

**POCHODZENIE SIARCZANÓW W NIEKTÓRYCH POLSKICH WODACH PODZIEMNYCH
W ŚWIELE OZNACZEŃ $\delta^{34}\text{S}$**

UKD [550.42:546.221.1.02]:550.84.094:553.981

Zagadnienie kształtowania się składu chemicznego wód podziemnych o podwyższonej mineralizacji stanowi jeden z najbardziej złożonych problemów hydrogeologii. Badania w tym zakresie wymagają stosowania szerokiego wachlarza metod, wśród których coraz ważniejszą rolę odgrywają metody geochemii izotopów. Problematyka ta została omówiona obszernie w innym miejscu (1).

Opracowując zagadnienia genezy zmineralizowanych wód podziemnych Polski autor uzyskał pomoc laboratoriów zagranicznych, gdzie wykonano szereg analiz izotopowych. Skład izotopowy siarki w siarczanach oznaczony był w NRF i w Czechosłowacji dzięki uprzejmości dr H. Nielsena (Zentrallaboratorium für Geochemie der Isotope — Göttingen) i dr V. Smejkalá (Ústřední Ústav Geologický — Praha), którym chciałbym w tym miejscu złożyć serdeczne podziękowanie. Dr G. Cortecciemu (Laboratorio di Geologia Nucleare Uniwersytetu w Pizie) dziękuję za częściowe przygotowanie preparatów, z niektórych próbek, a także za przedyskutowanie wyników.

Rozwój kierowanego przez prof. dr W. Żuka ośrodka spektrometrii mas w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie stworzył możliwości wykonywania w kraju badań składu izotopowego siarki występującej w wodach podziemnych, pozwalając uniezależnić się od laboratoriów zagranicznych. Należy przewidywać, że badania takie rozwiną się na szeroką skalę. Tym bardziej celowe wydaje się podanie wyników oznaczeń wykonanych we wspomnianych laboratoriach oraz niektórych wynikających stąd wniosków.

Zestawione w tabeli wyniki badań składu izotopowego siarki wyrażone są jako $\delta^{34}\text{S}$ w odniesieniu do wzorca meteorytowego, przy czym:

$$\delta^{34}\text{S}/\text{‰} = 1000 \cdot \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S} \text{ próbki} - {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S} \text{ wzorca}}{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S} \text{ próbki}}$$

Preparatem wyjściowym do badań był BaSO_4 wytrącony z wody za pomocą BaCl_2 . SO_2 do pomiarów w spektrometrze mas uzyskuje się w laboratorium praskim dzięki miedzi metalicznej w obecności V_2O_5 w temperaturze 1050°C . Laboratorium w Getyndze stosuje technikę otrzymywania SO_2 opisaną przez H. Nielsena i D. Rambowa (6).

Zawarte w tabeli dane dotyczące mineralizacji ogólnej i jej stosunku do zawartości siarczanów w badanych wodach należy traktować orientacyjnie, ponieważ wartości te mogą ulegać zmianom w zależności m.in. od pory roku, warunków eksploatacji wody i szeregu innych czynników. W jeszcze większym stopniu dotyczy to zawartości H_2S w wodzie. Ze względów technicznych nie było niestety możliwe wykonywanie oznaczeń zawartości H_2S w wodzie równocześnie z pobieraniem prób do badań izotopowych i pobieraniem w tym samym czasie próbek do analiz chemicznych. Większość danych dotyczących składu wód pochodzi z pracy A. Jarockiej z zespołem (4).

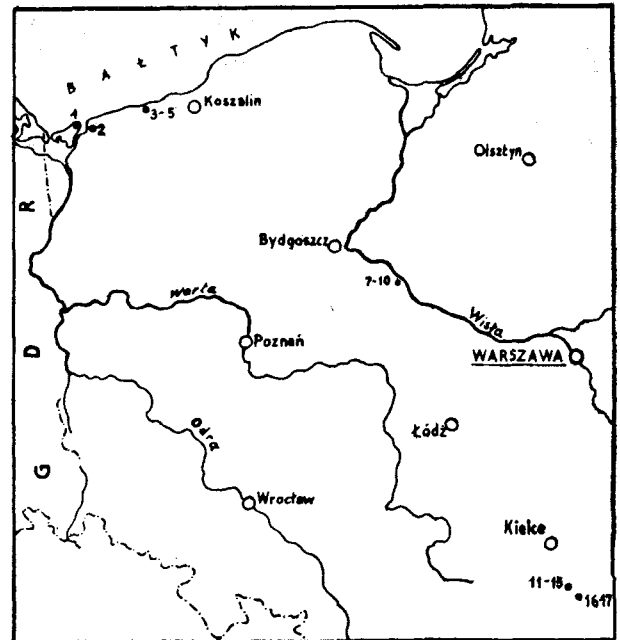
Zestawione w tabeli wyniki dotyczą wód pochodzących z dwóch różnych regionów geologicznych

i dlatego muszą być przeanalizowane osobno, pierwszym jest wał kujawsko-pomorski (pozycje 1-10), zaś drugim niecka miechowska (pozycje 11-17).

Wszystkie próbki wód chlorkowo-sodowych pobrane w obrębie wału kujawsko-pomorskiego pochodzą z utworów triasowych lub jurajskich. Dotyczy to również ujęcia Kołobrzeg — 18 (poz. 3), gdzie woda jest wprawdzie ujęta w czwartorzędzie, ale ma niewątpliwie związek z doggerską serią wodonośną.

Próbki z Międzywrodzia (poz. 1) i Połczyna (poz. 3) wykazują bardzo zbliżone i odbiegające od pozostałych wartości $\delta^{34}\text{S}$. Wartości te pokrywają się z zakresem $\delta^{34}\text{S}$ najczęściej spotykanych w ewaporatach kajpru. Wg Nielsena (5) ewaporaty te charakteryzują się wielkościami $\delta^{34}\text{S}$ w granicach 12,5-18‰.

Uzyskane wyniki wskazują na ścisły związek mineralizacji rozpatrywanych wód z utworami kajpru, przy czym autor uważa że wody za reliktywne kajpru zbiornika sedymentacyjnego, rozcieńczone w późniejszych okresach przez infiltrujące wody zwykłe. Pogląd ten sformułowany w stosunku do wody z Połczyna (2) znalazł potwierdzenie w wartości $\delta^{34}\text{S}$ z Międzywrodzia. Wyniki te wskazują na to, że procesy redukcji bakteryjnej nie objęły siarczanów zbiornika kajpru wcale lub że zachodziły tylko w niewielkim stopniu. Dodatkowym potwierdzeniem tego poglądu jest stosunkowo wysoka zawartość siarczanów w solankach z Połczyna i Międzywrodzia.



Lokalizacja punktów poboru próbek.

● 7-10 — punkt poboru i numery próbek (zgodnie z tabelą).

WYNIKI BADAŃ SKŁADU IZOTOPOWEGO SIARKI W SIARCZANACH Z WÓD PODZIEMNYCH

Lp	Miejscowość	Określenie ujęcia	Pozycja stratygraficzna serii wodonośnej	Głębokość ujęcia (m)	Mineralizacja wody (g/l)	Stosunek mineralizacji do zawartości SO_4^{2-}	Zawartość H_2S (mg/l)	Wyniki oznaczeń ^{34}S (SO_4)		
								H. Nielsen (1968)	H. Nielsen (1971)	V. Šmejkal (1972)
1	Międzywodzie	Kamień Pom. IG I'	kajper	1015	96,4	37	—	—	+14,9	—
2	Kamień Pom.	„Edward”	lias	415	36,3	181	—	+37,9	+31,8	—
3	Kołobrzeg	18	czwartorzęd	10	42,3	141	—	—	+38,2	—
4	Kołobrzeg	7	dogger	40	43,5	181	—	—	+30,4	—
5	Kołobrzeg	B-1	dogger	102	54,0	135	—	+43,6	+32,2	—
6	Poleczyn	IG I	kajper	1235	74,5	24	—	+13,6	—	—
7	Ciechocinek	11	dogger	400	52,1	47	—	—	+34,4	—
8	Ciechocinek	14	lias	800	42,9	429	1,3	—	+29,0	—
9	Ciechocinek	16	lias	1200	63,1	126	0,2	—	+27,7	—
10	Ciechocinek	18	lias	1450	71,8	120	0,3	—	+25,6	—
11	Busko	4a	senon	65	14,3	6	31,9	—	—	+27,2
12	Busko	13	senon	50	11,9	7	40,5	—	—	+28,8
13	Busko	16	cenoman	130	13,6	7	40,9	—	—	+28,8
14	Busko	17	cenoman	140	14,4	6	60,3	—	—	+27,7
15	Busko	15	oksford	500	23,0	23	1,1	—	+33,4	+39,6
16	Solec	szyb	cenoman	170	20,8	6	97,6	—	+29,7	+33,8
17	Solec	2	senon	140	17,6	5	155,6	—	+34,0	+38,9

Wszystkie wody pochodzące z utworów jurajskich (pozycje 2—5 i 7—10) zawierają siarczany wzbogacone w ^{34}S w stosunku do znanych ewaporatów tego wieku, dla których wartości $\delta^{34}\text{S}$ rzadko przekraczają +21‰ (5). Świadczy to o istnieniu bakteriowej redukcji siarczanów, w wyniku której pierwotnie woda morska została pozbawiona części lekkiego izotopu siarki. Ponieważ autor uważa omawiane wody za roztwory syngenetyczne z osadami jurajskimi, w różnym stopniu rozcieńczone przez wody infiltracyjne (2), można przypuszczać, że redukcja zachodziła przede wszystkim w świeżych, nasyconych wodą osadach dennych. W pewnym stopniu może ona także zachodzić współcześnie, o czym świadczy obecność H_2S w wodach z Ciechocinka.

Jednakże właśnie wody z H_2S (poz. 8—10) wykazują stosunkowo niskie wartości $\delta^{34}\text{S}$ w siarczanych.

Należy podkreślić, że większość wód z doggeru wykazuje wyższe wartości $\delta^{34}\text{S}$ niż wody z liasu (pozycje 3, 5, 11). Przyczyn tego stanu rzeczy można by doszukiwać się w silniej na ogół redukcyjnym środowisku sedimentacyjnym doggeru niż liasu, co mogło być przyczyną zróżnicowania izotopowego siarki w siarczanych wód tych basenów. Potwierdzenie tej hipotezy będzie wymagać dalszych wnikliwych badań.

Wody zbadane w Busku i Solcu pochodzą z utworów kredowych i górnourajskich północno-wschodniego obrzeżenia niecki miechowskiej. Są to wody typu chlorkowo-siarczanowo-sodowego (Solec) lub chlorkowo-sodowego (Busko). Charakteryzują się one wysoką zawartością siarczanów, których pochodzenie wiąże się w głównej mierze z istnieniem na tym obszarze tortońskiej serii gipsonośnej. Znaczne ilości H_2S w omawianych wodach powstają w wyniku zachodzącej także współcześnie redukcji siarczanów przy udziale bakterii.

Wartości $\delta^{34}\text{S}$ w siarczanych z tych wód mieszczą się w granicach od +27,2‰ do +39,6‰. Autor nie dysponował wynikami oznaczeń $\delta^{34}\text{S}$ z gipsów tego obszaru trudno więc określić do jakiego stopnia wpływ procesów redukcyjnych zaznaczył się w składzie izotopowym siarki. Wpływ taki jednak niewątpliwie istnieje, skoro najwyższe wartości $\delta^{34}\text{S}$ dla

ewaporatów trzeciorzędowych nie przekraczają +33‰, a większość wartości mieści się w granicach od +20 do +24‰ i +11‰ — +15‰ (5, 3).

Woda z najgłębszego ujęcia w Busku (pozycja 15) zawiera siarczany o najwyższej wartości $\delta^{34}\text{S}$ przy bardzo niskiej zawartości H_2S i mniejszym niż pozostałe wody z tego regionu udziale jonu siarczanowego. Można przypuszczać, że składa się ona w znacznej części z mezozoicznego roztworu relikowego, w którym część siarczanów uległa syndiagenetycznej redukcji bakteriowej.

Odrębnym zagadnieniem w stosunku do obu omówionych wyżej grup wód podziemnych pozostaje fakt istnienia wyraźnych różnic w wynikach oznaczeń $\delta^{34}\text{S}$ wykonywanych dla wody z tego samego ujęcia w dwóch różnych, a nawet w tym samym laboratorium (por. poz. 2, 5, 6, 15—17). Być może wynika to z różnic w sposobie preparowania próbek, nie można tu jednak wykluczyć wpływu czynników hydrogeologicznych. Wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga przeprowadzenia systematycznych i długotrwałych badań.

LITERATURA

1. Dowgiałło J. — Zastosowanie badań izotopów trwałych w hydrogeologii. Post. Nauk geol., 1970, t. 1.
2. Dowgiałło J. — Studium genezy wód zmineralizowanych w utworach mezozoicznych Polski północnej. Biul. geol. Wyd. Geol. UW, 1971, t. 1.
3. Holser W. T., Kaplan J. R. — Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. Chem. Geology, 1966, No. 2.
4. Jarocka A. z zespołem — Analizy fizykochemiczne wód leczniczych uzdrowisk polskich wykonane w 1968 r. Probl. uzdraw., 1970, 1 (49).
5. Nielsen H. — Schwefelisotope im marinen Kreislauf und das ^{34}S der früheren Meere. Geol. Rudschau, 1965, V. 55.
6. Nielsen H., Rambow D. — S-Isotopenuntersuchungen an Sulfaten hessischer Mineralwässer. Notizbl. hess. L. — Amt f. Bodenforschung, 1969, Nr. 97.

SUMMARY

The present paper deals with the results of measurements of sulphur isotopic composition of sulphates from Polish mineral waters. The determinations have been performed in foreign laboratories thanks to the kindness of dr H. Nielsen (Zentrallaboratorium für Geochemie der Isotope — Göttingen) and dr V. Smejkal (Ustředni Ustav Geologicky — Praha).

The results of measurements in samples 1—10 taken from the Mesozoic of the Kujawy—Pomorze swell confirm the author's hypothesis concerning the partially relict character of brines found in these sediments. The $\delta^{34}\text{S}$ of sulphates in waters from the Keuper show their genetic connection with the evaporating sedimentary basin of this period. The results obtained from waters found in Liassic and Dogger deposits may evidence syndiagenetic processes of sulphate reduction, which took place in these deposits.

Waters from the Upper Cretaceous of the North-East margin of the Miechów trough (samples 11—17) contain sulphates derived mainly from the Tortonian gypsum-bearing series. These sulphates are enriched in ^{34}S as a result of reduction processes due to sulphate-reducing bacteria. Higher values of $\delta^{34}\text{S}$ in water from Upper Jurassic containing not much sulphate seem to testify the ascension of Jurassic or older relict brines in which a part of sulphate has been reduced during early phases of diagenesis.

РЕЗЮМЕ

Предметом рассуждений в статье является интерпретация результатов означения изотопного состава серы сульфатов содержащихся в польских минеральных водах.

Означения проведено благодаря др. Х. Нильсену (dr H. Nielsen-Zentrallaboratorium für Geochemie der Isotope, Göttingen) и др. В. Шмейкалу (dr V. Smejkal — Ustředni Ustav Geologicky, Praha).

Результаты означения проб из мезозойских отложений куявско-поморского вала (1—10) подтверждают гипотез автора, относительно частично-реликтного характера вод залегающих среди этих отложений.

$\delta^{34}\text{S}$ сульфатов из вод кайпрских отложений, подчеркивает генетическую связь этих вод с испарывыванным, седиментационным бассейном этого времени.

Состав изотопов серы, сульфатов вод лиаса и доггера, свидетельствует синдиagenетическим процессам восстановления сульфатов среди этих отложений.

Воды из верхнемеловых отложении северо-восточного обрамления меховской мульды (11—17), содержат сульфаты возникающие прежде всего вследствие выщелачивания тортонской гипсоносной серии, обогащенные в ^{34}S в результате процессов восстановления сульфатов при участии бактерии.

Завышенные величины $\delta^{34}\text{S}$ в водах из верхней юры, с недостатком сульфатов, кажется свидетельствуют асцензии юрских, или-же более древних реликтовых вод, которых сульфаты подверглись восстановлению в ранних стадях диагенеза.