

## SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI W BARYTACH I GALENACH ZE ŚWIĘTOKRZYSKICH ZŁÓŻ KRUSZCOWYCH

UKD [550.42:548.22.02]:553.3/4.065:551.44

Świętokrzyski rejon metalogeniczny przylega od NE do śląsko-krakowskiego obszaru występowania złóż rud cynku i ołowiu. Obydwa te obszary często są analizowane pod kątem określenia podobieństw i różnic rozwoju metalogenicznego.

Antyklinorium świętokrzyskie stanowi wyraźnie wyodrębniającą się geologicznie jednostkę struktu-

ralną. Paleozoiczne jądro odsłania strukturę ukształtowaną fałdowaniami kaledońsko-waryscyjskimi. Skały paleozoiczne trzonu odsłaniające się na obszarze o długości około 100 km i szerokości około 35 km, otaczają od północy, zachodu i południowego-zachodu utwory mezozoiczne i kenozoiczne reprezentujące epiwaryscyjską pokrywę osadową. W trzonie paleozoicz-

Tabela I

Lokalizacja, opis, parageneza	S <sup>34</sup>
<b>Baryt</b>	
Szczukowskie Górk. Impregnacje barytowe w pstrych piaskowcu. Biały baryt współwystępuje z galeną.	+21,5
Brzeziny. Drobnie żyłki barytowe w skałach ordowiku i kambry. Asocjacja siarczków Pb, Zn, Cu, Fe węglanów i dykkitu.	+20,3
Podkranów koło Daleszyc. Drobnie żyłki barytowe towarzyszące lamprofirom tnącym utwory dolnego kambry.	+18,0
Strawczynek. Szary baryt zastępujący skały węglanowe dolnego i środkowego triasu.	+16,1
Strawczynek. Różowy baryt.	+13,1
Strawczynek. Różowy baryt.	+13,0
Strawczynek. Skupienia rozetkowe różowego barytu.	+11,7
Miedzianka. Żyłki mlecznobiałego barytu w wapieniach środkowego i górnego dewonu. Asocjacja galena, chalkopiryt i tenantyt mineralizacji polimetalicznej.	+15,3
Miedzianka, jak wyżej.	+13,8
Nieczulice. Barytowe impregnacje w zlepionych permakich. Baryt współwystępuje z galeną i kalcytem.	+14,4
Hucisko, Ostra Góra. Monomineralna żyła barytowa tnąca pstry piaskowiec. Różowy baryt.	+12,5
Wiśniówka Duża. Żyła starszej generacji barytu przecinająca piaskowce kwarcytowe górnego kambry. Baryt zabarwiony hematytym.	+10,0
Wiśniówka Duża. Biały baryt i kremowobiały młodszej generacji.	+7,2
Zagnańsk, góra Chelmowa. Drobnie żyły barytowe tnące dolomity środkowodewońskie. Współwystępuje hematyt, syderyt, kwarc, dolomit, i kalcyt.	+9,7
Górno, góra Józefka. Drobnie żyły różowego barytu tnące wapienie górnego dewonu. Współwystępuje galena.	+9,6
Kamionkowo, Dolny Śląsk. Żyła barytowa tnąca gnejsy sowiogórskie. Współwystępuje galena	+9,0
Kamionkowo, Dolny Śląsk. Opis jak wyżej.	+7,0
Galena	
Mójca. Żyła galeny tnąca wapienie ordowiku. Asocjacja nieznaną.	+5,6
Jaworzna, wzgórze Moczadło. Żyły galeny w wapieniach dewońskich.	+0,7
Miedzianka. Żyła galenowa w wapieniach środkowego i górnego dewonu.	-5,0
Miedzianka. Galena z wyrostkami chalkopirytu.	-5,7
Zelejowa, góra Zelejowa. Żyła galenowo-kalcytowa tnąca strefę waryscyjskich kalcytów różanki.	-10,0
Ołowianka (Zajączków, góra Ołowianka). Żyły w skałach środkowego dewonu. Współwystępuje baryt, sfaleryt i kalcyt.	-10,5
Skiby, góra Wsiowa. Żyły galenowo-kalcytowe tnące środkowodewońskie wapienie.	-11,5
Stokówka (Gałęzice, góra Stokówka). Żyła galenowo-barytowa przecinająca wapienie cechsztyńskie.	-11,5
Kadzielnia (Kielce, kamieniołom Kadzielnia). Żyły galenowo-barytowo-kalcytowe tnące wapienie górnego dewonu.	-12,0
Kadzielnia. Opis jak wyżej	-11,7
Łągów, szyb Nawrońskiego. Żyły galeny przecinające górnodewońskie wapienie. Współwystępuje sfaleryt i kalcyt	-13,4
Zygmuntówka (Sitkówka, kamieniołom Zygmuntówka). Żyły galenowo-kalcytowe przecinające zlepionce permakie.	-16,5
Gałęzice, góra Skalka. Syngenetyczna galenowa mineralizacja impregnacyjna w wapieniach bitumicznych dolnego cechsztynu.	-28,0
Kamionkowo, Dolny Śląsk. Żyła barytowo-galenowa w gnejsach sowiogórskich.	-7,6

nym wyróżnia się zwykle trzy główne jednostki tektoniczne: antyklinorium dymiańsko (chęcińsko) — klimontowskie, synklinorium kielecko-łagowskie oraz element lysogórski. Wszystkie te jednostki budują utwory starszego paleozoiku, głównie kambry, ordowiku, syluru i dewonu.

Przejawy mineralizacji kruszcowej spotykane są we wszystkich trzech jednostkach, przy czym mineralizacja ta koncentruje się głównie w skałach węglanowych dewonu na zachodnich krańcach wychodni paleozoicznych. Objawy okruszcowania występują również w obrębie osadowej pokrywy epiwaryscyjskiej, głównie w skałach wieku permkiego i triasowego. Mineralizacja kruszcowa ma formy żyłowo-szczelinowe, gniazdowe, impregnacyjne i okrucowe. W rezultacie dotychczas przeprowadzonych kompleksowych badań Z. Rubinowski (9) wyróżnia na obszarze świętokrzyskim następujące formacje metalogeniczne:

1. Waryscyjską, hydrotermalną formację miedziowo-polimetaliczną,
2. Powaryscyjską, wtórnohydrotermalną formację ołowiuo-cynkową z barytem,
3. Powaryscyjską, sedimentacyjno-katageniczną formację siarczków ołowiu i cynku w węglanowych osadach cechsztynu oraz dolnego i środkowego triasu,
4. Powaryscyjską, wietrzeniową formację rezydualno-okrucowych siarczków ołowiu, cynku i żelaza oraz barytu.

W skład waryscyjskiej formacji miedziowo-polimetalicznej wchodzi głównie chalkopiryt, sfaleryt, tenantyt i baryt. W śladach występują ponadto galena, gersdorffit i minerały uranowe. Zespół minerałów powaryscyjskich formacji kruszcowych jest uboższy i obejmuje zwykle galenę, sfaleryt i baryt. Niekiedy ślady siarczków miedzi i żelaza. We wszystkich formacjach mineralizacji kruszcowej towarzyszą baryt, kalcyt, niekiedy również dolomit i kwarc.

W miarę możliwości uzyskania monomineralnych próbek galen i barytów reprezentujących najważniejsze formacje kruszcowe, przygotowano odpowiednie próbki, poddając je następnie analizie w spektrografii masowym, w celu ustalenia składu izotopowego siarki. Próbkę galeny poddano ponadto badaniom dla określenia analogicznego składu izotopów ołowiu. Wyniki tych badań przedstawiają się następująco.

#### BARYTY

Pod względem składu izotopowego siarki baryty świętokrzyskie można podzielić na znacznie wzbogacone w izotop ciężki, przy czym umownie przyjęto jako wartość graniczną wzbogacenie w izotop ciężki +17%. Do wybitnie wzbogaconych w izotop ciężki siarki należą baryty z Górek Szczukowskich i z Brzeziny (tabela I). Wszystkie pozostałe baryty, szczególnie z Huciska, Koziego Grzbietu, Strawczyńska, Wiśniówki, Góry Zachęty należą do barytów w nieznacznym stopniu wzbogaconych w izotop ciężki, względem spotykanych w przyrodzie. Stosunkowo najbliższą siarkę, nieznacznie tylko wzbogaconą w ciężki izotop S<sup>34</sup>, około 7%, napotymano w niektórych barytach z Wiśniówki.

Wszystkie badane baryty zawierają siarkę lżejszą niż dewońskie ewaporaty, które zawierają siarkę wybitnie wzbogaconą w izotop ciężki +30% (10, 3).

Powstanie siarczków przez redukcję siarczanów przy współdziałaniu bakterii powoduje wzbogacenie resztkowego rozтворu siarczanów w izotopy ciężkie. Zatem, gdyby woda morska bezpośrednio lub przychwycona w osadach była źródłem siarki, to po utworzeniu z niej siarczków baryty resztkowe miałyby skład izotopowy siarki cięższy od wody morskiej.

Dużą wymowę interpretacyjną posiada fakt znacznej stałości składu izotopowego siarki w obrębie jednego złoża. Dla przykładu baryty ze Strawczyńska wykazują zmienność wyrażoną wzorem:

$$\frac{M_{maks} - M_{min}}{n}$$

n

$$\frac{11,7 - 10,9}{11} = \frac{5,2}{11}$$

wynoszącą 5,2‰ dla 11 różnych próbek barytu, przy czym w obliczeniu uwzględniono także wyniki analiz przedstawione przez J. Pawłowską (8). Dwa baryty z Miedzianki mają też bardzo zbliżone składy +13,8 i +15,3‰, baryty z Wiśniówki potwierdzają tę regułę, wykazując +7,2 i +10,0‰. Stałość składu izotopowego siarki wskazuje na homogeniczność złoża i stabilność działania mechanizmu frakcjonowania przy ontogenezie minerałów lub stałość składu izotopowego źródła zasilającego dane złożo w siarkę potrzebną do utworzenia barytu.

Skład izotopowy siarki taki, jaki posiadają baryty z Gór Świętokrzyskich, jest dość powszechnie spotykany w różnych złożach hydrotermalnych, na przykład w żyłach barytowych w Górach Kruszcowych (7), w Schwarzwaldzie (4), w okręgu złożowym Alma-lyk w Srodkowej Azji (1). Interpretowany jest on zazwyczaj niewielkim resztkowym wzbogaceniem w izotopy ciężkie roztworów macierzystych o składzie zbliżonym do składu siarki meteorytowej, przy utworzeniu minerałów siarczokowych.

Baryty o podobnym składzie izotopowym siarki spotyka się też w złożach śląsko-krakowskich rud cynku i ołowiu. Baryty te występują tam obok barytów pokażniej wzbogaconych w izotopy ciężkie. Te ostatnie, spotykane w skałach trłasowych w Rabstynie, są wzbogacone w izotop ciężki  $\delta S^{34} = +24,6\%$ . W skałach karbońskich w Chorzwowie napotkano baryt o składzie siarki  $\delta S^{34} = +26,5\%$ , a nawet w krańcowym przypadku w barycie z kopalni im. J. Sobieskiego  $\delta S^{34} = +43,3\%$ .

## GALENA

Galena wykazuje duże zróżnicowanie składu izotopowego siarki, przy czym dominuje galena zawierająca siarkę lekką. Pod tym względem wyróżnić można trzy grupy galen.

Pierwsza grupa obejmuje galeny o składzie siarki zbliżonym do siarki meteorytowej. Należą tu galeny z Mójczy, Jaworzni i Miedzianki.

Druga grupa galen wyróżnia się siarką lekką. Grupa ta obejmuje większość wystąpień galen w Górach Świętokrzyskich.

Trzecia grupa skupia galeny wybitnie wzbogacone w izotop lekki. Reprezentowana jest przez galenę z mineralizacji rozproszonej w wapieniach cechsztyńskich.

Wyróżniony podział galen na podstawie składu izotopowego siarki jest w zasadzie zgodny z podziałem formacji metalogenicznych wprowadzonym przez Z. Rubinowskiego (9). Galena z Gałęzic reprezentuje cechsztyńską mineralizację osadowo-katageniczną. Posiada skład izotopowy siarki taki sam jak galena z łupków ołowionośnych z monokliny przedsudeckiej (6). Skład izotopowy siarki galeny z Jaworzni, Mójczy i Miedzianki zbliżony do składu siarki meteorytowej, wskazuje na jej juwenilność i magmogeniczność kruszców wspomnianej formacji. Potwierdza to tezę Z. Rubinowskiego, że mineralizację typu Miedzianki zaliczyć trzeba do warwicyjskiej formacji hydrotermalnej. Druga grupa, najliczniej reprezentowana, obejmuje galeny powarwicyjskie, epitermalne (9). Wszystkie galeny tej grupy zawierają siarkę pokażniej wzbogaconą w izotopy lekkie, znacznie jednak lżejszą od spotykanej w śląsko-krakowskich złożach rud cynku i ołowiu. Przypuszczać można, że galena ta wykryta została w spękaniach i szczelinach tektonicznych przy współdziałaniu wód powierzchniowych kontaminowanych siarką lekką pochodzenia wietrzeniowego.

Nie stwierdzono ściślejszej współzależności między składem izotopowym siarki barytów i galen, oprócz

## GALENA

Występowanie	$\delta S^{34}$	Izotopy ołowiu		
		206/204	207/204	208/204
Mójczy	+5,6	18,23	15,45	38,82
Miedzianka	-5	18,08	15,59	37,80
Zelejowa	-10,0	18,18	15,60	37,70
Kadzzielnia	-12,0	18,15	15,53	37,65
Gałęzice	-28,0	18,25	16,70	38,30
		18,28	15,71	38,22

prawidłowości polegającej na tym, że siarka galen jest znacznie lżejsza od siarki barytów. Różnica ta jest jednak dość zmienna, co może również przemawiać za kontaminacją siarką niesioną wodami wietrzeniowymi. Różnica ta wynosi dla minerałów z Kamionkowa 16,6‰, z Koziego Grzbietu 13,8 do 16‰, z Kadzzielni 25 do 28‰.

## SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI I OŁOWIU GALEN ZE ZŁOŻ ŚWIĘTOKRZYSKICH

Galena cechsztyńska z Gałęzic wyróżniająca się wybitnie lekką siarką zawiera ołów zwyczajny o składzie izotopowym przedstawionym w tabeli II i wieku modelowym permskim. Galena warwicyjskiej mineralizacji siarczokowej pochodząca z Miedzianki, zawiera siarkę o składzie izotopowym nieznacznie wzbogaconym w izotopy lekkie względem składu siarki meteorytowej, różni się wydatnie od pozostałych galen także pod względem składu izotopowego ołowiu (tabela II). Jest to ołów o wieku modelowym starszym od wieku wspomnianych galen. W przeciwieństwie galena z Mójczy, mimo że zawiera siarkę najcięższą spośród badanych galen ( $\delta S^{34} = +5,6\%$ ) składem izotopowym ołowiu upodabnia się nieco do galen trzeciej grupy, aczkolwiek wyróżnia się większą zawartością izotopu radioaktywnego torowego szeregu rozpadowego ( $\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}} = 38,82$ ).

Galeny trzeciej grupy, wyróżnionej na podstawie składu izotopowego siarki, np. galeny z Zelejowej i Kadzzielni, zaliczane zwykle do powarwicyjskiej mineralizacji, zawierają stosunkowo lekką siarkę zawierającą ołów o zbliżonym składzie izotopowym (tabela II). Jest on różny od pozostałych galen a zbliżony do składu ołowiu ze złóż śląsko-krakowskich, wyróżnionych tam galen drugiej izochrony (2, 5).

## UWAGI KOŃCOWE

Przedstawione wyniki badań składu izotopowego siarki, barytów i galen, a także wyniki składu izotopowego ołowiu galen potwierdzają w zasadzie istnienie w omawianym obszarze głównych typów mineralizacji wyróżnionych wcześniej przez Z. Rubinowskiego na podstawie przesłanek złożowych i petrograficznych. Pewne odstępowanie, być może uzasadniające wyróżnienie specjalnej podgrupy, wykazuje galena z Mójczy.

Składy izotopowe ołowiu badanych galen rzutują na różne źródła pochodzenia substancji mineralnej i jej wiek. Natomiast skład izotopowy siarki wskazuje przede wszystkim na warunki ontogenetyczne panujące przy utworzeniu minerałów w skałe. Można zatem przypuszczać, przez analogię składów izotopowych, że warunki powstania galeny z Gałęzic były takie same jak galeny złóż cechsztyńskich z monokliny przedsudeckiej. Udział siarki z wody morskiej zagęszczonej w warunkach lagunowych, warunkował frakcjonowanie izotopowe i niezwykłą jej lekkość.

Srodowisko ontogenetyczne warwicyjskiej formacji siarczokowej, jak to wynika z juwenilnego składu izotopowego siarki, było typu hydrotermalnego magmogenicznego, w nieznacznym stopniu tylko skażonego siarką wód powierzchniowych.

Sądząc ze składu izotopowego siarki warunki ontogenetyczne kształtujące kruszce formacji powarwicyjskiej różniły się znacznie, przede wszystkim więk-

szym doprowadzeniem siarki lekkiej cyklu wietrzeniowego, takiej, jaką zawierają zwykle wody powierzchniowe. Galeny tej formacji złożowej posiadają oków rudny o składzie izotopowym analogicznym do niektórych galen ze złóż śląsko-krakowskich, jednak wyróżniają się lżejszą siarką. A zatem oków tych siarczków był przypuszczalnie pochodzenia magmowego, natomiast siarka — przeciwnie niż w złożach śląsko-krakowskich, była pochodzenia mieszanego, przeważnie przenikając z wód powierzchniowych.

### LITERATURA

1. Badałow G. T., Winogradow W. I. — K waprośu do istocznikow siery w endogiennych męstorożdziach Słewiarno-Zapadnogo Karamazora. Izotopy siery i woprośy rudoobrazowania. Nauka, Moskwa, 1967.
2. Borucki J., Liś J. — Skład izotopowy i wiek bezwzględny okowiu z galeny obszaru śląsko-krakowskiego. Kwart. geol., 1966, nr 4.
3. Buschendorf F., Nielsen H., Puchelt H., Ricke W. — Schwefel — Isotopen — Untersuchungen am Pyrit — Sphalerite — Baryt — Lager Meggen — Lenne (Deutschland) und verschiedenen Devon Evaporiten. Geochim. Cosm. Acta, 1963, No. 5.

### SUMMARY

Sulphur isotopes composition of 15 barite and 13 galena samples from the Świętokrzyskie Mts was determined. Barites contain sulphur enriched in heavy isotope,  $\delta S^{34}$ , from +9 to +21.5%. Galenas from Mójcza, Jaworzna and Miedzianka contain troilit-like sulphur. The remaining galena samples contain sulphur enriched in lighter isotope,  $\delta S^{34}$ , from -10 to -16%; this may indicate a mixed, hypo-hypergenetic origin of that sulphur. Galena dispersed in Zechstein dolomites from Gałęzice contain markedly lighter sulphur, with  $\delta S^{34} = -28\%$ . Its similarity to synsedimentary galena from Zechstein lead-bearing shales from the Fore-Sudetic monocline is emphasized.

4. Gehlen K., Nielsen H., Ricke W. — S-Isotopen Verhältnisse in Baryt und Sulphiden aus hydrothermalen Gangen in Schwarzwald und jüngeren Baryt-gängen in Süddeutschland und ihre genetische Bedeutung. Ibidem, 1962, No. 12.
5. Harańczyk C. — Skład izotopowy okowiu europejskich złóż Zn-Pb. Rudy i Met. nieżel., 1966, nr 2.
6. Harańczyk C. — Zechstein Lead-Bearing Shales in the Fore-Sudetic Monocline in Poland. Econ. Geol., 1970, V. 65.
7. Harzer D., Pilot J., Starke R. — Schwefel und Sauerstoffisotopen-Verhältnisse von Bariten des schachsischen Erzgebirges. Berg. Akad. Freiberg, 1964, No. 12.
8. Pawłowska J. — Stosunki izotopowe siarki w polskich złożach barytowych. Kwart. geol., 1971, nr 2.
9. Rubinowski Z. — Rudy metali nieżelaznych w Górach Świętokrzyskich i ich pozycja metalogeniczna. Biul. Inst. Geol. 1971, 247.
10. Thode H. G., Monster J. — Raszprostranienność izotopow siery w ewaporitach i drierwnich okieanach. Chimija ziemnoj kory, t. II. Nauka, Moskwa, 1964.
11. Winogradow W. I. — Rol sulfatow w rudoobrazowaniu. Izotopy siery i waprośy rudoobrazowania. Nauka, Moskwa, 1967.

### РЕЗЮМЕ

Описывается изотопный состав серы, определенный в 15 образцах барита и 13 образцах галенита, взятых на площади Свентокшиских гор. Бариты содержат серу, обогащенную тяжелым изотопом  $\delta S^{34}$  от +9 до +21,5%. Галениты из местностей Муйча, Явожня и Медзянка содержат серу по составу сходную с троилитовой серой. Остальные галениты содержат серу, обогащенную легким изотопом  $\delta S^{34}$  от -10 до -16%, что может являться указанием на смешанное — эндогенное и гипергенное происхождение серы. Единственно галенит из цехштейна в районе Галензице включает исключительно легкую серу  $\delta S^{34} = -28\%$ , аналогично галениту из цехштейновых рудоносных сланцев Предсудетской моноклинали.