blendy skorupowe o widocznej budowie pasmowej, zawierające znaczne ilości pierwiastków

śladowych grupy As, Tl, Gę, Pb (7, 8). Odmiany czarne, szczególnie bogate w podstawienia izomorficzne odznaczają się w pokaźnej mierze ułożeniem heksagonalnym atomów, co odpowiada strukturze wurecytu. Blendy skorupowe tego typu zawierają często ziarna galeny lub rzadziej jordanitu, emulsyjnie rozsiiane na powierzchniach wzrostowych kolejnych pasm.

II. Skorupowe siarczki żelaza, II generacji FeS_2 , utworzone z anomalnego pirytu wykazującego wiele anomalnych własności, np. anizotropię optyczną, znacznie zaniżoną twardość i wyjątkowo obfitą zawartość pierwiastków śladowych, głównie arsenu, talu, ołowiu. Z powodu znacznych podstawień izomorficznych występuje znaczna dylatacja komórki elementarnej.

III. Siarczany, przeważnie baryt, rzadko gips, współwystępujące z kruszcami cynku i ołowiu, zawierają siarkę wzbogaconą w izotopy ciężkie.

C. Grupa kruszców zawierających siarkę wybitnie wzbogaconą w izotopy lekkie skupia następujące heterogeniczne odmiany typomorficzne minerałów kruszczowych:

I. Skorupowe kruszce żelaza utworzone z grubokrystalicznego markasytu ($IFeS_2$), przewarstwione pasmami grubokrystalicznego sfalerytu. Kruszcze te odznaczają się stosunkowo niską zawartością pierwiastków domieszek. Występują one przeważnie w złożach olkuskich. Zaznaczyć należy, że tak wykształcone siarczki spotykane są też (choć rzadko) wśród kruszców wzbogaconych w izotopy ciężkie, np. w niecce bytomskiej.

II. Sypkie białe masy brunckitowe nagromadzone w gniazdach, jamach krasowych i szczelinach uskokowych, szczególnie w złożach Olkusza i Klucza. Brunckit zawiera wybitnie lekką siarkę o stosunkowo stałym składzie. Warunki ontogenetyczne powstania brunckitu wyróżnia się tutaj przewagą

zarodkowania ze wzrostem osobników, co jest charakterystyczne dla rozтворów o dużym przesyconiu (7). Struktury nagromadzenia brunckitu w złożu wskazują na transport w stanie koloidalnym i częściowo zawieszinowym (11).

III. Lokalnie występujące kruszce strefy cementacji rozwijającej się w strefie wietrzenia oraz kruszce tworzące stalaktyty w warunkach krasu mieszanego, powstającego przy współdziałaniu wód meteorytycznych.

UWAGI OGÓLNE

Omawiając wyniki oznaczeń składu izotopowego siarki trzeba przede wszystkim zwrócić uwagę na wartości charakterystyczne. Jak wiemy, wartości skrajne zbioru wyników posiadają zawsze specjalną wymowę. Największe, gdyż 100%, zróżnicowanie składu izotopowego siarki stwierdzono w siarczku żelaza. Najcieńszą jak dotąd siarkę $\delta S^{34} = +49\%$ wykryto w grubokrystalicznym markasytce z rdzeni skorup kruszcowych napotkanych w NW części kopalni Orzeł Biały. K. v. Gehlen & H. Nielsen (5) znaleźli w pirycie skorupowym z zachodniej części niecki bytomskiej siarkę jeszcze cięższą $\delta S^{34} = +67,1\%$. Kruszce te powstały w warunkach krasu hydrotermalnego. Najlżejszą siarką odznaczają się markasyty strefy cementacji rozwijającej się przy wietrzeniu gniazd brunckitowych. Nieco mniejsze zróżnicowanie składu izotopowego siarki wykryto w siarczku cynku omawianych złóż. Najcieńszą siarkę $\delta S^{34} = +54,3\%$ znaleziono dotychczas w blendzie skorupowej z Bytomia (5). Najlżejszą, $\delta S^{34} = -30,2\%$ wykryto w brunckitach z kopalni Olkusz. Najmniejszym zróżnicowaniem składu izotopowego siarki odznaczają się galeny z omawianych złóż. Rozległość rozrzutu wyników wynosi δS^{34} od $+15$ do -9% .

Populacja punktów wynikowych oznaczeń składu izotopowego siarki dla poszczególnych siarczku wykazuje charakterystyczną niejednorodność (ryc. 1), przy czym poszczególne mniejsze zbiory składowe można interpretować odmiennymi warunkami ontogenetycznymi powstawania kruszców. Pod tym względem badane złoża należy zatem zaliczyć do heterogenicznych. Zróżnicowanie warunków ontogenetycznych powstania minerałów kruszcowych uwidoczniło się, jak wykazano wyżej, w utworzeniu różnych odmian typomorficznych minerałów o określonym składzie izotopowym siarki.

Innym zagadnieniem, wynikającym z analizy niejednorodności punktów przedstawiających wyniki oznaczeń składu izotopowego siarki, jest interpretacja dużej częstotliwości występowania siarki o składzie δS^{34} od $+3$ do $+7\%$. Nadmienić należy, że taką siarkę zawierają np. piryty napotymane w skałach paleozoicznego podłoża lub tkwiące w skale magmowej nawierconej w Mrzygłodzie, a zatem praktycznie biorąc występujące poza zasięgiem działania bakterii redukujących siarczany. Niewielkie odchylenia plusowe względem siarki meteorytowej wykazują też czarne wurcypy z niecki bytomskiej i współwystępujący z nimi jordanit. Na podobny skład wskazuje również drugi pod względem częstotliwości wynik dla galen (średnia modalna dla galen). Być może siarka doprowadzona z głębi ziemi przez rozтворy hydrotermalne była w późniejszych etapach mineralizacji nieco cięższa względem siarki meteorytowej. Fakt ten obok składu izotopowego ołowiu (9) można by uznać za dalszy dowód przemawiający za regenerowanym pochodzeniem części substancji mineralnej tych złóż, zgodnie z nową definicją złóż regenerowanych, wynikającą z tektoniki płytowej i teorii mobilizmu (12).

Znaczna częstotliwość i mały rozrzut wyników lekkiej siarki brunckitów, wyróżniający zupełnie niezależny zbiór punktów, wiąże się z powstaniem tej odmiany w zupełnie różnych warunkach ontoge-

netycznych. Brunckity powstały w jamach krasowych otwartych dla rozтворów wietrzennych. Mieszanie się strumienia wód hydrotermalnych i wietrzennego, wynoszącego siarkę siarczanową z wietrzających iragmentów starszych generacji kruszców tych złóż i jeszcze starszych złóż paleozoicznych mogło wytworzyć lokalnie wspomniane warunki genetyczne. Podobne pochodzenie, aczkolwiek w efekcie działania słabych cieków rozwijających się naturalną mikroporowatością skał mogło uwarunkować powstanie dobrze wykrystalizowanych markasytów wzbogaconych w lekką siarkę. Kruszce te charakteryzują się większą zmiennością składu izotopowego.

Reasumując wyniki dotychczasowych badań składu izotopowego siarki można stwierdzić, że siarka odsłoniła wiele tajemnic śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu. Uzyskane wyniki definitywnie wykluczają hipotezy o morskim pochodzeniu mineralizacji kruszcowej w skałach triasowych. Dotyczy to nawet najstarszych generacji współczesnych z dolomityzacją. Z drugiej strony niejednorodność zbioru wyników i charakterystyczne mniejsze ugrupowania (podzbiory) wskazują heterogeniczność mineralizacji, a zatem przypuszczalnie wielostadialność procesów mineralizacyjnych. Meteorytyczny skład kruszców rozproszonej mineralizacji paragenetycznej z dolomityzacją kruszców tworzących metasomatyczne zastąpienia impregnacyjne skały węglanowej wskazuje na magmowe pochodzenie tych kruszców powstałych z juwenilnych rozтворów agresywnych względem skał otaczających.

Istnieje zatem w złożu duża grupa kruszców, zwłaszcza młodszych generacji, których pochodzenie hydrotermalne nie było na ogół kwestionowane. W świetle obecnych badań trzeba jednak podkreślić, że kruszce zasobne w siarkę lekką mogły powstać przy współdziałaniu siarki, która przeszła cykl wietrzenny utlenienia siarczku. Dotyczy to szczególnie gniazdowych i żyłowych sypek skupień brunckitu, okazując tekstury wskazujące na transport w stanie koloidalnym. Grupa kruszców wzbogaconych w izotopy ciężkie potwierdza specyficzną odrębność warunków powstania kruszców krasu hydrotermalnego.

Autorzy pragną tą drogą złożyć podziękowanie Panu Profesorowi Włodzimierzowi Żukowi kierownikowi Instytutu Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej za kierownictwo naukowe w zakresie badań analitycznych i cenne merytoryczne uwagi dotyczące całokształtu przeprowadzanych badań stanowiących przykład współpracy przemysłu z uczelnią.

LITERATURA

1. Bietiechtin A. G., Gienkin A. D., Filimonowa-Szadiun T. N. — Struktur- i teksturnyje osobennosti endogiennych rud. Niedra, Moskwa, 1964.
2. Bogacz K., Dźwiński S., Harańczyk C. — Ore filled hydrothermal karst features in the Triassic rocks of the Cracow-Silesian region. Acta geol. pol., 1970, V. 20, No. 2.
3. Bogacz K., Dźwiński S., Harańczyk C., Sobczyński P. — Contact relations of the ore-bearing dolomite in the Triassic of the Cracow-Silesian region. Roczn. Pol. Tow. Geol., 1972, t. 42.
4. Duwensee F. — Die ober-schlesischen Blei-zinklagerstätten auf Grund der Ergebnisse der geologischen Untersuchung der Deutsch-Bleischarleygrube. Metall Erz, 1929, Bd. 26, H. 19, Halle.
5. Gehlen K. v., Nielsen H. — Schwefel-Isotope aus Blei-Zink-Erzen von Oberschlesien. Mineral. Deposita, 1969, V. 4.

6. Górecka E. — Mineralizacja kruszcowa w utworach paleozoicznych północno-wschodniej części obszaru śląsko-krakowskiego. Acta geol. pol., 1972, V. 22, No. 2.
7. Harańczyk C. — Mineralogia kruszców śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu. Pr. geol. PAN, Oddz. w Krakowie, 1962, nr 8.
8. Harańczyk C. — Geochemia kruszców śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu. Ibidem, 1964, nr 30.
9. Harańczyk C. — Skład izotopowy ołowiu europejskich złóż Zn-Pb. Rudy i Met. niezal., 1969, nr 2.
10. Harańczyk C., Szostek L., Filipowicz-Lesiak W. — Związek mineralizacji Zn-Pb z odwróconymi uskokami rowu kompre-

syjnego Klucze-Jaroszowlec. Biul. Inst. Geol., 1971, 241.

11. Harańczyk C. — Colloidal transport phenomena of zinc sulfide (brunckite) observed in the Olkusz Mine in Poland. Proc. of IMA-IAGOD Meetings, 1970. Joint Symposium Vol., Tokyo, 1971.
12. Harańczyk C. — New Concepts in metallogeny. Econ. Geol., 1973 (w druku).
13. Roedder E. — The noncolloidal origin of „colloform” textures in sphalerite ores. Ibidem, 1968, V. 63, No. 5.
14. Wernicke F. — Die primären Erzminerale der Deutsch Bleischarley Grube bei Beuthen O. S. Arch. Lagerst. Forsch., 1931, H. 53.

SUMMARY

Identifications of sulphur isotopes occurring in ore minerals of Silesian-Cracow Zn-Pb deposits, hitherto carried out, are discussed. Troilitic sulphur was found in ores associated with dolomitization and baritization, in ores dispersed in ore-bearing dolomites, in radiated shell blende (Strahlenblende) and in massive ores forming horizontal lodes. Laminated shell blende (Schalenblende), anomalous shell pyrite, as well as barite are remarkably enriched in heavy sulphur isotopes. Light sulphur was found in brunckites and sulphides from the cementation zone and in some coarsely crystalline marcasites. The sulphide varieties are considered to be of heterogeneous origin: orthohydrothermal origin is suggested for sulphides of the first group, origin in hydrothermal karst conditions — for the second group, and mixed, hypo-hypergenetic origin — for the third group.

РЕЗЮМЕ

В статье рассмотрены определения изотопного состава серы в рудных минералах свинцово-цинковых месторождений Силезско-Краковского региона. Сера с изотопным составом аналогическим метеоритовой сере содержится в сульфиде, которые парагенетически связаны с доломитизацией, а также в лучистых сфалеритах и рудных минералах, дающих крупные скопления в пластовых жилах. Сера, обогащенная тяжелым изотопом, концентрируется в коркообразных сфалеритах полосчатого строения, коркообразных сульфидах железа и в баритах. Исключительно легкая сера представлена в составе рыхлых брукитовых масс, некоторых крупнокристаллических марказитов и вторичных сульфидов зоны гипергенеза. Выдвигается взгляд о гетерогенном происхождении отдельных разновидностей сульфидов: сульфиды первой группы образовались в ортогидротермальных процессах, сульфиды второй группы — в условиях гидротермального карста, наконец, сульфиды третьей группы характеризуются гипо-гипергенным происхождением.