

WYNIKI BADAŃ SKŁADU IZOTOPOWEGO SIARKI W ŹRÓDLACH MINERALNYCH NA TERENIE POLSKI

UKD [550.42:546.22.02]:[549.761.34+549.328.34].01(438.13:23)

Skład izotopowy siarki z siarczanów osadowych, siarczków, jak też skład izotopowy siarki rodzimej z terenów Polski badany był w latach ostatnich kilkakrotnie (9, 12). Nie podejmowano natomiast dotąd badań składu izotopowego siarki pochodzenia źródłanego. Po raz pierwszy autorzy przeprowadzili takie badania w latach 1969—71 mierząc skład izotopowy siarki pochodzenia źródłanego na terenie Przedkarpacia, Sudetów i Kujaw.

PREPARATYKA PRÓBEK I POMIARY SKŁADU IZOTOPOWEGO

Większość przebadanych źródeł zawierała ponad 1000 mg/l jonu SO_4^{--} . Jon SO_4^{--} strącono za pomocą chlorku baru BaCl_2 . Wytrącony siarczan barowy zbierano na sączku i dokładnie płukano wodą destylowaną.

W przypadku, gdy woda źródłana zawierała siarkowodór strącano go za pomocą octanu cynku $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Powstały w wyniku reakcji ZnS zbie-

rano na sączku i przemywano obficie wodą destylowaną oraz alkoholem w celu usunięcia związków organicznych.

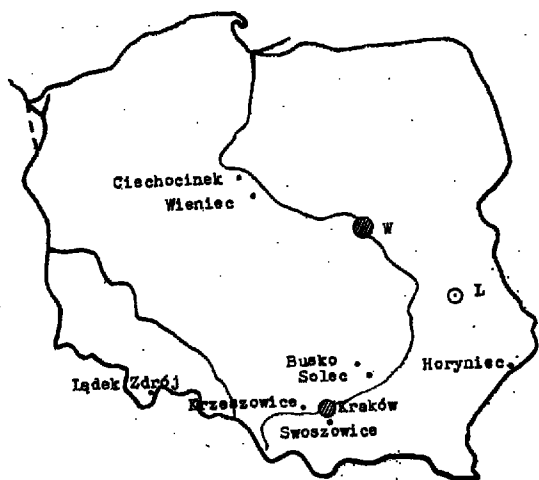
Jeśli w pobliżu źródła była wytrącona siarka rodzima pobierano ją także do badań izotopowych.

Pobrane przy źródłach próbki BaSO_4 i ZnS przeprowadzano w laboratorium do SO_2 stosowaną powszechnie metodą (7), zaś siarkę rodzimą S utleniało do SO_2 w strumieniu gazowego tlenu. Pomiar składu izotopowego siarki były wykonane na spektrometrze mas MI-1305 metodą dwukolektorową (7). Odchylenie składu izotopowego od wzorca obliczano według wzoru:

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{wz}} - (^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{pr}}}{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{pr}}} \cdot 1000\%$$

Sredni błąd kwadratowy określenia $\delta^{34}\text{S}$ wynosił $\pm 0,5\%$.

WYNIKI BADAŃ SKŁADU IZOTOPOWEGO SIARKI ZE
ZRODŁ MINERALNYCH NA TERENIE POLSKI



Miejsca pobrania próbek do badań składu izotopowego siarki ze źródeł mineralnych.

Localization sketch of mineral springs sampled for sulphur isotope composition studies.

WYNIKI POMIARÓW I ICH INTERPRETACJA

Istnienie w wodzie źródlanej jonu SO_4^{--} może być spowodowane następującymi procesami:

- 1) lugowaniem siarczanów,
- 2) utlenianiem siarczków,
- 3) rozkładem i utlenianiem substancji organicznych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, zawierających siarkę.

Siarkowodor obecny w płytkich wodach pochodzi z rozkładu i fermentacji ciał białkowych. W procesach rozkładu biorą udział bakterie siarkowe redukujące związki siarkowo-białkowe do siarkowodoru. Bardzo często źródłem siarkowodoru w wodach podziemnych są siarczany. Odnośnie powstawania H_2S z siarczanów istnieją dwie teorie (4). Według pierwszej siarkowodor powstaje podczas redukcji siarczanów za pomocą substancji organicznych w wyniku czysto chemicznych reakcji. Druga teoria podkreśla, że istotną rolę w procesie tworzenia H_2S odgrywają mikrobiologiczne procesy redukcji siarczanów z wykorzystaniem substancji organicznych w charakterze źródła energii. Prace laboratoryjne wielu badaczy (3) wykazały, że redukcja siarczanu na drodze nieorganicznej przy temperaturach poniżej $200^\circ C$ nie zachodzi, a więc dla temperatur niższych od $200^\circ C$ redukcja siarczanu może być spowodowana tylko przez redukujące bakterie siarkowe. Siarkowodor może także pochodzić z rozkładu siarczków metali, w szczególności zaś pospolitego siarczku żelaza, który w postaci pirytu lub markasytu rozproszony jest w wielu skałach.

Skład izotopowy siarki zawartej w różnych formach w wodach podziemnych może dostarczyć informacji o procesach w nich zachodzących. Źródłem jonów siarczanowych SO_4^{--} i siarkowodoru większości badanych przez autorów wód są złoża siarczanów (ewaporaty mioceneskie).

Proces rozpuszczania siarczanów w wodzie praktycznie nie prowadzi do wyróżnienia izotopowego. Wcześniejsze doświadczenia (2) wykazały, że rozdział izotopów siarki ^{32}S i ^{34}S w produktach bakteriologicznej redukcji siarczanów zmienia się w czasie. Początkowo, gdy w środowisku siarczany istnieją w nadmiarze, powstały w wyniku redukcji H_2S zostaje zubożony w ^{34}S , zaś pozostały w wodzie siarczan — wzbogacony w ^{34}S . W miarę rozwoju procesu i zmniejszenia koncentracji siarczanów maleje sto-

Miejscowość, dane o źródle	Zawartość [mg/l]		$\delta^{34}S$ [‰]		
	H_2S	SO_4^{--}	H_2S	SO_4^{--}	S
1. Lądek Zdrój Źr. Chrobry	2,0	17	-15,6	+12,1	
2. Podgórze Kraków Odw. Mateczny głęb. 32 m	3,7	1405		+17,8	
3. Swoszowice Źródło Główne głęb. 10 m, pH = 6,5	69,9	1320	-5,1	+19,5	-9,1
Źródło Napoléon pH = 6,5	58,4	1264	-2,8	+19,9	
4. Wieniec Źr. nr 3E głęb. 131 m, pH = 7,1	1,6	1722		+20,3	
5. Horyniec Źr. Róża II głęb. 20 m	28,5	72	-6,7	+22,2	-8,3
6. Krzeszowice Źródło Główne głęb. 3 m, pH = 6,3	6,1	1520		+23,6	
7. Owczary k. Buska Źr. siarkowe pH = 6,4	10,0	1813		+24,2	
8. Busko Źr. nr 8a głęb. 50 m, pH = 6,3	33,6	1895	-6,1	+27,1	
Źr. nr 16 głęb. 129 m, pH = 6,3	46,7	1880	-7,0	+27,4	
Źr. nr 4a głęb. 65 m, pH = 6,2	33,9	2080		+27,5	
Źr. nr 13 głęb. 55 m, pH = 6,2	44,1	1612		+28,1	
9. Solec Źródło Solecki głęb. 121 m, pH = 6,7	86,2	3098	+10,6	+32,0	
10. Ciechocinek Źr. nr 16 głęb. 1364 m, pH = 6,3	3,2	518		+35,9	
Źr. nr 11 głęb. 414 m, pH = 7,1		1360		+36,1	
11. Ocean Atl. 16°N, 30°W				+19,3	

pień wzbogacenia siarkowodoru w ^{32}S , a w końcu dochodzi do wzbogacenia H_2S w izotop ^{34}S (w porównaniu z wyjściowym siarczanem).

W naturalnych warunkach w warstwach wodonośnych w obecności substancji organicznych może tworzyć się H_2S o różnym składzie izotopowym siarki w zależności od ilości siarczanów i prędkości ich przechodzenia do wody. Największa różnica w składzie izotopowym siarki między H_2S i SO_4^{--} występuje przy bardzo powolnej redukcji nieograniczonej ilości siarczanu. Podczas długiego rozwoju bakteriologicznej redukcji siarczanów (w obszarach o ograniczonym dopływie siarczanów) pierwsze porcje tworzącego się siarkowodoru będą wzbogacone, a ostatnie zubożone w lekki izotop ^{32}S (w porównaniu z siarczanem wyjściowym). Rozwojowi działalności redukujących bakterii siarkowych w wodach podziemnych sprzyja wiele czynników: duża koncentracja sjar-

czanów, obecność substancji organicznych, brak tlenu, ruch wód, umiarkowane temperatury, zbliżone do neutralnego pH (5).

Autorzy badali skład izotopowy siarki, siarkowodoru i siarczanów rozpuszczonych w wodach źródłanych. Na mapie (ryc. 1) zaznaczono miejsca pobierania próbek. W charakterze wzorca zbadano skład izotopowy siarki jonu SO_4^{2-} z Oceanu Atlantyckiego. Wyniki badań przedstawione są w tabeli (przytoczono także koncentracje H_2S i SO_4^{2-} w wodach źródła wg [1]).

Jak widać z tabeli $\delta^{34}\text{S}$ dla H_2S waha się w granicach od $-15,6$ do $-2,8\%$ z wyjątkiem siarkowodoru źródła Zdrój Solecki, dla którego $\delta^{34}\text{S} = +10,6\%$. W przypadku jonu SO_4^{2-} $\delta^{34}\text{S}$ zawiera się w przedziale $+12,1$ do $+36,1\%$.

Autorzy badali też skład izotopowy siarki siarczanów ewaporatów mioceńskich (okolice Buska i Horyńca) i stwierdzili, że ich $\delta^{34}\text{S}$ wynosi około $+20\%$ (12).

Wyniki pomiarów składu izotopowego siarki w wodach źródłanych uporządkowano w tabeli według wzrastających wartości $\delta^{34}\text{S}$ dla jonu SO_4^{2-} . Z wyjątkiem jednego przypadku Łądka-Zdroju, $\delta^{34}\text{S}$ jest zbliżona lub większa od $+20\%$, co świadczy, że pierwotnym źródłem siarki w badanych wodach są siarczany osadów morskich.

Wartości $\delta^{34}\text{S}$ dla jonu SO_4^{2-} powinny być równe lub większe od odpowiednich wartości $\delta^{34}\text{S}$ dla macierzystych złóż siarczanów w wyniku reakcji wymiany izotopowej pomiędzy jonem SO_4^{2-} a H_2S i wzbogaceniem jonu w ciężki izotop siarki. W badaniach izotopowych należy więc rozróżniać między składem izotopowym siarki siarczanu złoża macierzystego, a składem izotopowym jonu SO_4^{2-} . Jeżeli $\delta^{34}\text{S}$ dla jonu SO_4^{2-} ma wartość mniejszą od $+20\%$ charakteryzującą złoża siarczanów morskich, należy zakładać pochodzenie złóż nieosadowe lub mieszane.

We wszystkich rozpatrywanych przypadkach $\delta^{34}\text{S}$ dla H_2S jest niższa od odpowiednich wartości dla jonu SO_4^{2-} . Maksymalne przesunięcie izotopowe pomiędzy jonem SO_4^{2-} i H_2S może być obliczone, jeżeli znana jest wartość współczynnika rozdzielienia izotopowego α , zależna od temperatury. W rzeczywistości, w wyniku skończonej szybkości redukcji siarczanu, stan równowagi termodynamicznej nie jest osiągalny i wartość przesunięcia izotopowego jest mniejsza od maksymalnej. W przebadanych wodach źródłanych $\Delta\delta^{34}\text{S}$ pomiędzy SO_4^{2-} a H_2S waha się

w granicach od około 22 do 34%, co daje informacje o szybkości przebiegu reakcji redukcji (większe rozdzielanie izotopów ma miejsce przy powolnym procesie redukcji siarczanów).

LITERATURA

1. Analizy chemiczne wód mineralnych Polski, Centralny Urząd Geologii. Wyd. Geol., 1964.
2. Jeremienko N. A., Mechtijewa W. L. — *Gieochimija*, 1961, nr 2.
3. Malinin C. D., Chitarow N. I. — K wostanowieniu sumatnoj formy siery wodorodom w gidrotiermalnych ustojkach. *Ibidem*, 1969, nr 11.
4. Rankina R. G., Mechtijewa W. L. — Izotopnyj sostaw siery H_2S poputnyh gazow wobrikowskogo gorizonta wołgo-Uralskioj obrasti. *Ibidem*, 1964, nr 9.
5. Rankina R. G., Mechtijewa W. L. — Izotopnyj sostaw razlicznych form siery w wodach i osadkach Siernego oziera. *Ibidem*, 1969, nr 5.
6. Pawłowska J. — Stosunki izotopowe w polskich złożach barytowych. *Kwart. geol.*, 1970, nr 2.
7. Ustinow W. I., Grinienko W. A. — Precizionnyj mass-spiektrometriczeskij metod opriedielienija izotopnogo sostawa siery. *Izd. Nauka, Moskwa*, 1965.
8. Zboiński K. — Isotopic Composition of Natural S and Sulfates of some Polish S. Deposits. *Acta geopf. pol.*, 1966, V. 14.
9. Złotowski I., Stroka A. — A study of the relative abundance ratio of isotopes ^{32}S and ^{34}S in some Polish native sulphur deposits. *Nukleonika*, 1960, t. 5.
10. Zuk W., Chomicz E., Hałas S., Siwiec J. — Isotope Abundance Variation of Sulphur from Polish Ores. *Proc. Int. Conf. on Mass Spectroscopy*, Kyoto 1969. *Univ. Tokyo Press*, 1970.
11. Zuk W., Hałas S., Lis J., Siwiec J. — Isotopic Composition of Native Sulphur from Polish Ore Deposits in Tarnobrzeg. 1970, *ASTI* 69, B, 1.
12. Zuk W., Hałas S., Lis J., Szaran J. — Skład izotopowy siarki ze złóż tarnobrzeskich. *Prz. geol.*, 1973, nr 5.

SUMMARY

Isotope composition of sulphur of spring origin was studied for the first time in Poland. Isotopes $\delta^{34}\text{S}$ occurring in sulphuretted hydrogen and in ions SO_4^{2-} from waters of some mineral springs from the Podkarpacie, Sudety Mts, and Kujawy were studied. In two instances the studies also comprised native sulphur precipitated in springs. The results show that isotope $\delta^{34}\text{S}$ content in ions SO_4^{2-} varies from $+12,1$ to $+36,1\%$, and in sulphuretted hydrogen from $-15,6$ to $-2,8\%$; in the latter case, H_2S from spring at Solecki Zdrój, with $\delta^{34}\text{S}$ equalling $+10,6\%$, is the only exception. Values $\delta^{34}\text{S}$ obtained for native sulphur are somewhat lower than those obtained for H_2S from the same springs. The data obtained may be of great importance for establishing primary sources of sulphur occurring in the studied waters and for the knowledge of the processes of sulphides reduction to sulphuretted hydrogen.

РЕЗЮМЕ

В работе представлены результаты проведенных впервые определений изотопного состава серы из минеральных источников. Определялся $\delta^{34}\text{S}$ в сероводороде и в ионе SO_4^{2-} , содержащихся в некоторых минеральных водах Предкарпатья, Судет и Кувявии, а также в двух образцах самородной серы, осажденной у источников. Величина $\delta^{34}\text{S}$ в минеральных водах колеблется: для иона SO_4^{2-} в пределах $+12,1$ — $+36,1\%$, для сероводорода в пределах $-15,6$ — $-2,8\%$, за исключением сероводорода в источнике Здруй-Солецки ($\delta^{34}\text{S} = +10,6\%$). Значения $\delta^{34}\text{S}$ самородной серы несколько ниже соответствующей величины в сероводороде данного источника. Полученные данные могут быть пригодны для выяснения первичного источника серы в исследованных водах и процессов восстановления сульфатов и образования сероводорода.