

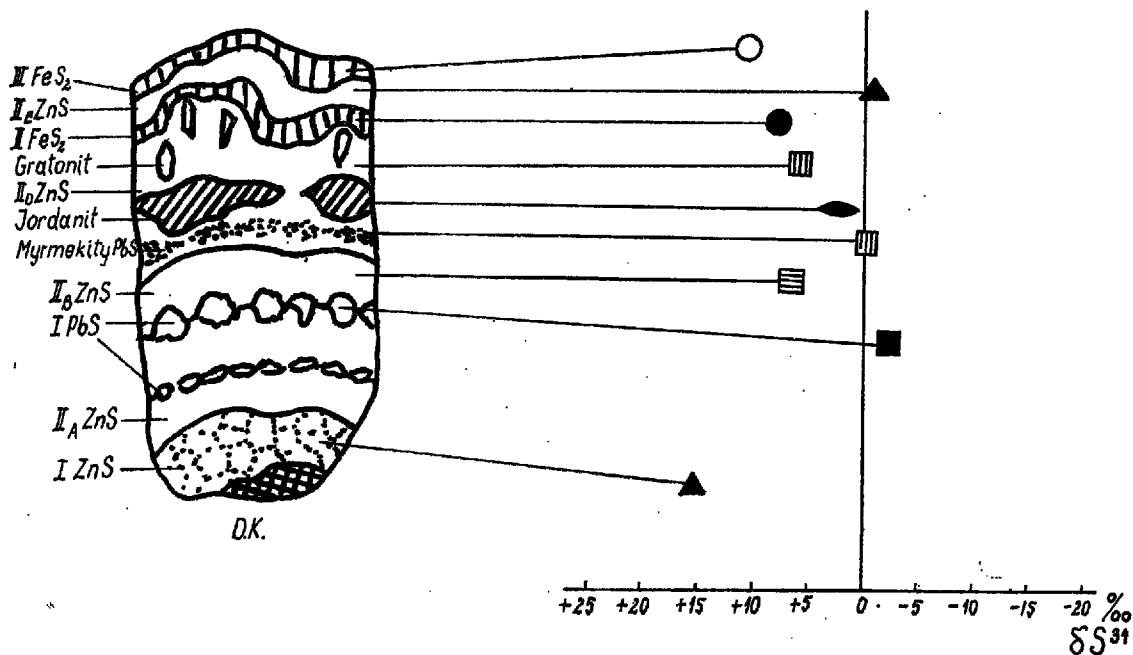
ZRÓŻNICOWANIE SKŁADU IZOTOPOWEGO SIARKI W KRUSZCACH POWSTAŁYCH W WARUNKACH KRASU HYDROTHERMALNEGO

(Śląsko-krakowskie złoża rud cynku i ołowiu)

UKD [550.44:552.543].064/.065:[550.42:546.23.03](438.23+438.31)

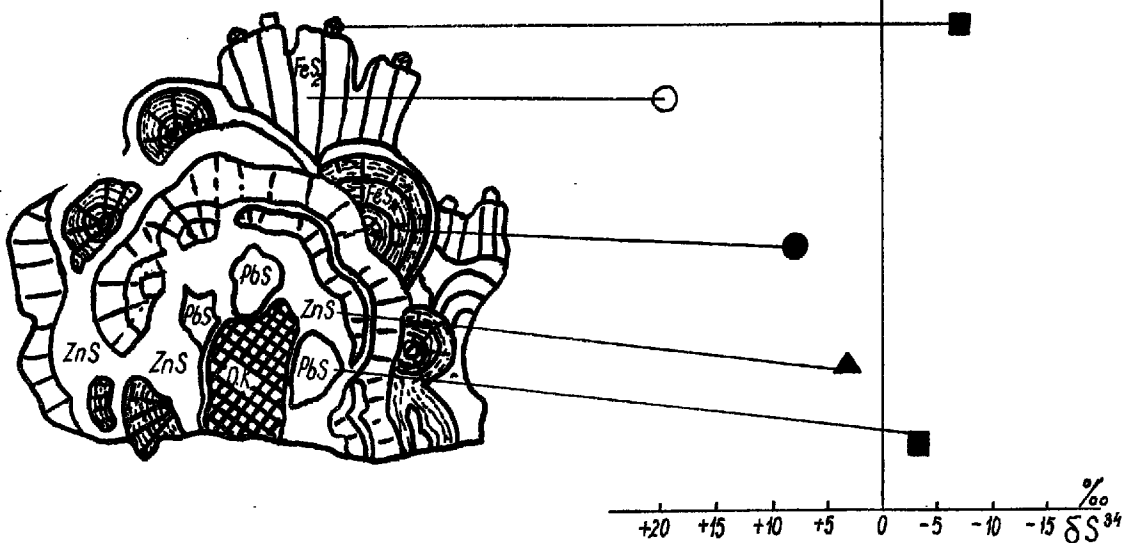
Rozpoznanie i bliższe zbadanie zjawisk krasu hydrotermalnego w złożach śląsko-krakowskich rud cynku i ołowiu przez K. Bogaeza i współpracowników (1) otworzyło nowy owocny kierunek badań, nawiązujących w pewnym stopniu do starszych prac Websky'ego (9) i późniejszych badaczy podkreślających znaczenie krasu w genezie tych złóż (7, 2, 6, 3, 8).

Kras hydrotermalny różni się od krasu zwyczajnego po pierwsze tym, że powstaje wyłącznie w warunkach redukcyjnych w wyniku działania gorących wód mineralnych. Ich agresywność określa w dużej mierze specyfikę tego krasu. Różnica uwidacznia się w odmiennych formach kanałów, jam i komór krasowych powstałych przez działanie roztworów agresywnie drażących skałę i ich wypełnienia brekcją



Ryc. 1. Skorupy kruszcowe zawierające siarkosole (jordanit i gratonit). Kopalnia im. J. Marchlewskiego w Bytomiu. Przykład kruszców powstałych w warunkach krasu hydrotermalnego.

Fig. 1. The crustified ores yielding sulphur salts (jordanite and gratonite). The Julian Marchlewski mine at Bytom. The example of ores formed under hydrothermal karst conditions.



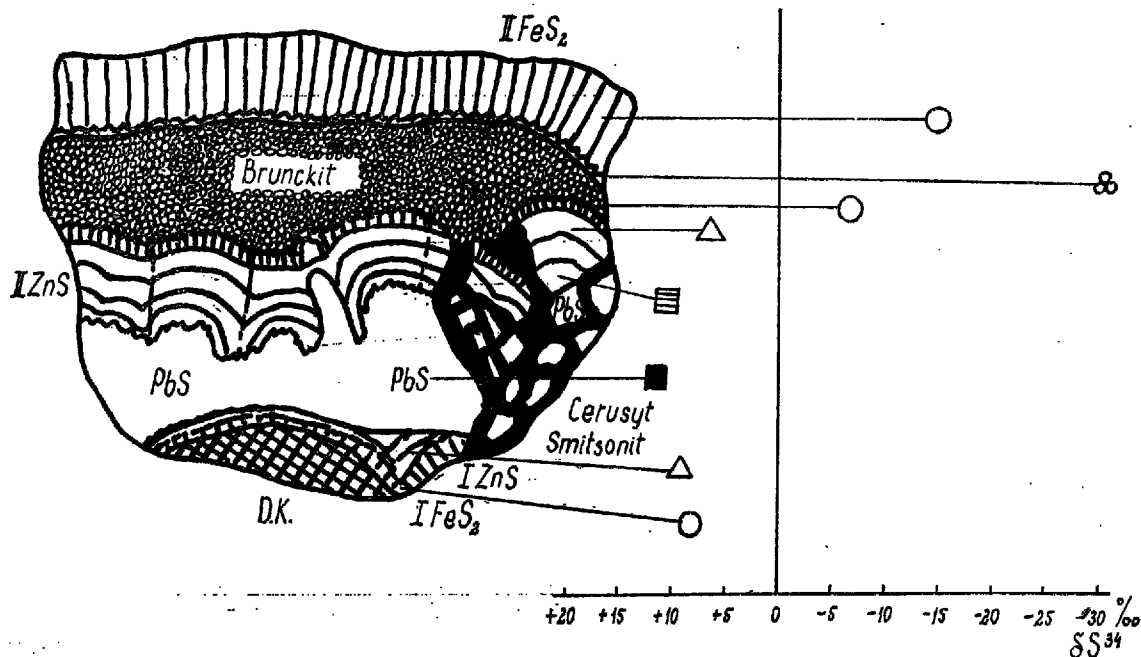
Ryc. 2. Skorupy kruszcowe zawierające soczewki sferulitowe pirytu anomalnego (melnikowite-piryt wg P. Ramdohra). Kopalnia Orzeł Biały, V pole. Kruszcze skorupowe powstałe w warunkach krasu hydrotermalnego. Na skorupach narastają pojedyncze kryształy galeny powstałe w warunkach egzogenicznych.

Fig. 2. Crustified ores yielding spherulite lenses of anomalous pyrite (melnikovite-pyrite sensu P. Ramdohr). The ores were formed under hydrothermal karst conditions. Ore crusts are overgrown by single galena crystals formed under exogenic conditions. The „Orzeł Biały” mine, Vth exploitation field.

zawałową i hybrydową nadzartą korozyjnie roztworami agresywnymi. Po drugie, obserwuje się zazwyczaj współwystępowanie utworów krasowych i produktów metasomatozy, np. metasomatycznych impregnacji kruszczowych. Po trzecie, jamy, kanały i komory krasowe wypełniane są między innymi produktami działania kruszczonośnych wód mineralnych, a więc przede wszystkim skupieniami siarczków powstałych jednocześnie z rozwojem jam krasowych, kongrecji kruszczowych w krasowych ilach rezydualnych, siarczkowych pól spagowych, stalaktytów, stalagmitów i kwiatów krasowych utworzonych z minerałów kruszczowych.

Siarczki powstałe w warunkach krasu hydrotermalnego były przedmiotem badania składu izotopowego siarki. Wyróżniono kruszcze powstałe w warunkach krasu wadycznego, powyżej powierzchni wypełnienia krasowego zbiornika wodnego, i krasu freaticznego, tj. poniżej tej powierzchni. Skorupy pierwsze odznaczają się silnie zaznaczoną budową pasmową, drugie wykazują na przełomie budowę promienisto-palisadową utworzoną z kryształów o dużej protruzji.

Wiele wskazuje na to, że w tym etapie rozwoju procesów okruszczowania dopływ roztworów hydrotermalnych był pulsacyjny z okresami przerwy i zani-



Ryc. 3. Skorupy kruszczowe spękane, a szczeliny wypełnione minerałami strefy wietrzenia. Z kolei nadwietrzały agregat został scementowany masą brunckitową i najmłodszymi skorupami kruszczowymi. Kopalnia Olkusz. Skorupy kruszczowe powstały w warunkach krasu hydrotermalnego. Po otwarciu komór krasowych dla roztworów wietrzennych najmłodsza generacja kruszców, brunckitu i markasytu została utworzona w warunkach krasu mieszanego i wskutek tego zawiera lekką siarkę cyklu egzogenicznego.

Rig. 3. Fractured crustified ores; fractures filled up with minerals of the weathering zone; aggregate, partly weathered-out, and subsequently cemented by brunckite mass and ore crusts of the youngest generation. The ore crusts formed under hydrothermal karst conditions. When karst cavities became opened for solutions carrying weathered-out matter, formation of the youngest generation, brunckite and marcasite ores took place under conditions of mixed karst nature; this resulted in the fact that ores of that generation contain light sulphur of the exogenic cycle. The „Olkusz” mine.

ku działalności hydrotermalnej. W okresie przerwy w działalności hydrotermalnej system jam i kanałów krasowych był miejscem przenikania wód descenzyjnych i mieszania z nagromadzonymi juvenilnymi wodami hydrotermalnymi. Z wodami tymi mogły przenikać bakterie, które w zmienionych warunkach mogły wywoływać procesy redukcji siarczanów powodując wydatne frakcjonowanie składu izotopowego siarki. Jak wykazał Lipiarski (8), w niektórych jamach krasowych nagromadziły się one w okazałej ilości węgli zawierających resztki owadów, które zapewne zamieszkiwały w niektórych otwartych jamach. Nadmienić należy, że autorzy znaleźli kruszce, w których węgle zawierające wspomniane resztki były okładowane przez skorupy kruszczowe młodszych generacji.

BADANIA IZOTOPOWE

Myślą przewodnią wyboru próbek była między innymi próba rozwikłania paradoksalnego na pozór faktu współwystępowania w jednym złożu minerałów zawierających siarkę wzbogaconą w izotopy ciężkie, obok bogatych w izotopy lekkie. Do pierwszych należą kruszce skorupowe, do drugich niektóre kruszce skorupowe i przede wszystkim brunckit. Badaniom poddano siarczki skorupowe wchodzące w skład drugiej generacji kruszców. Są to kruszce tworzące naskorupienia na okruchach brekcji zawałowej i na powierzchniach jam i kanałów krasowych. Przebadano szereg pojedynczych próbek z różnych punktów obszaru śląsko-krakowskiego, z różnych ogniw stratygraficznych wapienia muszlowego i różnych stanowisk w obrębie utworów krasowych. Przebadano ponadto kilka dużych okazów

rudy utworzonych z licznych kolejno narastających skorup kruszczowych siarczków cynku, ołowiu i żelaza. Były to trzy różne typy skorup kruszczowych. W pierwszym okazie były to kruszce z kopalni im. J. Marchlewskiego. Powstały one z roztworów odznaczających się dużą świeżością i bogactwem mineralnym, na co wskazuje między innymi występowanie jordanitu i gratonitu (ryc. 1). W drugim przypadku były to kruszce skorupowe z V pola kopalni Orzeł Biały. W obszarze tym występują najlepiej rozwinięte skorupy kruszczowe siarczków żelaza zawierające miejscami jordanit. Spotyka się również tutaj skorupy zbrekcyjne, spojone kalcytem. Obydwa agregaty reprezentują produkty krasu wyłącznie hydrotermalnego. Dla porównania zbadano agregat skorupowo-brunckitowy z kopalni Olkusz. Przedstawia on kruszce skorupowe nadwietrzałe i scementowane brunckitem i następnie najmłodszymi skorupami kruszczowymi.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADANIA

Kruszce skorupowe drugiej generacji, których powstanie było uwarunkowane rozwojem zjawisk krasu hydrotermalnego, wykazują bardzo znaczne zróżnicowanie składu izotopowego siarki. Spotyka się kruszce wzbogacone w ciężki izotop siarki S^{34} oraz inne pokaźnie wzbogacone w izotop lekki S^{32} . Pierwsze na ogół charakteryzują się powszechnością występowania w złożach miedzi bytomskiej, a szczególnie jej zachodniej części. Drugie występują przeważnie w złożach olkuskich. Tym niemniej w obu obszarach napotkano w większych kruszczowych agregatach skorupy utworzone z siarki wzbogaconej w izotop ciężki obok innych skorup wzbogaconych w

izotop lekki. Rozpoznanie prawidłowości występowania tego zróżnicowania pomogło w wyjaśnieniu przyczyny jego powstania. Frakcjonowanie to przedstawione w największym skrócie, przebiega następująco.

Wzbogacenie w ciężki izotop siarki następuje przypuszczalnie w systemie jam i kanałów krasowych krasu hydrotermalnego, charakteryzującym się znacznym stopniem izolacji układu względem innych źródeł doprowadzenia siarki, np. przez wody powierzchniowe. W samym izolowanym zastoiskowym systemie jam i kanałów krasowych przy pewnym niedosycie siarki i działaniu bakterii redukujących w temperaturze poniżej 100°C dochodziło do utworzenia siarczków wzbogaconych względem roztworu w izotop lekki, zaś pozostały roztwór wzbogacał się w siarkę cięższą. Kolejna porcja wytrąconych siarczków była już bogatsza w izotop ciężki. Skutki tego kaskadowego efektu były łagodzone doprowadzeniem do częściowo izolowanego układu świeżych porcji siarki, przede wszystkim juwenilnej o składzie siarki meteorytowej, niesionej roztworami hydrotermalnymi.

Ten model mechanizmu wzbogacania siarki w izotopy ciężkie tłumaczy również występowanie kruszców wykazujących tylko niewielkie zróżnicowanie względem siarki juwenilnej ($\delta S^{34} = 0$), w sąsiedztwie głównych dyslokacji drożnych dla ascenzji roztworów hydrotermalnych. Taki typ zróżnicowania wykazują np. kruszce kopalni im. J. Marchlewskiego w Bytomiu. O świeżości roztworów mineralnych, z których powstały kruszce, świadczy bogactwo pierwiastków domieszek w minerałach i występowanie jordanitu, gratonitu i innych siarkosoli. Przeciwnie — kruszce skorupowe wybitnie wzbogacone w izotopy ciężkie napotkano w jamach krasu hydrotermalnego na peryferiach obszaru głównych złóż, np. w zachodniej części niecki bytomskiej (3), także w północno-wschodniej części kopalni Orzeł Biały. Nieco inaczej przedstawia się to w złożach wschodniej części obszaru śląsko-krakowskiego, gdzie kruszce są wzbogacone przeważnie w izotopy lekkie siarki.

Wzbogacenie w izotop siarki jest wynikiem przede wszystkim utlenienia siarczków, przemieszczenia roztworów wietrzennych i ponownego zredukowania siarczanów, zapewne przy udziale bakterii. Dlatego też siarczki strefy cementacji zawierają najlżejszą siarkę. W jednym przypadku w częściowo zwietrzałym gnieździe siarczkowym kopalni Olkusz markasyt, z rozwijającej się strefy cementacji zawierał siarkę o składzie $\delta S^{34} = -33\%$. Tak więc wietrzejące złoża siarczkowe są źródłem siarki wzbogaconej w izotopy lekkie.

W odróżnieniu od obszaru bytomskiego we wschodniej części złóż warunki geologiczne i hydrogeologiczne, szczególnie ekspozycja, rozciągłość erozyjne i wietrzenie złóż paleozoicznych i starszych generacji omawianych złóż, spowodowało przypuszczalnie skażenie wód powierzchniowych siarką bogatą w izotopy lekkie. Mieszanie się tych wód z roztworami hydrotermalnymi warunkowało skład izotopowy kruszców młodszych generacji powstałych w warunkach mieszanego krasu hydrotermalno-wietrzeniowego. Potwierdzeniem takiej interpretacji wzbogacenia kruszców w izotopy lekkie siarki jest nieobecność kruszców zawierających lekką siarkę w dużych gniazdach kruszcowych w głębszych poziomach i w strefie korzeniowej złoża, poza zasięgiem wód powierzchniowych.

Ilustracją powyższych wywodów mogą być zróżnicowania składu izotopowego siarki zaobserwowane w dużych zespołach kruszców skorupowych — tabela i ryc. 1—3. Pierwszy zespół odznacza się, jak już wspomnieliśmy, niewielkim zróżnicowaniem składu izotopowego. W drugim siarkę lekką zawierają kruszce pierwszego pasma i kryształy narosłe na skorupach. Przy ich utworzeniu pewny udział mogły mieć wody powierzchniowe. W głównej masie skorup kruszcowych dominuje jednak siarka wzbogacona w izotopy ciężkie.

Lp	Opis próbki, lokalizacja	$\delta S^{34}(\%)$
1	Bytom, kopalnia im. J. Marchlewskiego, B-256, sfaleryt jasnobrunatny podścielający blendę skorupową, a zastępujący dolomit kruszczoosny.	+15,1
2	Ten sam okaz. Galena tworząca przerosty w pierwszych pasmach blendy skorupowej.	-2,5
3	Ten sam okaz. Ciemna blendą skorupowa pasmo $\Pi_P ZnS$.	+6,6
4	Ten sam okaz. Pseudomyrmekity galenowe powstałe przez zastąpienie siarkosoli Pb-As-S.	-0,4
5	Ten sam okaz. Jordanit tworzący soczewki w czarnej blendzie skorupowej	+7,7
6	Ten sam okaz. Czarna blendą skorupowa pasma $\Pi_P ZnS$ otaczająca siarkosole, jordanit i gratonit.	+5,4
7	Ten sam okaz. Skorupowy siarczek żelaza, $\Pi_P FeS_2$.	+7,7
8	Ten sam okaz. Brunatna blendą skorupowa pasma zewnętrznego $\Pi_P ZnS$.	-0,8
9	Ten sam okaz. Zewnętrzna skorupa markasytowa.	+10,4
10	Bytom, kopalnia im. J. Marchlewskiego, B-218. Ciemnobrunatna blendą skorupowa otaczająca jordanit, tworzy naskorupienia na okrucach dolomitu kruszczoosnego.	+3,2
11	Laski, otwór wiertniczy BL-70. Ciemnobrunatna blendą skorupowa otaczająca soczewki jordanitu tworzy naskorupienia na okrucach dolomitu kruszczoosnego.	-8,8
12	Brzeziny, kopalnia Orzeł Biały. Galena tworząca przerosty w pierwszym paśmie blendy skorupowej.	-3,4
13	Ten sam okaz. Blendą skorupowa ciemnobrunatna otaczająca soczewki sferolitowe skorupowego siarczku żelaza.	+3,0
14	Ten sam okaz. Skorupowy siarczek żelaza, głównie anomalny piryt-mielnikowitowy, tworzący soczewki sferolitowe w blendzie skorupowej.	+7,9
15	Ten sam okaz. Markasyt grubokrystaliczny narastający na blendzie skorupowej.	+19,7
16	Ten sam okaz. Pojedynozie idiomorficzne kryształy galeny narastające na kruszczach skorupowych.	-7,9
17	Olkusz, kopalnia Olkusz. Dolomity kruszczoosne. Markasyt narastający na okrucach dolomitu.	+8,0
18	Ten sam okaz. Sfaleryt grubokrystaliczny I ZnS	+9,2
19	Ten sam okaz. Galena tworząca przerosty w blendzie skorupowej	+11,5
20	Ten sam okaz. Biała blendą skorupowa tworząca pasma w skorupach kruszcowych.	+10,3
21	Ten sam okaz. Brunatna blendą krystaliczną tworząca następne pasma w skorupach kruszcowych.	+6,2
22	Ten sam okaz. Markasyt grubokrystaliczny narastający na blendzie skorupowej.	-6,6
23	Ten sam okaz. Biała sypka masa oolitowa (brunckitowa cementująca skorupy kruszcowe spiekane, nadwietrzane. W spiekaniach występują cerusyt i smitsonit.	-30,5
24	Skorupowy grubokrystaliczny markasyt narastający jako ostatni siarczek na masie brunckitowej.	-15,0

Najbardziej godne uwagi jest jednak zróżnicowanie składu izotopowego siarki stwierdzone w rudzie z Olkusza ze złoża gniazdowego zawierającego brunckit. W skład rudy wchodzi starsze skorupy kruszcowe, narosłe na nich minerały strefy wietrzenia i młodsze masy brunckitowe zasklepiające skorupy i wreszcie najmłodsze kruszce skorupowe. Pierwsze zawierają siarkę nieznacznie wzbogaconą w izotop ciężki. Na granicy starszych skorup obje-

tych wietrzeniem, o czym świadczy obecność cerusytu i smitsonitu, na ich powierzchni i w spekaniach, następuje raptowna zmiana składu izotopowego i zasklepiająca masa brunckitowa i najmłodsze skorupy tworzy siarka wybitnie wzbogacona w izotopy lekkie. Przypuszczać można, że otwarcie jamy krasu hydrotermalnego dla cyrkulacji wód powierzchniowych bogatych w tlen, udokumentowane utworzeniem minerałów strefy wietrzenia spowodowało, że młodsze siarczki powstały już w warunkach krasu mieszanego hydrotermalno-wietrznego. W ich budowie bierze udział siarka pochodząca ze strefy wietrzenia.

Przeprowadzone badania rzuciły też światło na zagadnienie powstawania brunckitu, koloidalnej odmiany sfalerytu, świadczącej o koloidalnym transporcie siarczku cynku (5). Problem występowania brunckitu w złożach posiada zarówno znaczenie praktyczne, jak i teoretyczne dla wyjaśnienia natury rozтворów mineralizujących. Wykształcenie tej odmiany wskazuje na znaczne przesylenie, zarodkowanie, transport w stanie koloidalnym. Wytworzenie takich warunków było uwarunkowane mieszaniami się wód powierzchniowych niosących siarkę z innymi wietrzącymi już fragmentów złoża, ze świeżymi rozтворami hydrotermalnymi niosącymi nowe porcje metalu.

Ten mechanizm powstania brunckitu rzuca też nowe światło na charakterystyczną budowę blend skorupowych, których środkowe pasmo (pasmo $Pb-ZnS$, patrz — C. Harańczyk, 4) utworzone jest z blendy cynkowej posiadającej własności przejściowe do brunckitu. Pasma to posiada maksymalną grubość we fragmentach złoża przylegających do komór krasowych zawierających brunckit. Przypuszczalnie zatem otwarcie wpływu hydrotermu ku powierzchni w centralnej komorze oddziaływało w tym okresie na warunki wytracania kruszców nawet w sąsiednich połączonych systemach komór i kanałów krasowych. Dominacja wód termalnych powoduje, że siarka tego pasma aczkolwiek nieco lżejsza pozostała jeszcze nieco wzbogacona w izotop ciężki siarki. W świetle tych danych szybkość

doprowadzania siarki posiadała istotne znaczenie dla kinetyki tworzenia siarczków, kontrolując przypuszczalnie procesem ich osadzania.

Jak widać z wyżej przedstawionych wyników i pierwszych interpretacji oznaczenia składu izotopowego siarki posiadają istotne znaczenie dla wyjaśnienia przyczyny zróżnicowania wykształcenia typomorficznego poszczególnych minerałów, obserwowanego w złożach śląsko-krakowskich.

LITERATURA

1. Bogacz K., Dżułyński S., Harańczyk C. — Ore filled hydrothermal karst feature in the Triassic rocks of the Cracow-Silesian region. *Acta geol. pol.*, 1970, V. 20, No. 2.
2. Cibis J., Cibis J. — Uwagi o łożach wietrzeniowych. *Rudy i Met.*, 1960, nr 8.
3. Gehlen K. v., Nielsen H. — Schwefel-Isotope aus Blei-Zink-Erzen von Oberschlesien. *Miner. Deposita*, 1969, V. 4.
4. Harańczyk C. — Mineralogia kruszców śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu. *Pr. geol. PAN Oddz. w Krakowie*, 1962, nr 8.
5. 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.
6. Horzemski J. — On the relation of the so called vitriol clays to the ore-bearing limestones and dolomites of the Middle Triassic in Upper Silesia. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. géol. géogr.*, 1962, V. 10, No. 4.
7. Kuźmiar C. — O gniazdach blendy w północno-wschodnim polu kopalni „Ulisses”. *Posiedz. nauk. PIG*, 19/20, 1928.
8. Libiarski I. — On fossil remains of Arthropods and plants and organic matter from cavities in the Triassic rocks of the Cracow area. *Bull. Acad. Sci. Ser. géol. géogr.*, 1971, V. 19, No. 2.
9. Websky H. — Die Bildung des Galmeilagerstätten, *Z. Dtsch. Geol. Ges.*, 1857, 9.

SUMMARY

The crustified ores formed in hydrothermal karst cavities are markedly enriched in heavy sulphur isotopes. In cavities opened for meteoric circulation older crusts of partly weathered ore minerals are cemented with younger crusts or brunckite masses. The older ores contain sulphur enriched in heavy isotopes, whereas crusts cementing the weathered-out older ores are formed of sulphur considerably richer in light isotopes. Taking into account the possible periods of weathering of Triassic rocks, a very young age of the last ore generations may be inferred.

РЕЗЮМЕ

Сера, содержащаяся в скорлуповатых рудопоявлениях, образовавшихся в условиях гидротермального карста, характеризуется исключительно высоким содержанием тяжелых изотопов. Рудные минералы, возникшие в ячеях гидротермального карста, подвергавшихся выветриванию, до образования более поздних рудных корок, содержат в первых корках серу, обогащенную тяжелыми изотопами, а в более поздних корках, цементирующих выветрелые древние корки — серу, обогащенную легкими изотопами. Учитывая геологическое время, когда могло происходить выветривание триасовых пород, следует предполагать, что самые поздние рудопоявления характеризуются очень молодым возрастом.