

Tadeusz OSMÓLSKI

Problemy badań izotopowych polskich złóż siarki

Przed geologią polską, dysponującą unikalnym materiałem geologicznym z odsłoneń oraz wierceń poszukiwawczych i rozpoznawczych na obszarach siarkonośnych miocenu przedkarpackiego — od Rybnika na zachodzie aż po Lubaczów na wschodzie — i bogatymi tradycjami badań dotyczącymi geologii i genezy złóż siarki, datującymi się już od połowy XIX w., stanął problem unowocześnień metod badawczych. Metodą taką, niezwykle przydatną do wyjaśnienia genezy złóż siarki okazało się wprowadzenie przez H. W. Feely, L. G. Kulpa (1957), A. G. Harrisona, H. G. Thode (1958), A. P. Winogradowa, W. A. Grinienkę, I. W. Ustinowa (1961) badań składu izotopowego siarki w siarce i siarczanach oraz węgla w towarzyszących złożom węglanach. W Polsce badania takie prowadzi od kilku lat zespół fizyków z Zakładu Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie pod kierunkiem prof. dr W. Żuka. Geolodzy Instytutu Geologicznego włączyli się również do tych prac (J. Czermiński, T. Osmólski, 1974).

Autor w niniejszym artykule proponuje rozszerzenie tych prac przedstawiając projekt badań kompleksowych, obejmujących badania $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ z tych samych próbek oraz sugeruje problemy do rozwiązania.

Jednym z ciekawszych problemów, jakie wysunęły się w badaniach izotopowych okazał się być problem rozkładu izotopów siarki i węgla w złożu Piaseczno. Wstępnie zinterpretował to zjawisko w swojej pracy S. Hałas (1973). J. Czermiński i T. Osmólski — po przeprowadzeniu szczegółowych badań geologicznych wychodni złoża Piaseczno, w oparciu o pracę S. Pawłowskiego (1965) oraz S. Pawłowskiego, K. Pawłowskiej, B. Kubicy (1965), i jej dokładnego opróbowania oraz na podstawie badań wykonanych przez zespół prof. W. Żuka (Instytut Fizyki UMCS — Lublin) — interpretowali to zjawisko w sposób całkowicie odmienny (J. Czermiński, T. Osmólski, 1974). Ostatnio, w rozmowach prowadzonych w styczniu 1974 r., prof. R. Krajewski (AGH) wysunął nową, odmienną koncepcję genezy tego zjawiska. Jak widać jest to problem żywy, wymagający przeprowadzenia dodatkowych, być może, badań w celu jego rozwiązania oraz szczegółowego przeanalizowania poglądów różnych autorów.

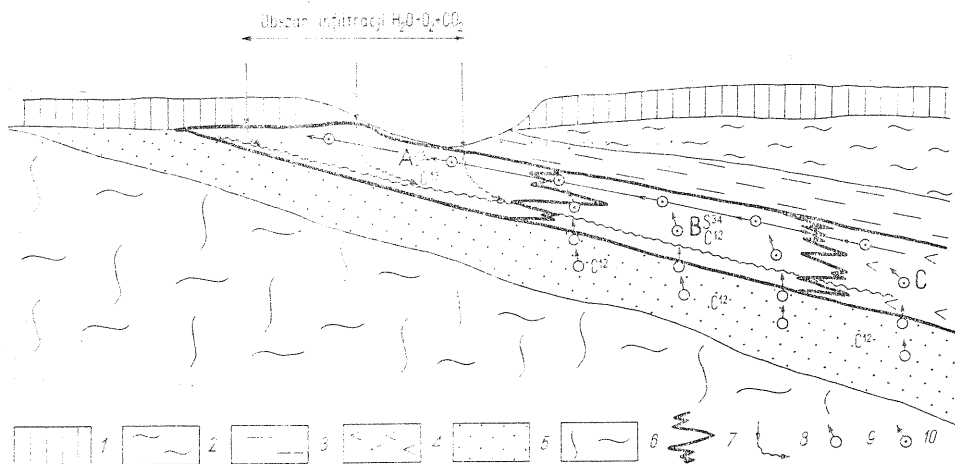


Fig. 1. Obieg substancji złożotwórczych oraz mechanizm rozdzielania izotopów siarki oraz węgla na wychodniach złoża Piaseczno

Circulation of deposit-forming substance and fractionation of sulphur and carbon isotopes in the exposed parts of the Piaseczno deposit

1 — czwartorzęd; trzeciorzęd — miocen; 2 — sarmat; iły; 3 — torton: warstwy pektenowe — iły łupkowe; 4 — torton: warstwy osadów chemicznych — gipsy; 5 — torton: warstwy baranowskie — piaski i piaskowce; 6 — starsze podłoże; 7 — granice wydzielonych stref w złożu siarki; 8 — drogi migracji wód powierzchniowych w gipsy (złożo); 9 — drogi migracji węglowodorów gazowych z warstw baranowskich w gipsy; 10 — drogi migracji siarkowodoru w złożu; A — strefa utleniania migrującego z głębszych partii siarkowodoru a zarazem strefa wylugowywania z wychodni siarczanów migrujących do strefy B; strefa leży w obszarze migracji w złożo wód powierzchniowych; zbudowana z kawernistego wapienia osadowego — chemicznego; siarka jest wzbogacona w „lekki” izotop siarki S^{32} , węglany w „ciężki” izotop węgla C^{13} ; B — strefa redukcji siarczanów pod wpływem migrujących w nią węglowodorów gazowych; strefa utleniania najcięższych frakcji siarki i powstawania „lekkich” wapieni metasomatycznych o przewadze izotopu C^{12} ($\delta^{13}C$ ‰ rzędu -40); C — strefa gipsów poddanych procesom rozpuszczania oraz wstępnym procesom redukcji gipsów

Uwaga: Obieg wody komplikuje fakt istnienia wymyć w dużej odległości od wychodni gipsów w kierunku wschodnim (obszar Wisły), sięgających warstw baranowskich, dzięki czemu możliwe jest istnienie w pewnych partiach wychodni minimalnego ruchu wód — od wymycia w kierunku wychodni. Na przedstawianym schemacie nie uwzględniono wymyć ani ich roli w obiegu substancji złożotwórczych. Wymycia wypełnione są utworami wodoprzepuszczalnymi, mułkowymi, o miąższościach (ostatni front robót w Piasecznie) dochodzących do 50 m

1 — Quaternary; Tertiary, Miocene; 2 — Sarmatian: clays; 3 — Tortonian: pecten beds — shales; 4 — Tortonian: chemical sediments — gypsum; 5 — Tortonian: Baranów beds — sands and sandstones; 6 — older basement; 7 — boundaries of zones distinguished within the sulphur deposit; 8 — migration of surface waters into the deposit; 9 — migration of gaseous hydrocarbons from the Baranów beds into gypsum (deposit); 10 — migration of hydrogen sulphide within the deposit; A — zone where hydrogen sulphide migrating from deeper levels has been oxidized and sulphates migrating into zone B have been leached out from the exposed parts of the deposit; the zone lies within the area where surface waters migrate into the deposit; built of cavernous chemically deposited limestone; the sulphur is enriched in light ^{32}S isotope while the carbonates are rich in heavy ^{13}C isotope; B — zone where sulphates have been reduced by introduced gaseous hydrocarbons; oxidation zone of the heaviest sulphur fraction and where "light" metasomatic limestones with the prevailing ^{12}C isotope ($\delta^{13}C$ ‰ of the order of -40) have been formed; C — zone of gypsum subject to dissolution and preliminary reduction processes

Note: Water circulation is impaired by outwashes occurring far east of the gypsum outcrops (the Vistula river area) up to the Baranów beds. Thus in some parts of the outcrops a minimum water movement from the outwash towards the outcrop seems possible. Neither the outwashes nor their role in the circulation of deposit-forming substance is considered in the attached scheme. The outwashes are filled with permeable silty material up to 50 m thick (the latest face in the Piaseczno open-cut mine)

Na wstępie konieczne wydaje się przedstawienie tych poglądów. S. Hałas (1973) wyników swoich prac nie poparł szczegółowym rozpoznaniem budowy geologicznej złoża, co jest zrozumiałe dla metody prac fizyków, jednak przedstawione w pracy dane pozwalają na wyróżnienie w złożu Piaseczno dwóch grup badanej rudy (patrz rys. 2 w wymienionej pracy): Grupa I — to ruda ze skraju złoża, nie zawierająca ostańców gipsowych, charakteryzująca się zwiększoną ilością „ciężkiego” izotopu siarki i zwiększoną zawartością „lekkiego” izotopu węgla. Grupa II — to ruda wzbogacona w „lżejsze” izotopy siarki i w „cięższy” izotop węgla, ze skraju złoża, rozumiana (przez autorów artykułu z 1974 r.) jako ruda z pobliza północnych wychodni. T. Hałas tłumaczy genezę I typu rudy większą szybkością redukcji siarczanów pod wpływem lekkich węglowodorów. Rudy grupy II (wychodnia) powstawały w wyniku „powolnej redukcji” siarczanów pod wpływem „cięższych frakcji ropy naftowej”.

J. Czermiński, T. Osmólski podają w swojej pracy (1974), że średnia wartość $\delta^{34}\text{S} \text{‰}$ siarki z wychodni północnych złoża Piaseczno na podstawie kilkudziesięciu próbek wynosi $-1,4$, a węgla $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ -20 . A więc jest to wyraźne wzbogacenie w izotop „lekki” siarki i „ciężki” izotop węgla. Próbkę siarki pobrane ze wschodniej ściany wykazują natomiast wartość $\delta^{34}\text{S} \text{‰}$ prawie $+5$, a jeszcze głębiej występujące z rejonu Machowa (przedstawione w artykule z 1974 r. — (fig. 9) charakteryzują się „najcięższą” siarką: $\delta^{34}\text{S} \text{‰}$ od $+8$ do $+17$, a $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ $-59,9$ do $-52,0$. A więc charakteryzują się wzbogaceniem w „najlżejszy” węgiel i „najcięższą” siarkę. Zjawisko to autorzy interpretują¹ następująco: Od strony północnej ściany kopalni Piaseczno utwory siarkonośne zapadają pod niewielkim kątem w kierunku wschodnim oraz pod mniejszym kątem w kierunku zachodnim. Opróbowana ściana północna okazała się być wychodnią złoża. A więc budowa geologiczna stwarza możliwość migracji ku powierzchni gazowych węglowodorów czy siarkowodoru i odwrotnie — od powierzchni ku głębiej zalegającym partiom złoża migracji substancji płynnych: wody i rozpuszczanych przez nią w obrębie wychodni substancji mineralnych. Siarkowodór powstający w głębszych partiach złoża migrując ku powierzchni utleniał się w obszarze wychodni złoża. Utleniał się w kawernach powstających sukcesywnie przez wylugowywanie — rozpuszczanie gipsów z obszaru wychodni. Roztwór ten migrując grawitacyjnie w głąb dostarczał materiału siarczanowego głębszym partiom złoża dla ciągłego procesu redukcji. Autorzy cytowanego artykułu udowodnili, że dzięki temu i innym procesom wychodnia złoża wzbogacała się w „lekki” izotop siarki i „ciężki” izotop węgla, a głębsze partie złoża wzbogacały się w „ciężki” izotop siarki i „lekki” izotop węgla.

Szczegółowy przebieg tych procesów autor artykułu przedstawia na schematycznym przekroju przez złoże Piaseczno (fig. 1), wydzielając trzy diametralnie różniące się strefy:

S t r e f a A — strefa utleniania migrującego z głębszych partii siarkowodoru, a zarazem strefa wylugowywania z wychodni siarczanów. Jest to strefa zawodniona, woda tworzy tu szczelny korek w dużym stopniu utrudniający dostęp do niej węglowodorom gazowym, równoważąc swym ciśnieniem hydrostatycznym niewielkie ciśnienia gazowych bituminów, co

¹ Podstawę do interpretacji stworzyły badania geologiczne wykonane w 1973 r.

może hamować lub zgoła uniemożliwiać zaistnienie tu procesu redukcji siarczanów.

Strefa B — strefa redukcji siarczanów. Jest to najistotniejsza partia złoża, autoklaw, w którym zachodzą procesy złożotwórcze. Jest to strefa wytwarzania się siarkowodoru z redukcji siarczanów pod wpływem migrujących w nią węglowodorów gazowych, powolnego utleniania najcięższych frakcji siarki i powstawania wapieni metasomatycznych.

Strefa C — strefa graniczna między złożem siarki a utworami siarczanowymi, czyli gipsami. Strefa sukcesywnego rozpuszczania, której granica przesuwać się będzie stale ku głębszym partiom utworów siarczanowych.

Jest to obraz złoża statyczny. Jasne jest, że obraz złoża zmienia się w czasie (K. Pawłowska, 1965). W wypadku obniżenia się poziomu wody i odsłonięcia strefy A — zaczynają w niej występować procesy utleniania siarki na wychodniach, prowadzące do jej usunięcia i powstania wtórnych gipsów i wapieni kawernistych. Jest to tzw. faza czwarta według R. Krajewskiego (1962).

Strefa A oraz B i C przesuwiają się głębiej razem z poziomem wód. Procesy te, tzw. regresji złoża zaobserwowano na wychodniach złóż w Czar-kowy (R. Krajewski, 1935) i w Posądzy (A. Bolewski, 1935; T. Osmólski, 1972).

Wymienione strefy charakteryzują się następującymi komponentami rudy siarki: siarka wzbogacona w izotop „lekki” $\delta^{34}\text{S}\text{‰} = -1,4$; kawernisty wapień wypełniający próżnie między wielkimi kryształami gipsu o $\delta^{13}\text{C}\text{‰} = -20$ oraz wprowadzony z roztworami wodnymi węglan z nadległych utworów trzeciorzędowych morskich oraz węglan powstający przy udziale CO_2 atmosferycznego. Są to zasadnicze składniki strefy A. Niewątpliwie istnieje tu niewielka domieszka wapienia metasomatycznego „lekkiego”.

W skład strefy B wchodzi „lekkie” wapień metasomatyczne o $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ około -40‰ , tj. wartości mieszczące się w interwale $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ węglowodorów gazowych; siarka wzbogacona w izotop „ciężki” o wartościach $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dodatnich, rzędu $+13$.

Gipsy i ewentualnie anhydryty o $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ rzędu $+20$, są głównymi komponentami strefy C. Poddane są one procesom rozpuszczania oraz wstępnym procesom redukcji.

Na obecnym etapie badań wyżej podane poglądy na genezę oraz budowę geologiczną złoża Piaseczno — Machów, poparte badaniami geologicznymi i wynikami analiz stosunków izotopowych, wydają się być logicznie uzasadnione. Jednak w dalszych rozważaniach i planach prac nie można pominąć poglądów innych autorów wyrażających odmienne zdania, lecz równie logicznie uzasadnione.

Jednym z poważniejszych problemów jest wyrażony przez R. Krajewskiego pogląd (informacja ustna), że wzbogacenie wychodni złoża w izotopy „lekkie” siarki i „ciężkie” węgla, czy w ogóle zmiana stosunków izotopowych w partiach płycej zalegających mogą być spowodowane procesami wietrzenia złoża. Naturalnie, w interpretacji tego zjawiska należy brać pod uwagę również warunki termodynamiczne i fakt, że na wychodniach, czyli wyróżnionej wyżej strefie A, zachodzą procesy z niewielką przewagą egzotermicznych — utleniania, a w strefie B procesy z niewielką przewagą endotermicznych — redukcji. Być może, procesy utleniania

złoża potrafią uruchomić i usunąć ze złoża siarkę „ciężką”, nie do wytlumaczenia jest jednak — przy tak rozumianych procesach wzbogacania wychodni złoża w „lekką” siarkę — obecność „ciężkich” izotopów węgla w wapieniach na tejsze wychodni.

Innym problemem niezmiernie ważnym, właściwie koronnym jest rola wód. Dyskusja na temat ilości tlenu z wody — wchodzącego w reakcje z siarkowodorem powstałym w procesie redukcji gipsów — wydaje się dość trudna na obecnym etapie poznania tak niezmiernie skomplikowanego procesu zamiany gipsów na węglany wapnia i siarkę. Jedno tymczasem jest pewne, że proces ten odbywa się po przeprowadzeniu gipsów w roztwór.

Wiadomo, że do przeprowadzenia w roztwór wodny 1 dm^3 gipsu potrzeba 954 kg wody (ciężar właściwy gipsu 2,3 G/cm^3 , rozpuszczalność 0,241 g w 100 g wody, w temperaturze od 0° do 10°C). Jeśli przyjąć, że występujący w utworach mioceńskich gips zawiera 100% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a nie 85—95% (K. Akerman, 1964), gdyż występujące w nim wkładki ilaste i tak utrudniają procesy rozpuszczania, to na przeprowadzenie w roztwór wodny 1 m^3 gipsu potrzeba około 1000 ton wody (954 t). 1 kg gipsu zawiera 186 g siarki, a więc 1 m^3 gipsu zawiera 428 kg siarki. W procesie redukcji z 1 m^3 gipsu powstaje 455 kg H_2S , do utlenienia którego potrzeba 214 kg tlenu, aby otrzymać 428 kg siarki. Na otrzymanie 1 tony siarki potrzeba więc 500 kg tlenu. Gdy przyjmiemy, że całą ilość tlenu dostarczają wody powierzchniowe, należy wykonać proste przeliczenie. Ponieważ 1 tona wody o temperaturze 15°C zawiera około 10 g tlenu (C. R. Koks, 1965) — na otrzymanie 1 tony siarki potrzeba 50 000 ton wody. Na przykład na 100 000 000 ton złoża siarki potrzeba by było 5 000 000 000 000 ton = 5000 km^3 wody. Są to ilości duże. Istnieją obecnie ogromne trudności z przeliczeniem ilości wód jakie mogły infiltrować w złożo, tym bardziej że nie poznaliśmy wszystkich potencjalnych obszarów infiltracji wód, jak wychodnie utworów tortonu i głębokie rozmycia nadkładu ilastego tortonu i sarmatu, sięgające nieraz piasków podścielających gipsy.

Na obecnym etapie rozważań jedynym wyjściem, przynajmniej dla obszaru tarnobrzeskiego, jest porównanie otrzymanej wartości (5000 km^3) z rocznym przepływem ilości wody w Wiśle przez rejon tarnobrzeski, co w jakimś ogromnym przybliżeniu daje rząd wielkości wody w tym rejonie, tym bardziej, że stwierdzono wyraźny związek występowania koncentracji siarki z rzekami (T. Osmólski, 1973). Ilość wody przepływającej Wisłą na wysokości Puław (dane z lat 1921—1973 reprezentatywne dla Tarnobrzega, według K. Dębskiego, 1958) wynosi rocznie około 15 km^3 (14,5 km^3).

Biorąc pod uwagę wielokrotnie większe ilości wód spływające Wisłą we wczesnym czwartorzędzie wydaje się, że istniały również warunki wielokrotnie większej infiltracji wód w złożo. Przyjmując, że otwarcie dróg dla infiltracji wód w piaszczyste utwory baranowskie oraz wyparowanie przez płynące wody powierzchniowe wychodni gipsów nastąpiło kilkaset tysięcy lat temu, dla powstania złoża tarnobrzeskiego wystarczyłoby, aby kilka km^3 wody infiltrowało w złożo w czasie nie mniejszym niż kilkaset lat, co na rok daje mniej niż 1% wód przepływających Wisłą. Jak się wydaje, są to wartości możliwe do przyjęcia.

Być może, w procesie metasomatycznej zamiany siarczanów na węglany z siarką przy udziale bakterii istnieje na jakimś etapie zachodzących tu reakcji biofizyko-chemicznych wymiana tlenu pomiędzy wolnymi jonami $\text{CaO} + \text{SO}_3 + \text{bituminy} (\text{CH}_4) + \text{bakterie} + \text{H}_2\text{O}$, które oddają tlen dla utlenienia siarkowodoru. Jest to problem obecnie rozpatrywany przez autora. Są tu jeszcze inne problemy wymagające wyjaśnienia. Mianowicie, jednym z nich może okazać się fakt niestałej zawartości tlenu w wodzie, gdyż jest to wartość mogąca się zmieniać w czasie (sarmat — czwartorzęd) przy zmianie temperatury i ciśnienia.

Podkreślana przez J. Czerwińskiego (1968 *a, b*) oraz autora (T. Osmólski, 1973) decydująca rola wód powierzchniowych na tworzenie się złóż siarki pozostaje i tak dominująca, gdyż woda oprócz roli utleniacza siarkowodoru spełnia warunki medium rozpuszczającego siarczany. Wszystkie wspomniane wyżej reakcje redukcji siarczanów, powstawania wapieni, utleniania siarkowodoru dzieją się w środowisku wodnym i w warunkach całkowitego wprowadzenia siarczanów w roztwór.

W Instytucie Geologicznym (Pracownia Surowców Siarkowych) prowadzone będą prace, które w dużym stopniu pozwolą ustalić genezę omawianego tlenu, mianowicie proponuje się wykonanie (na specjalnych reprezentatywnych próbkach) badań stosunków izotopowych tlenu w siarczanach, będących materiałem wyjściowym do siarki i wapienia, i zbadanie czy istnieją jakiegokolwiek różnice w stosunkach izotopowych tlenu z wapieni zidentyfikowanych jako metasomatyczne i tlenu w siarczanach.

W przyszłych badaniach należałoby zwrócić uwagę na następujące fakty: Krystalizacyjna woda zachowana w siarczanach $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ odzwierciedlać będzie stosunki izotopowe tlenu charakterystyczne dla oceanu — morza tortońskiego (baden). Należałoby również wykonać badania stosunków izotopowych tlenu w węglanach pochodzenia osadowego, tzw. morskich węglanach, powstających w próżniach między kryształami gipsu.

Teoretycznie można by się spodziewać, że stosunki izotopowe tlenu ($\delta^{18}\text{O}$) w tych węglanach oraz w wodzie krystalizacyjnej w gipsie będą identyczne. Różnice między tą stałą wartością a wartością $\delta^{18}\text{O}$ (stosunków izotopowych tlenu) w węglanach metasomatycznych świadczyłyby o dopływie jakichś innych wód, z całą pewnością młodszych, z powierzchni.

Teoretyczne podstawy do tych badań opracowane zostały już od dawna. Według Dansgaard (J. Dowgiałło, 1970) średnia zawartość w przyrodzie izotopowych postaci wody, jakimi są H_2^{16}O , HD^{16}O , H_2^{18}O , mają się do siebie odpowiednio jak: 99768 : 320 : 2000. Różnice w składzie izotopowym wód nie są podawane w wartościach obiektywnych, lecz odnoszone są do wody wzorcowej. Przyjętym wzorcem zarówno dla tlenu, jak i wodoru jest średnia woda (średnia woda oceaniczna — Standard Mean Ocean Waters — SMOW).

Zawartość ciężkich izotopów tlenu w wodzie wyraża się jako δ w stosunku do SMOW. Symbol δ oznacza odchylenie w ‰ stosunków $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ badanej próbki od tychże stosunków w SMOW, np. +3 lub -3 oznacza, że próbka jest wzbogacona lub zubożona w izotop ciężki w stosunku do SMOW. $\delta^{18}\text{O}$ obliczamy ze wzoru:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \text{ próbki} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \text{ SMOW}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \text{ SMOW}} \times 1000\%$$

Jak wykazały badania (J. Dowgiałło, 1970), przyczyną różnicowania się składu izotopowego wody (frakcjonowanie izotopów) w różnych fazach cyklu hydrologicznego jest różnica w ciśnieniu pary wodnej w zależności od zawartości w niej poszczególnych izotopów tlenu i wodoru. Przy tej samej temperaturze ciśnienie to jest niższe dla cząsteczek wody zawierającej ciężkie izotopy tlenu i wodoru. (Tym się tłumaczy znany fakt, że wody słodkie — lądowe są stosunkowo ubogie w ciężkie izotopy w porównaniu z wodami morskimi — oceanicznymi).

Możemy przypuszczać, że te same prawa co obecnie rządziły rozdziałem izotopów tlenu w wodach morskich i lądowych tortonu i sarmatu. Opierając się na powyższym stwierdzeniu, możemy wszelkie różnice w kierunku wzbogacenia w lekkie izotopy tlenu — pomiędzy składem izotopowym wapieni metasomatycznych a składem izotopowym tlenu w wapieniach morskich (międzygipsowych) oraz tlenu w krystalicznej wodzie gipsowej — odnieść do wpływu wód powierzchniowych (lądowych — słodkich). Mianowicie, uważać to jako dowód istnienia dopływu wód powierzchniowych dostarczających tlenu koniecznego do utleniania siarkowodoru, włączającego się również, być może, w reakcje powstawania węglanu wapnia z siarczanu wapnia.

Przy interpretacji otrzymanych wyników należałoby zwrócić baczną uwagę na badania H. Craiga (1963), opracowującego wartości $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ w wapieniach morskich. Według tego autora większość starszych wapieni charakteryzuje się niższą wartością $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ od współczesnych, co spowodowane jest wymianą (jonową?) z infiltrującymi wodami słodkimi, zubożonymi w ^{18}O w stosunku do morskiego środowiska sedimentacji wapieni.

Są to problemy, które będą rozwiązywane w IG przy współpracy zakładów fizyki jądrowej w Polsce i zagranicą (Związek Radziecki, Czechosłowacja).

Zakład Złóż Soli i Surowców Chemicznych
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 19 marca 1974 r.

PIŚMIENNICTWO

- AKERMAN K. (1964) — Gips i anhydryt. PWN. Warszawa.
- BOLEWSKI A. (1935) — O złożu siarki w Posądy. Spraw. Państw. Inst. Geol., 8, p. 205—305, nr 3. Warszawa.
- CRAIG H. (1963) — The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. Nuclear Geol. on Geothermal Areas, p. 17—53. Spoleto.
- CZERMIŃSKI J. (1968a) — Epigenetic processes within Tortonian Sulphur — bearing Series. Inter. Geol. Congr. Report of the Twenty — Third Session. Czechoslovakia Preceedings of Section 8, p. 121—127. Genesis and Classification of Sedimentary Rocks. Academie Prague.
- CZERMIŃSKI J. (1968b) — Redukcyjne środowisko i zawodnienie złóż siarki niezbędnym warunkiem ich istnienia. Kwart. geol., 12, p. 935—940, nr 4. Warszawa.

- CZERMIŃSKI J., OSMÓLSKI T. (1974) — Stosunki izotopowe siarki i węgla w rudzie siarki i utworach jej towarzyszących a geneza złóż siarki w Polsce. *Kwart. geol.*, **18**, p. 334—354, nr 2. Warszawa.
- DĘBSKI K. (1958) — *Prace i studia Komitetu Gospodarki Wodnej* (cz. II). Kom. Gosp. Wodn. PAN, 2. Warszawa.
- DOWGIAŁŁO J. (1970) — Zastosowanie badań izotopów trwałych w hydrogeologii. *Postępy nauk geologicznych*, nr 1, p. 35—69. Warszawa.
- FEELY H. W., KULP L. G. (1957) — Origin of Gulf Coast Salt — dome sulfur deposits. *Bull. Am. As. Petr. Geol.*, **41**, No 8, p. 1802—1853. Tulsa.
- HAŁAS S. (1973) — Współzależność między składem izotopowym siarki i węgla w złożach siarki rodzimej. *Prz. geol.*, **21**, p. 277—279, nr 5. Warszawa.
- HARRISON A. G., THODE H. G. (1958) — Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Trans. Faraday Soc.*, **54**, p. 84—92.
- KRAJEWSKI R. (1935) — Złoże siarki w Czarkowach. *Spraw. Państw. Inst. Geol.*, **3**, p. 1—35, nr 2. Warszawa.
- KRAJEWSKI R. (1962) — O budowie i powstaniu złoża siarki w Piasecznie. *Wszechświat*, z. 4, p. 85—91. Kraków.
- OSMÓLSKI T. (1972) — Wpływ budowy geologicznej brzeżnych partii niecki działowskiej na rozwój procesu metasomatozy gipsów mioceńskich. *Biul. Inst. Geol.*, **260**, p. 65—138. Warszawa.
- OSMÓLSKI T. (1973) — Problemy genezy i wieku koncentracji siarki. *Kwart. geol.*, **17**, p. 310—325, nr 2. Warszawa.
- PAWŁOWSKA K. (1965) — Mioceńskie złoża siarki. *Przew. XXXVIII Zjazdu Pol. Tow. Geol.*, p. 136—139. Warszawa.
- PAWŁOWSKI S. (1965) — Zarys budowy geologicznej okolic Chmielnika-Tarnobrzega. *Przew. XXXVIII Zjazdu Pol. Tow. Geol.*, p. 8—20. Warszawa.
- PAWŁOWSKI S., PAWŁOWSKA K., KUBICA B. (1965) — Kopalnia siarki w Piasecznie. *Przew. XXXVIII Zjazdu Pol. Tow. Geol.*, p. 140—152. Warszawa.
- ВИНОГРАДОВ А. П., ГРИНЕНКО В. А., УСТИНОВ Л. В. (1961) — Происхождение прикарпатских серных месторождений по изотопному составу $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ и $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. *Геохимия*, № 10, стр. 826—827. Москва.
- КОКС Ч. Р. (1965) — Контроль за процессами обработки воды. Женева.

Тадеуш ОСМУЛЬСКИ

ПРОБЛЕМЫ ИЗОТОПНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПОЛЬСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕРЫ

Резюме

В последние годы перед геологией встала проблема модернизации методов изучения генезиса месторождений серы. Таким методом явилось, введенное американскими и советскими геологами, изучение изотопного состава серы в серной руде и сульфатах и углерода в сопутствующих месторождениям карбонатах. В Польше такие исследования проводятся уже несколько лет группой физиков из Университета им. Кюри Складовской в Люблине. В эту работу включились геологи Геологического института (Я. Черминьски, Т. Осмульски, 1974). Одной из наиболее интересных проблем явилась проблема распада изотопов серы и углерода в месторождении Пяечно.

Автор выделяет в этом месторождении три зоны с различным изотопным составом сероносных отложений (фиг. 1). Здесь в достаточной мере выяснены процессы образования сероносных отложений, проходящие вблизи выходов иначе, чем в глубже залегающих частях месторождения. Очень важной проблемой является выяснение роли вод в процессе образования месторождения серы. С этой целью автор предлагает проводить комплексное изучение $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ в специально отобранных образцах, давая краткое описание теоретических основ метода. На основе проведенных теоретических подсчетов, принимая, что время открытия путей миграции вод в зоне месторождения составляет несколько сотен тысяч лет, а также принимая для подсчета современное количество свободного кислорода в 1 м^3 воды из Вислы, автор старается доказать, что для окисления сероводорода, образующегося в результате редукции гипсов, необходимо меньше 1% количества вод, протекающих за год в русле Вислы в районе Тарнобжега. То есть на исследуемой территории в прошлом имелись потенциальные запасы кислорода, приводящие к окислению всего образовавшегося сероводорода и образованию серы.

Tadeusz OSMÓLSKI

PROBLEMS OF ISOTOPE STUDIES OF THE POLISH SULPHUR DEPOSITS

Summary

In the recent years the necessity arose to introduce modern techniques into the studies of the sulphur deposits origin. American and Soviet studies of the isotopic composition of sulphur in sulphur and sulphates and of carbon in carbonates accompanying the sulphur deposits proved extremely helpful. In Poland such studies have been carried out since several years ago by a team of physicists of the Maria Curie-Skłodowska University at Lublin, and recently in co-operation with the geologists of the Geological Institute (J. Czermiński, T. Osmólski, 1974). One of the interesting problems proved to be the distribution of sulphur and carbon isotopes in the Piaseczno deposit.

Three zones differing in isotopic composition of the sulphur-bearing sediments (Fig. 1) have been distinguished by the present author in the Piaseczno deposit.

The processes responsible for the formation of sulphur-bearing deposits different in near-surface zones from those in deeper part of the deposit have been clarified to a considerable extent. To study one of the fundamental problems, i.e. the role of water in the formation of sulphur deposits comprehensive examinations of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ in specially selected samples are suggested by the present author. A brief theoretical discussion of the method is also given. Theoretical calculations based on the amount of free oxygen occurring now in 1 cu m of the Vistula river water and on the assumption that water had migrated into the deposit for several hundred thousand years indicate that less than 1 per cent of the present annual flow of the Vistula river in the Tarnobrzeg area is needed to oxidize the hydrogen sulphide produced due to the reduction of gypsum. Consequently, in the past the oxygen available was sufficient to oxidize the total originating hydrogen sulphide to sulphur.