

WSPÓLZALEŻNOŚĆ MIĘDZY SKŁADEM IZOTOPOWYM SIARKI I WĘGLA
W ZŁOŻACH SIARKI RODZIMEJ

UKD [550.42:546.22.02]:[549.76+549.231]:533.661(436.242 Tarnobrzeg)

Węgiel i siarka należą do pierwiastków wykazujących znaczne wahania składu izotopowego. Dane o ich składzie izotopowym są zebrane w monografiach poświęconych geochemii izotopów. Skład izotopowy siarki tarnobrzeskiej oraz procesy prowadzące do rozdzielania izotopów tego pierwiastka omówiono w poprzednim komunikacie. W tym miejscu podamy kilka uwag ogólnych o składzie izotopowym węgla, które zostaną wykorzystane przy interpretacji uzyskanych wyników. Węgiel w przyrodzie znajduje się w wielkich rezerwuarach (atmosfera, hydrosfera, biosfera i litosfera), między którymi zachodzi ciągła wymiana tego pierwiastka, a wraz z nią następują zmiany w składzie izotopowym.

Ogólne prawidłowości w składzie izotopowym węgla są następujące:

1. Największe wzbogacenie w izotop ciężki wykazuje węgiel węglanów osadowych. Wielkość dla

$$\delta^{13}C = \frac{^{13}C/^{12}C}{88,99} - 1$$

tych węglanów waha się w pobliżu wartości 0‰ i prawie nie zależy od ich wieku.

2. Węgiel atmosferyczny CO₂ i HCO₃⁻ wód oceanicznych jest wzbogacony w izotop lekki w porównaniu z węglanami osadowymi (ryc. 1).
3. Węgiel biosfery, węgle kopalne i bituminy są znacznie wzbogacone w ¹³C w porównaniu z węglanami osadowymi. Największe wzbogacenie w izotop lekki spośród węgla pochodzenia organicznego wykazuje metan zarówno skał osadowych, jak i biochemicznego pochodzenia (gaz błotny). Dla metanu obserwuje się wartości $\delta^{13}C$ dochodzące do -70‰.

Prace poświęcone badaniom składu izotopowego węgla wapieni osiarkowanych największych złóż na świecie (1, 2, 4) pokazały, że ich wartości $\delta^{13}C$ są silnie ujemne i przedział ich zmienności nakłada się na przedział zmienności charakterystyczny dla węgla pochodzenia organicznego. Dwie ostatnie z cytowanych prac dotyczą węglanów miocenskich złóż siarki rodzimej z terenów Zachodniej Ukrainy. W niniejszej pracy przebadano skład izotopowy węgla wapieni oraz towarzyszącej im siarki dla 16 próbek pobranych z odkrywki w Piasecznie k. Tarnobrzega.

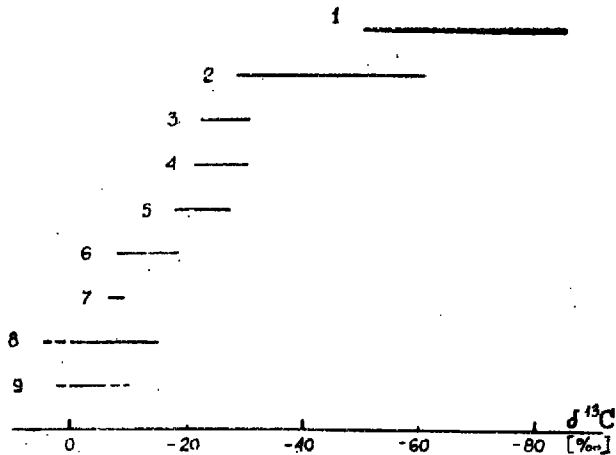
METODA POMIARU $\delta^{13}C$

Skład izotopowy węgla badano metodą dwukolektorową (3) na spektrometrze mas MI-1305. Do pomiarów składu izotopowego węgla stosowano CO₂, przy czym wykorzystywano wiązki jonowe ¹²C¹⁶O₂⁺ i ¹³C¹⁶O₂⁺ + 2¹²C¹⁶O¹⁷O⁺ odpowiadające liczbom masowym 44 i 45. W związku z tym zastosowano kolektor, w którym rozstaw szczelin można było zmieniać w granicach od 2 do 5 mm. Kolektor ten zbudowano na wzór oryginalnego. CO₂ do analizy izotopowej otrzymywano z węglanów w reakcji ze 100% kwasem ortofosforowym w szklanej aparaturze próżniowej. Wydzielający się CO₂ kondensowano w wymrażarce chłodzonej ciekłym azotem. W czasie analizy izotopowej na spektrometrze mas ampu-

ki z CO₂ były zamrażane mieszaniną suchego lodu z acetonem. Jako wzorzec był stosowany wapień trzeciorzędowy z terenów Roztocza. Wartość $\delta^{13}C$ naszego wzorca laboratoryjnego, określona względem międzynarodowego wzorca PDB jest jeszcze w chwili obecnej nieznana. Jednakże, na podstawie przeprowadzonych analiz dla wielu próbek CaCO₃ z dewonu i trzeciorzędu, można przypuszczać, że $\delta^{13}C$ naszego wzorca nie powinna się różnić o więcej niż 2 + 3‰. Błąd przypadkowy średni kwadratowy wielkości $\delta^{13}C$ przeprowadzonych przez nas analiz mieści się w granicach ±0,3 do ±0,5‰.

WYNIKI POMIARÓW I ICH INTERPRETACJA

W poprzedniej pracy dotyczącej składu izotopowego siarki stwierdziliśmy istotną różnicę wartości $\delta^{34}S$ dla próbek pobranych ze skraju złoża oraz z obszarów głębiej położonych. W pierwszym przypadku wapień osiarkowany znajdowały się pod warstwą gipsów, w drugim zaś nie spotykano gipsów w złożu; w tej pracy był badany skład izotopowy węgla wapieni towarzyszących siarce. Wyniki oznaczeń $\delta^{13}C$ porównano ze składem izotopowym siarki (tabela). Próbki od T-9 do T-28 były pobrane ze skarpy położonej w głębi złoża, zaś od T-30 do T-41 pochodzą z północno-wschodniego skraju złoża kop. Piaseczno, gdzie wapień osiarkowany znajdowały



Ryc. 1. Skład izotopowy węgla w różnych środowiskach.

- 1 — biogenic CH₄, 2 — węglowodory, 3 — ropa naftowa, 4 — rośliny lądowe, 5 — materia organiczna osadów morskich, 6 — rośliny morskie, 7 — atmosferyczny CO₂, 8 — węglany słodkowodne, 9 — węglany morskie.

Fig. 1. Carbon isotope composition in different environments.

- 1 — biogenic CH₄, 2 — hydrocarbons, 3 — oil, 4 — terrestrial plants, 5 — organic matter from marine sediments, 6 — marine plants, 7 — atmospheric CO₂, 8 — fresh water carbonates, 9 — marine carbonates.



Ryc. 2. Współzależności między składem izotopowym węgla i siarki w rudzie siarkowej.

1 — ruda ze skraju złoża nie zawierającego ostańców gipsowych, 2 — ruda ze skraju złoża pod gipsami, 3 — skała twarda, 4 — siarka w skamieniałościach.

Fig. 2. Interdependence between carbon and sulphur isotope composition in sulphur ores.

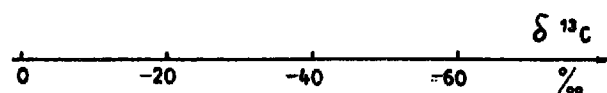
1 — ore-bearing rock from ore periphery, outside the limits of gypsum thalers occurrence, 2 — ore-bearing rock from ore periphery, from beneath gypsum series, 3 — massive rock, 4 — sulphur occurring in fossils.

się pod gipsami. Próbkę od T-23 do T-28 oraz od T-32 do T-35 były pobrane wg wzrastającej głębokości w złożu.

W celu zilustrowania istniejących współzależności między składem izotopowym węgla i siarki otrzymane wyniki pomiarów $\delta^{13}C$ i $\delta^{34}S$ zostały przedstawione dodatkowo na ryc. 2. Otrzymane wyniki można łatwo objaśnić na gruncie tezy o metasomatycznych procesach prowadzących do powstania wapieni osiarkowanych z gipsów. Próbkę grupy 1 (ryc. 2) charakteryzujące się zwiększoną zawartością ciężkiego izotopu siarki i zwiększoną zawartością lekkiego izotopu węgla powstały w wyniku szybkiej redukcji siarczanów, ponieważ skład izotopowy siarki rodzimej jest najbardziej zbliżony do składu izotopowego siarki wyjściowych ewaporatów. Z drugiej strony duża zawartość lekkiego izotopu węgla pozwala przypuszczać, że dedukcja odbywała się pod wpływem metanu i lekkich frakcji ropy naftowej (por. ryc. 1 i 2). Próbkę grupy 2 (ryc. 2) powstały w wyniku powolnej redukcji siarczanów pod wpływem cięższych frakcji ropy naftowej.

WYNIKI POMIARÓW SKŁADU IZOTOPOWEGO WĘGLA I SIARKI WAPIENI OSIARKOWANYCH

Próbka	Charakterystyka	$\delta^{13}C$ [‰]	$\delta^{34}S$ [‰]
T-9	spąg złoża	-33,2	+6,3
T-23	wapienie osiarkowane, próbki pobierane wg rosnącej głębokości	-35,6	+13,0
T-24		-37,3	+12,1
T-25		-36,9	+11,2
T-26		-40,0	+12,6
T-27		-38,2	+11,6
T-26a		-38,4	+14,1
T-27a		-43,4	+9,6
T-28	-36,4	+10,3	
T-30	warstwa wap. osiarkowanych w nakładzie złoża	-18,6	-0,4
T-32	wapienie osiarkowane pod gipsami (wg wzrastającej głębokości)	-21,4	+0,0
T-33		-23,4	+1,3
T-34		-24,3	-0,3
T-35		-24,5	+0,2
T-36	warstwa wap. osiarkowanych w nakładzie złoża	-22,1	-0,1
T-41	siarka rodzima w skamieniałościach	-6,4	-2,0



Ryc. 3. Skład izotopowy węgla w wapieniach osiarkowanych Przedkarpacia.

Fig. 3. Carbon isotope composition of sulphur-bearing limestones of the Przedkarpacie region.

Siarka w skamieniałościach znaleziona na peryferiach złoża (w strople) wśród ostańców gipsowych jest silnie wzbogacona w izotop lekki, podobnie jak wszystkie próbki grupy 2, jednakże $\delta^{13}C$ tej próbki wskazuje na słabe wzbogacenie w izotop lekki. Skład izotopowy węgla próbki osiarkowanych skamieniałości jest zawarty między składem izotopowym próbek grupy 2 i wapieni morskich, co wskazywałoby na transport węgla z obszarów redukcji siarczanów do wyżej położonych osadów morskich zawierających wapienie z $\delta^{13}C$ bliska zeru. Rzeczywiście, migracja roztworu $CaSO_4$ wraz z produktami redukcji jonu SO_4^{2-} (H_2S i CO_2) może doprowadzić do osiarkowania osadów morskich oraz wzbogacenia wapieni osadowych w węglany pochodzenia organicznego.

Dość osobliwie przedstawia się skład izotopowy próbki T-27a, którą pobrano z bardzo twardej skały w porównaniu ze skałą otaczającą (próbka T-26a).

Porównanie zakresów zmienności składu izotopowego węgla wapieni tarnobrzeskich i złóż Zachodniej Ukrainy jest przedstawione na ryc. 3, z której wynika, iż węgiel wapieni osiarkowanych Przedkarpacia jest silnie wzbogacony w izotop lekki, co pozwala przypuszczać, że wszystkie złoża siarki powstały w podobny sposób.

WNIOSKI

1. Węgiel wapieni osiarkowanych jest silnie wzbogacony w izotop lekki, co dodatkowo (i niezależnie od argumentów na podstawie $\delta^{34}S$) potwierdza tezę o metasomatycznym pochodzeniu tych złóż.
2. Istniejące współzależności między składem izotopowym węgla i siarki odzwierciedlają rodzaj bitumin, które spowodowały redukcję gipsów oraz szybkość redukcji.

LITERATURA

1. Feley H. W., Kulp J. L. — Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits. Bull. Am. Ass. Petr. Geol., 1957, No. 41.
2. Galimow E. M. — Geochemija stabilnych izotopow uglegeroda, Izd. Niedra, Moskwa, 1968.
3. Ustinow W. L., Grinienko W. A. — Precizionnyj mass-spiektrniometricheskij metod opriedielenija izotopnogo sostawa siery, Izd. Nauka, Moskwa, 1965.
4. Winogradow A. P., Grinienko W. A., Ustinow W. L. — Proischozhdienije prikarpatkich miestorożdienij po izotopnomu sostawu $^{34}S/^{32}S$ i $^{13}C/^{12}C$. Geochemija, 1961, nr 10.

SUMMARY

It was found that native sulphur of industrial importance, for which $\delta S^{34} \approx +11\%$, is accompanied by limestones, for which $\delta C^{13} \approx -10\%$. In turn, sulphur characterized by lower values, i.e. $\delta S^{34} \approx 0$, occurring at the periphery of the sulphur ore, is accompanied by limestones, for which $\delta C^{13} \approx -20\%$. Thus it is inferred that the sulphur of industrial importance was formed in result of intensive gypsum reduction processes under the influence of methane, whereas peripheral sulphur was formed in results of slower reduction processes under the influence of heavier oil fractions.

РЕЗЮМЕ

В работе описана выявленная закономерность, состоящая в том, что самородная сера промышленного содержания с $\delta^{34}S \approx +10\%$ сопровождается известняками, в которых $\delta^{13}C \approx -10\%$. Сера с низкими содержаниями $\delta^{34}S \approx 0$, распространенная в периферической части залежи, сопровождается известняками с $\delta^{13}C \approx -20\%$. Это можно объяснить таким образом, что сера промышленного типа образовалась в результате интенсивного восстановления гипсов под влиянием метана, сера же периферической зоны — в итоге медленного восстановления под влиянием более тяжелых фракций нефти.