

## SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI RODZIMEJ ZE ZŁÓŻ TARNOBRSZESKICH

UKD [550.42:546.22.02]:[553.7+553.661.1](438)

Dane o składzie izotopowym siarki występującej w złożach miocenijskich Przedkarpacia są zawarte w kilku publikacjach (5, 6). Jednak dotychczas opublikowany materiał jest jeszcze zbyt skąpy i tym tłumaczy się fakt, że wnioski dotyczące genezy tych złóż są dość zróżnicowane. W tej pracy publikujemy wyniki badań składu izotopowego rozpoczętych w Katedrze Fizyki Doświadczalnej UMCS w 1969 r. Pomiar składu izotopowego siarki przeprowadzono na spektrometrze mas MI-1305 metodą dwukolektorową (3). Błąd oznaczeń wartości  $\delta^{34}\text{S}$  wynosi  $\pm 0,5\%$ .

## WYNIKI

Przeprowadzono badania składu izotopowego siarki rodzimej, składu izotopowego siarki ewaporatów okresu miocenijskiego w postaci gipsów i anhidrytów oraz składu izotopowego siarki pobranej z siarczanów wtórnych. Miejsca pobierania próbek położone były w jednym obszarze o podobnej strukturze geologicznej, uwidocznionym na załączonej mapce (ryc. 1). Przeprowadzenie kompleksowego badania składu izotopowego siarki, gipsów i anhidrytów obok badań składu izotopowego siarki rodzimej uzasadnione jest genezą złóż siarki rodzimej, której powstanie tłumaczy się procesami redukcji gipsów i anhidrytów, a następnie utlenianiem siarkowodoru do siarki elementarnej.

## A. Skład izotopowy siarki rodzimej

Próbki siarki rodzimej do oznaczeń składu izotopowego były pobierane z odkrywką w Piasecznie w latach 1969—71 ze skarp świeżo odsłanianych w czasie prac górniczych. Większość tych próbek, w liczbie 55, pochodziła ze złoża wapieni osiarkowanych nie zawierającego gipsów. Złoże to miało zmienną grubość od 3 do 25 m. Próbki pobierano z różnych miejsc, po kilka próbek z różnych głębokości w złożu od stropu do spągu. Przebadany w ten sposób obszar ma rozmiary przekraczające 1 km<sup>2</sup>. Druga grupa próbek, w liczbie 6, pochodzi ze złoża znajdującego się pod warstwą gipsów z północno-wschodniego skraju odkrywką. Z tych samych miejsc pochodzi trzecia grupa próbek. Są to niewielkie ilości siarki znalezione w gipsach. Wyniki pomiarów  $\delta^{34}\text{S}$  wszystkich próbek z odkrywką w Piasecznie są zestawione na histogramie (ryc. 2). Jak widać z histogramu trzy wyżej wymienione grupy próbek wykazują istotne różnice w składzie izotopowym. Najbardziej zbliżone wartości  $\delta^{34}\text{S}$  do  $+20\%$  — wartości charakterystycznej dla ewaporatów, wykazują próbki siarki z grupy pierwszej, decydującej o ilościowych zasobach siarki w złożu. Ta grupa próbek cechuje się również największym rozrzutem wartości  $\delta^{34}\text{S}$ . Ponadto śledząc skład izotopowy w zależności od głębokości w złożu daje się stwierdzić malenie wartości  $\delta^{34}\text{S}$  ze wzrostem głębokości w złożu. Średnie wartości  $\delta^{34}\text{S}$  dla stropu i spągu złoża z pięciu odległych o kilkaset metrów od siebie miejsc pobierania próbek różnią się o  $3,5\%$  (tab. I).

Druga grupa próbek, pobrana ze złoża znajdującego się pod warstwą gipsów charakteryzuje się  $\delta^{34}\text{S}$  bliską zeru. Na ryc. 3 zostały przedstawione

dla porównania obserwowane wartości  $\delta^{34}\text{S}$  w skarpie pod gipsami oraz w jednym z miejsc złoża wapieni osiarkowanych nie zawierających gipsów. Siarka rodzima znajdująca się w gipsach charakteryzuje się ujemnymi wartościami  $\delta^{34}\text{S}$ , typowymi dla siarkowodoru ze źródeł siarkowych (8). Podobną wartość  $\delta^{34}\text{S}$  równą  $-2\%$  wykazuje siarka w skamieniałościach, których okaz został znaleziony w wyrobiskach na terenach występowania gipsów.

W trakcie badań składu izotopowego w próbkach grupy pierwszej, wapieni osiarkowanych ze złoża nie zawierającego gipsów, stwierdziliśmy, że siarka pylasta i krystaliczna występująca wspólnie wykazuje identyczną wartość  $\delta^{34}\text{S}$ . Stwierdziliśmy natomiast znaczną różnicę w składzie izotopowym siarki zawartej w wapieniu o strukturze zwężonej i luźnej. Siarka zawarta w bardzo twardym wapieniu wykazała wartość  $\delta^{34}\text{S} = +9,6\%$ , zaś próbka pobrana z tego samego miejsca, ale ze skały luźnej, rozsypanyj się w palcach, wykazała wartość  $\delta^{34}\text{S} = +14,1\%$ .

Oprócz siarki z odkrywką w Piasecznie była badana jedna próbka siarki rodzimej z okolic Horyńca (odwiert). Próba ta wykazała wartość  $\delta^{34}\text{S} = +6\%$ .

## B. Skład izotopowy siarki ewaporatów miocenijskich

Zakładając, że źródłem siarki rodzimej są gipsy i anhidryty przebadaliśmy skład izotopowy siarki pobranej z tych związków ze złóż w pobliżu pokładów siarki rodzimej. Złoża siarki rodzimej, jak też wspomnianych siarczanów pochodziły z tej samej formacji geologicznej. Wyniki pomiarów składu izotopowego siarki w gipsach z Piaseczna oraz z okolic Buska i Horyńca zawiera tab. II.

## C. Skład izotopowy siarczanów wtórnych

W złożu wapieni osiarkowanych spotyka się również siarczany takie jak: celestyn  $\text{SrSO}_4$ , baryt  $\text{BaSO}_4$ , gips  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , które występują w postaci ziarnistych skupień lub małych pojedynczych kryształków. Udział procentowy tych minerałów w rudzie siarkowej z obszaru Przedkarpacia jest nieznacznym. Ruda siarkowa najczęściej zawiera gipsu, lecz jego zawartość nie przekracza zwykle  $5\%$  wagowych. Zawartość barytu i celestynu nie przekracza  $1\%$  (2).

Badania składu izotopowego siarki w celestynie występującym w złożu Piaseczno wykazały znaczne wzbogacenie zawartej w nim siarki w izotop ciężki w porównaniu do składu izotopowego pierwotnych ewaporatów. Wartość  $\delta^{34}\text{S}$  dla celestynu wynosi  $+51,3\%$ , co wyraźnie wskazuje na wtórne pochodzenie tego minerału.

## INTERPRETACJA WYNIKÓW POMIARÓW SKŁADU IZOTOPOWEGO SIARKI

Złożom siarki rodzimej występującej na terenie Przedgórze Karpat geolodzy polscy poświęcili wiele prac (por. „Przegląd Geologiczny” nr 6, 1965 r.). Na podstawie różnego rodzaju obserwacji i analiz zostało wypowiedzianych szereg hipotez dotyczących ich

ZALEŻNOŚĆ  $\delta^{34}\text{S}$  OD GŁĘBKOŚCI W ZŁOŻU

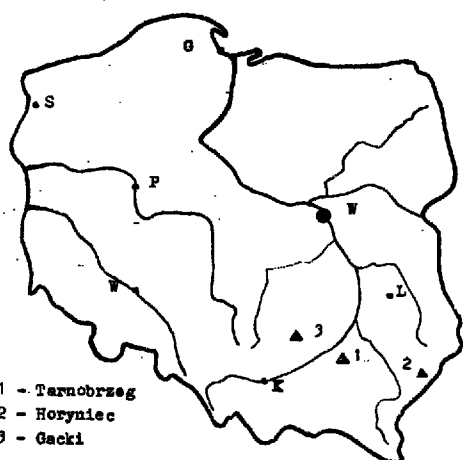
Tabela I

Miejsce pobrania	Miejsce pobrania					
	1	2	3	4	5	średnio
strop	+17,1	+10,7	+13,5	+8,1	+13,0	+12,3‰
środek	+10,6	+10,4	+12,1	+9,3	+11,6	+10,8‰
spąg	+11,9	+7,5	+6,3	+6,9	+10,3	+8,8‰

SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI EWAPORATÓW MIOCENSKICH

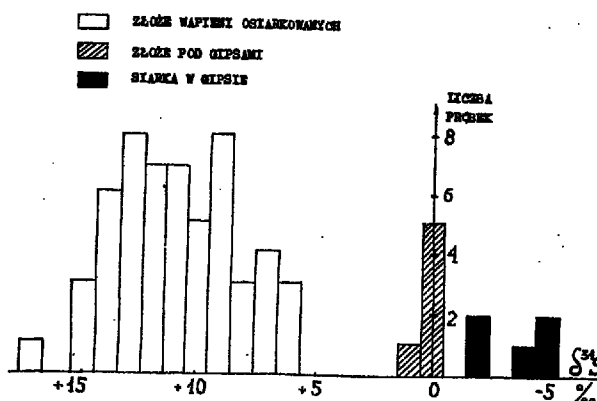
Tabela II

Miejscowość	Próbka	Charakterystyka	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]
Piaseczno	T-29	Gips zawierający siarkę	+20,8
	T-30a	Gips ze stropu	+21,7
	T-31	J.w. lecz o kilka m dalej (inna bryła)	+20,4
	T-38	Gips ze stropu złoży	+20,3
	T-40	J.w. lecz w odl. 100 m od poprzedniego	+20,2
Gacki odkrywka „Dolina Nidy”	T-40a	Gips pokryty blaszkami wapieni (bez siarki)	+20,7
	BS-10	Poziom I (górnny), gips drobnokryst. pod łupkami	+20,9
	BS-11	Poziom I, skarpa przeciwległa, gips grubokrystaliczny.	+20,1
	BS-9	Poziom II (dolny), gips „jaskółcze ogony”, wielokrystaliczny	+20,1
Horyniec	BS-9		+20,1
	H-4	Gips pod wapieniami	+19,9



Ryc. 1. Obszar, z którego pobrano badane próbki.

Fig. 1. Sampled area.



Ryc. 2. Skład izotopowy siarki wapieni osiarkowanych, wapieni osiarkowanych nakrytych warstwą gipsów i siarki wytrąconej w gipsach.

Fig. 2. Isotopic composition of sulphur occurring in sulphur-bearing limestones, in sulphur-bearing limestones overlaid by gypsum series, and sulphur precipitated in gypsum.

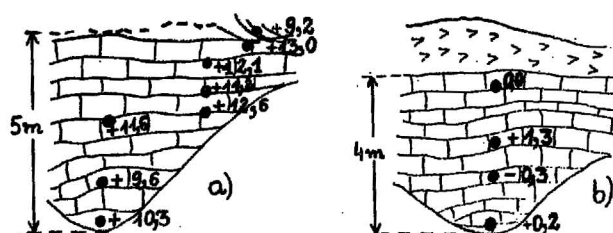
- genezy. Główne wyniki prac geologicznych dotyczących siarki rodzimej Przedkarpacia są następujące:
- 1°. Została ustalona pozycja stratygraficzna złoży, wszystkie złoży siarki są związane z utworami mioceńskimi i należą do tego samego poziomu łów solonośnych, w których występują złoży soli oraz warstwy gipsów.
  - 2°. Została wypracowana teza o metasomatycznych procesach prowadzących do powstania wapieni siarkowanych z gipsów.
  - 3°. Wykryto ścisły związek między rozmiarami osiarkowania a litologią podłoża gipsów i wapieni pogipsowych. Z analizy przeprowadzonej przez T. Osmólskiego (1) wynika, że większy stopień osiarkowania wykazują obszary, w których występują dyslokacje oraz gdzie warstwy podścielające utwory poziomu gipsowego są typu kolektorowego (osady piaszczyste).

Dotychczas w literaturze na temat składu izotopowego siarki ze złoży mioceńskich ukazały się 3 prace innych autorów (4-6) oraz nasz komunikat z pierwszych pomiarów (7). Na ryc. 4 podane jest zestawienie granic zmienności  $\delta^{34}\text{S}$  otrzymanych przez różnych autorów. Liczby przy poszczególnych przedziałach

zmienności oznaczają ilość zbadanych próbek. Błędy pomiarów w tej pracy oraz pracy Winogradowa wynoszą około  $\pm 0,5\%$ , zaś w dwu pozostałych są o rząd wielkości większe.

Mimo znacznego rozrzutu wartości  $\delta^{34}\text{S}$  średnia wartość  $\delta^{34}\text{S}$  dla siarki rodzimej może być oszacowana z małym błędem, ponieważ o średniej decydują będą próbki pobrane ze złoży nie zawierającego gipsów. Próbki z niskimi wartościami  $\delta^{34}\text{S}$  pochodzą ze skraju złoży, gdzie wapienie osiarkowane występują pod warstwą gipsów. Ilościowe zasoby w złoży tego rodzaju siarki, bardziej wzbogaconej w lekki izotop nie są duże w porównaniu z siarką złoży nie zawierającego pierwotnych gipsów. Dlatego przy obliczaniu średniej wartości  $\delta^{34}\text{S}$  dla siarki rodzimej należy posłużyć się wynikami pomiarów  $\delta^{34}\text{S}$  tych ostatnich. Średnia arytmetyczna wartość  $\delta^{34}\text{S}$  tych próbek wynosi  $+11\%$  (por. ryc. 2) i dobrze odzwierciedla skład izotopowy całej siarki rodzimej, ponieważ próbki były pobierane z różnych głębokości, a zawartość siarki w złoży nie wykazuje istotnych wahań wraz z głębokością (2).

Trudniej przedstawia się oszacowanie średniej wartości  $\delta^{34}\text{S}$  dla siarczanów wtórnych. Zauważmy



Ryc. 3. Obserwowane wartości  $\delta^{34}\text{S}$  w dwóch odsłonięciach: a — w złożu nie zawierającym gipsów, b — w złożu pod gipsami.

b — w złożu z-gipsami.

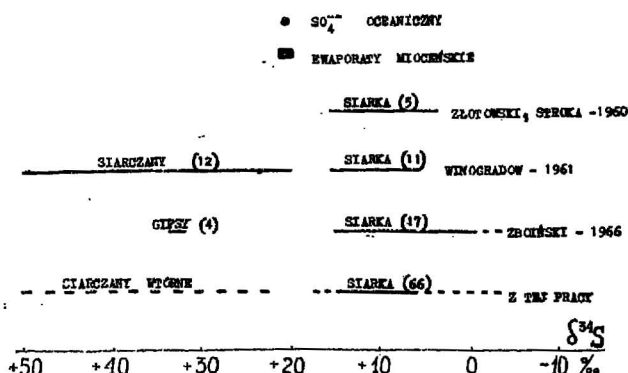
Fig. 3. Values  $^{34}\text{S}$  found for samples from: a — deposit without gypsum series, b — deposit overlaid with gypsum series; a — in the deposit not containing gypsum, however, the acceptance of even the most extreme high values of  $\delta^{34}\text{S} = +51\%$  (see Fig. 4), at the average content in the deposit not exceeding 5% by weight, does not allow for the setting of the sulfur isotope balance.

Results of conducted measurements of sulfur isotope composition of native sulfur from Tarnobrzeg and its surroundings and analogous results obtained for secondary sulfides allow for the confirmation:

1. Sulfur isotope composition of Miocene evaporites is identical with the sulfur isotope composition of secondary sulfides dissolved in waters of contemporaneous oceans and corresponds to  $\delta^{34}\text{S}$  about  $+20\%$ .
2. Sulfur isotope composition of native sulfur from limestone evaporated, as well as the limestone evaporated under gypsum, is respectively in the limits:  $+5\%$  to  $+17\%$  and  $-1\%$  to  $+1\%$ . Sulfur isotope composition is poorer in isotope  $^{34}\text{S}$  in comparison with  $\delta^{34}\text{S} = +20\%$  for secondary evaporites. This result is a general rule confirmed in the works of a series of authors.
3. Only one occurrence of secondary celestine was found, for which sulfur isotope composition was significantly enriched in isotope  $^{34}\text{S}$ .
4. In the middle part of the deposit, where gypsum was completely transformed, producing sulfur isotope composition of native sulfur, the average value of  $\delta^{34}\text{S}$  for sulfur isotope composition is  $+11\%$ . This indicates that the process of gypsum reduction proceeded from the base upwards and the isotope  $^{34}\text{S}$  was removed from the deposit.

### SUMMARY

The results of isotope analysis of Miocene sulphides, native sulphur, and of secondary sulphides are given. Isotope content of sulphur from 10 samples of Miocene evaporites from various parts of Poland appears to be quite uniform, and all  $\delta^{34}\text{S}$  determinations are close to the value  $+20\%$  (in respect to meteoric sulphur). Isotopic composition of native sulphur appears to be more differentiated and majority of determinations cluster around the mean value,  $\delta^{34}\text{S} \approx +11\%$ . Only the sulphur from peripheral parts of sulphur ore, directly adjoining gypsum series, shows marked impoverishment in isotope  $^{34}\text{S}$ . The values  $\delta^{34}\text{S}$  for industrial sulphur vary from  $+6$  to  $+16\%$ . Moreover, it was found that basal parts of the ore are poorer in isotope  $^{34}\text{S}$  than the top parts. Secondary sulphides, such as celestine, are remarkably enriched in the heavy isotope. Low content of these sulphides is typical of the Tarnobrzeg sulphur, which indicates that remarkable part of  $\text{SO}_4^{--}$  enriched in  $^{34}\text{S}$  isotope may have been removed during gypsum reduction. The observed dependence of native sulphur isotope content on depth of occurrence indicates that gypsum reduction processes proceeded from the base upwards.



Ryc. 4. Wyniki badań składu izotopowego siarki Przedkarpacia.

Fig. 4. Results of isotope analysis of sulphur from Przedkarpacie region.

### LITERATURA

1. Osmólski T. — Związek procesu powstawania złóż siarki w miocenie Zapadliska Przedkarpaciego z litologią ich podłoża. Kwart. geol., 1963, nr 3.
2. Pawłowski S., Pawłowska K., Kubica B. — Kopalnia siarki w Piasecznie. Prz. geol., 1965, nr 6.
3. Ustinow W. I., Grinienko W. A. — Precyzionnyj mas-spektrometriczeskij metod opredienija izotopnogo sostawa siery. Izd. Nauka, Moskwa, 1965.
4. Winogradow A. P., Grinienko W. A., Ustinow W. I. — Prošchozdienije prikarpackich miestoroždienij po izotopnomu sostawu  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  i  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Geochimija, 1961, nr 10.
5. Zboński K. — Isotopic composition of natural S and sulfates of some Polish S. deposits. Acta geoph. pol., 1967, Vol. 14.
6. Ziłowski I., Stroka A. — Nukleonika, 1960, nr 5, s. 243.
7. Zuk W., Hałas S., Lis J., Siwiec J. — Isotopic Composition of Native Sulphur from Polish Ore Deposits in Tarnobrzeg. ASTI 69, Band 1, 201, 1970.
8. Zuk W., Szaram J., Hałas J., Lis J. — Wyniki badań składu izotopowego siarki w źródłach mineralnych na terenie Polski. Prz. geol., 1973, nr 5.

### РЕЗЮМЕ

В работе представлены результаты изотопного анализа сульфатов из миоценовых эвапоритов, самородной серы и вторичных сульфатов. В десяти образцах миоценовых эвапоритов из разных районов Польши сера характеризуется однородным изотопным составом; все определения  $\delta^{34}\text{S}$  близки  $+20\%$  (относительно метеоритовой серы). Самородная сера характеризуется более разнообразным изотопным составом. Большинство определений варьирует около средней величины  $\delta^{34}\text{S} \approx +11\%$ . Единственно сера из периферической части залежи, распространенная в непосредственном контакте с гипсовой серией, отличается меньшим содержанием изотопа  $^{34}\text{S}$ . В промышленной сере величина  $\delta^{34}\text{S}$  колеблется от  $+6$  до  $+16\%$ , причем в подошвенном интервале отмечается меньшее содержание  $^{34}\text{S}$  по сравнению с кровельным. Вторичные сульфаты (целестин) сильно обогащены тяжелым изотопом. Залежи серы Тарнобжегского района характеризуются небольшим содержанием сульфатов такого типа. В связи с этим следует предполагать, что в процессе восстановления гипса значительное количество  $\text{SO}_4^{--}$ , обогащенное  $^{34}\text{S}$  было удалено с залежи. Зависимость изотопного состава самородной серы от глубины указывает на то, что процессы восстановления гипсов поступали снизу.