

Izotopy tlenu i siarki gipsów czapy solnej Mogilna

Joanna Jaworska¹, Paweł Wilkosz², Rafał Ratajczak¹

Oxygen and sulphur isotopes from gypsum cap rock of the Mogilno salt dome

Abstract. Oxygen and sulphur isotope composition of gypsum cap rock of the Mogilno salt dome was studied. The $\delta^{18}\text{O}$ values (given in SMOW) were established in SO_4 and in H_2O (water of crystallization) and $\delta^{34}\text{S}$ values (given in CDT) in SO_4 . The $\delta^{18}\text{O}$ content in SO_4 clearly enriched in heavy isotope of oxygen (about 13‰), indicate crystallization of gypsum in the Zechstein evaporitic basin whereas differences in $\delta^{18}\text{O}$ values of crystallization water show that this mineral was subsequently affected by the late diagenetic processes.

Badania czapy gipsowej struktury solnej Mogilna wpisują się w znane od kilkunastu lat i prowadzone z dużym powodzeniem projekty adaptowania ciał solnych jako potencjalnych składowisk odpadów problematycznych (np. promieniotwórczych), czy też magazynów paliw (ciekłych lub gazowych). Obecnie część wysadu mogileńskiego pełni funkcję kawernowego magazynu gazu, natomiast pozostała część złoża solnego jest eksploatowana metodą otworową. Dobra znajomość i wszechstronne rozpoznanie utworów tzw. czapy gipsowej, przykrywającej i jednocześnie chroniącej strop ciała solnego, jest jednym z elementów bezpiecznego eksploatacji tego typu obiektów.

W ramach grantu KBN nr 4T12B03729 pt. *Budowa geologiczna i geneza tzw. czapy gipsowej wysadu solnego Mogilna* (w latach 2006–2008) zostały przeprowadzone m.in. analizy izotopów tlenu i siarki gipsów budujących czapę wysadu solnego Mogilna. Badaniom poddano 30 próbek pochodzących z 3 rdzeni z głębokości od 150 m do 249 m ppm.

Siarka w siarczanach ewaporatów bardzo dobrze zachowuje swój pierwotny skład izotopowy, ponieważ w warunkach wietrzeniowych nie dochodzi do znacznego frakcjonowania izotopów siarki. Współczesne siarczany wód oceanicznych charakteryzują się wysoką jednorodnością; ich stosunek izotopowy $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ wynosi $+20\text{‰} \pm 0,5\text{‰}$ (Pierre, 1988). W przeszłości relacje te ulegały wyraźnym zmianom; dzięki znajomości generalnych trendów rozkładu wartości $\delta^{34}\text{S}$ w różnych okresach geologicznych (Claypool i in., 1980) możliwe jest oznaczenie (z dużym prawdopodobieństwem) czasu krystalizacji minerałów ewaporatowych. Analiza izotopów siarki próbek

skał gipsowych z Mogilna wykazała wyraźne wzbogacenie w ciężki izotop siarki — średnia $\delta^{34}\text{S}$ wynosi nieco powyżej 11‰ (wzorzec CDT, dokładność pomiarów $\pm 0,2\text{‰}$). Taka wartość jest charakterystyczna dla ewaporatów permskich.

Skład izotopowy tlenu w gipsach jest mieszaniną składu izotopowego tlenu należącego do cząsteczki SO_4 i do cząsteczki H_2O (wody krystalizacyjnej). W celu prześledzenia różnic w jego zawartości w obu cząsteczkach, badane siarczany dwukrotnie poddano analizom. Skład izotopowy tlenu w SO_4 określono metodą bezpośrednią — z zastosowaniem spektrometru, natomiast w wodzie krystalizacyjnej oznaczono pośrednio — dzięki znajomości średniej składu izotopowego w „całym” gipsie ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oraz w jego cząsteczce SO_4 (metoda pośrednia). Śledząc skład izotopowy tlenu w gipsach należy zwrócić uwagę na łatwość utraty pierwotnej wody krystalizacyjnej (jej pierwotnego składu) w kontakcie z różnymi wodami, np. podziemnymi lub generalnie w wyniku wszelkich późniejszych przeobrażeń mineralnych, rekrystalizacyjnych, na które tego typu skały czy minerały są szczególnie podatne.

Współczesne wody oceaniczne zawierają siarczany, których $\delta^{18}\text{O}$ wynosi $9,5 \pm 0,5\text{‰}$ względem SMOW (Longinelli & Craig, 1967). Podczas krystalizacji siarczanów następuje ich wzbogacenie o 3,5‰ (współczynnik frakcjonowania; Pierre, 1988) w ciężki izotop tlenu. Oznacza to, że $\delta^{18}\text{O}$ ewaporatów krystalizujących z wody morskiej powinna wynosić $13,0 \pm 0,5\text{‰}$. Średnia $\delta^{18}\text{O}$ w cząsteczce SO_4 w gipsach z Mogilna wynosi nieco powyżej 13‰ (wzorzec SMOW, dokładność pomiarów $\pm 0,4\text{‰}$). Zupełnie inne wartości przyjmują izotopy tlenu wody krystalizacyjnej gipsów — tutaj rozrzut jest bardzo duży — od wartości dodatnich (blisko 2 ‰) do wartości ujemnych (ok. -11‰).

Skład izotopowy tlenu obu cząsteczek gipsu (SO_4 i H_2O) z Mogilna znacznie od siebie odbiega. Najprawdopo-

¹Institut Geologii UAM, ul. Maków Polnych 16, 61-606 Poznań; veronika@amu.edu.pl, rataj@amu.edu.pl

²Investgas S.A., ul. Jana Pawła II 70, 00-175 Warszawa; pawel.wilkosz@investgas.pl

dobniej $\delta^{18}\text{O}$ w SO_4 (wyraźnie wzbogacona w ciężki izotop tlenu) reprezentuje środowisko krystalizacji siarczanów w cechsztyńskim basenie sedymentacyjnym (potwierdzają to również analizy izotopów siarki), natomiast zmienne wartości składu izotopowego tlenu wody krystalizacyjnej gipsu świadczą o późniejszych procesach diagenetycznych — rekrystalizacji (hydratacji) tego minerału; częściowo być może jest to też spowodowane obecnością domieszek innych minerałów.

Literatura

- CLAYPOOL G.E., HOLSTER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H. & ZAK I. 1980 — The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 28:199–260.
- LONGINELLI A. & CRAIG H. 1967 — Oxygen — 18 variations in sulfate ions and sea water and saline lakes. *Science*, 156, 3771: 56–59.
- PIERRE C. 1988 — Applications of stable isotope geochemistry to study of evaporates. [In:] Schreiber BC (ed) — *Evaporites and Hydrocarbons*. Columbia University Press, New York, 300–344.