

ZMIENNOŚĆ SKŁADU IZOTOPOWEGO H_2S W OBECNOŚCI ZŁÓŻ GAZU ZIEMNEGO

UKD [550.42:546.26.02]:552.541:551.734+551.78

Nasze poprzednie prace (6, 1) dotyczące wahań stosunków izotopowych $^{34}S/^{32}S$ i $^{13}C/^{12}C$ w złożach siarki rodzimej Przedkarpacia doprowadziły nas do wniosku, że złoża siarki o znaczeniu przemysłowym powstały w wyniku intensywnej redukcji siarczanów ewaporatów pod wpływem metanu. Na przykładzie kopalni Piaseczno jest widoczne, że udział innych substancji bitumicznych, jak np. ciężkich frakcji ropy naftowej, w procesie formowania siarki ro-

dzimej był nieznaczny. Ten rodzaj siarki rodzimej charakteryzuje się wartościami $\delta^{34}S$ najbardziej zbliżonymi do wartości +20‰, którą wykazują gipsy. Średni skład izotopowy siarki tarnobrzeskiej, oszacowany na podstawie wielu analiz, odpowiada wartości $\delta^{34}S = +11‰$, przy czym skład izotopowy siarki przemysłowej mieści się w granicach od +6 do +16‰. Do podobnych wyników, ale w oparciu o znacznie szerszy materiał doszli badacze radzieccy Lein

i Iwanow (3). Stwierdzili oni, że dla wszystkich złóż siarki rodzimej o znaczeniu przemysłowym wartości $\delta^{34}\text{S}$ są tylko nieznacznie przesunięte w stronę wzbogacenia w izotop lekki w porównaniu z $\delta^{34}\text{S}$ siarczanów ewaporatów i mieszczą się w przedziale +2,8 do +17,5‰. Skład izotopowy tych ostatnich odzwierciedla $\delta^{34}\text{S}$ jonu SO_4^{2-} wody oceanicznej w odpowiednich epokach geologicznych, która w ciągu całej historii geologicznej wykazywała wahania w przedziale od +10 do +30‰ (4).

Siarka rodzima jest produktem utleniania H_2S powstałego w wyniku bakteryjnej redukcji siarczanów. W procesie utleniania siarkowodoru nie zachodzi duże rozdzielanie izotopów siarki między H_2S i S. Np. podczas utleniania H_2S do siarki rodzimej przy wycieku źródeł mineralnych stwierdziliśmy wzbogacenie powstałej siarki o 1,6 do 4,0‰ w izotop lekki (7).

Procesy redukcji siarczanów zachodzą współcześnie w tych złożach, gdzie siarczany kontaktują się z bituminami. W przypadkach, gdy redukcja zachodzi pod wpływem CH_4 możemy oczekiwać, na podstawie wyników dotyczących siarki tarnobrzesckiej (1), wartości $\delta^{34}\text{S}$ dla siarkowodoru mieszczących się w przedziale charakterystycznym dla przemysłowych złóż siarki rodzimej, tj. od +2,8 do +17,5‰. Zatem skład izotopowy H_2S może okazać się ważnym wskaźnikiem geochemicznym na obecność złóż gazu ziemnego.

Przeprowadzone przez nas ostatnio badania składu izotopowego siarki H_2S zawartego w gazie ziemnym z rejonu Lubaczowa potwierdzają to przypuszczenie, rzeczywiście siarkowodór wykazuje w tym przypadku dużą zawartość ciężkiego izotopu (tabela*).

Próbka	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	data analizy
H_2S Lubaczów, złożo gazu	+7,9	1972 r.
H_2S Lubaczów, złożo gazu	+7,5	1972 r.
H_2S Solec, źr. Zdr. Solecki	+10,6	1969 r.
H_2S Solec, źr. nr 2,	+9,6	1972 r.
H_2S Solec, źr. nr 3 (Zborów)	-0,8	1972 r.

Badanie składu izotopowego siarki H_2S wód złożowych z istniejących odwiertów, a także wierconych przy rozmaitych okazjach może w pewnym stopniu przyczynić się do zlokalizowania nieznanych złóż gazu ziemnego. Przeprowadzone przez nas pomiary

* Wartości $\delta^{34}\text{S}$ zmierzono na spektrometrze mas MI-1305 metodą dwukolektorową (2) z dokładnością $\pm 0,5\%$. Pomiary przeprowadzono stosując wzorzec meteorytowy.

SUMMARY

The paper deals with possibilities of the use of isotopic composition of H_2S from deposits series as a geochemical index of earth gas accumulations. Positive $\delta^{34}\text{S}$ content in H_2S may be related to evaporite sulphide biogenic reduction under conditions of CH_4 supply from deeper seated collectors. Sulphurated hydrogen derived from earth gas accumulations or occurring in some mineral springs is characterized by positive $\delta^{34}\text{S}$ values.

$\delta^{34}\text{S}$ dla siarkowodoru zawartego w źródłach mineralnych Polski (7, 8, 5) sugerują taką lokalizację w okolicach Solca. Wartości $\delta^{34}\text{S}$ dla siarkowodoru źródeł soleckich przytoczone są w tabeli, dla H_2S pozostałych źródeł na obszarze Polski stwierdziliśmy wartości $\delta^{34}\text{S}$ mieszczące się w przedziale od -15,5 do -2,8‰.

WNIOSKI

1. Autorzy proponują wykorzystanie składu izotopowego siarki złożowego H_2S jako wskaźnika na obecność złóż gazu ziemnego.

2. Autorzy sugerują lokalizację złoża gazu ziemnego w rejonie Solca, dla którego siarkowodór wykazuje dodatnie wartości $\delta^{34}\text{S}$.

Autorzy serdecznie dziękują mgr M. Martynkowi z Instytutu Naftowego za dostarczenie próbek H_2S .

LITERATURA

1. Hałas S. — Współzależność między składem izotopowym siarki i węgla w złożach siarki rodzimej. Prz. geol., 1973, nr 5.
2. Hałas S., Szaran J. — Uwagi o metodzie analizy izotopowej węgla i siarki (w druku).
3. Lein A. J., Iwanow M. W. — Wariacje wieliczin $\delta^{34}\text{S}$ samorodnej siarki egzogennych miastorożdzienni. Tiesisy dokl. IV Wsiesojuz. Simp. po stab. izotop., Moskwa, 1972.
4. Nielsen H. — Altermässige Zuordnung von Evaporiten und Solen aufgrund der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte, ASTI 69, 1970.
5. Szaran J. — Skład izotopowy siarki zawartej w źródłach mineralnych (w druku).
6. Żuk W., Hałas S., Lis J., Szaran J. — Skład izotopowy siarki rodzimej ze złóż tarnobrzescskich. Prz. geol., 1973, nr 5.
7. Żuk W., Szaran J., Hałas S., Lis J. — Wyniki badań składu izotopowego siarki w źródłach mineralnych Polski. Ibidem.
8. Żuk W., Szaran J., Hałas S., Lis J. — Izotopnyj sostaw sojedinenij siery rozwtoriennych w wodach niekotorých mineralnych istocznikow Polski. Tiesisy dokl. IV Wsiesojuz. Simp. po stab. izotop., Moskwa, 1972.

РЕЗЮМЕ

Рассматривается возможность использования изотопного состава сероводорода в качестве геохимического показателя залежей природного газа. Положительное значение $\delta^{34}\text{S}$ сероводорода может быть связано с биогенным восстановлением сульфатов в эвапоритах при поступании CH_4 из коллекторов, залегающих глубже. Сероводород, содержащийся в залежах природного газа, а также в некоторых минеральных водах, характеризуется положительным значением.