

Jan CZERMIŃSKI, Tadeusz OSMÓLSKI

Stosunki izotopowe siarki i węgla w rudzie siarki i utworach jej towarzyszących a geneza złóż siarki w Polsce

WSTĘP

Badania składu izotopowego $\delta^{34}\text{S}\%$ oraz $\delta^{13}\text{C}\%$ w polskich złożach siarki, występujących w północnej strefie brzeżnej przedkarpacciego basenu mioceńskiego, znajdują się w stadium początkowym.

Niewielkie prace na ten temat opublikowali dotychczas: J. Złotowski, A. Stroka (1960) oraz K. Zboiński (1966). Badania składu izotopowego siarki prowadzi intensywnie zespół fizyków w Zakładzie Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie pod kierunkiem prof dra W. Żuka. Zespół ten opublikował ostatnio kilka prac: W. Żuk, J. Szaran, S. Hałas, J. Lis (1973); W. Żuk, S. Hałas, J. Lis, J. Szaran (1973); S. Hałas, J. Lis (1973) i W. Żuk (1973). Opracowania te są niezmiernie cennym wkładem fizyków w badania genezy złóż siarki, potwierdzającym postawioną już w drugiej połowie XIX w. przez geologów polskich, aktualną do dziś, tezę o epigenetycznym ich pochodzeniu.

Obecnie zagadnieniami budowy geologicznej i genezy złóż siarki zajmują się: S. Pawłowski (1963), R. Krajewski (1935, 1962), K. Pawłowska (1962), J. Czermiński (1960, 1968), M. Nieć (1970) oraz T. Osmólski (1963, 1972).

Badania geologiczne wykazały, że siarka powstała z tortońskich (baden) osadów gipsowych w wyniku późniejszych procesów geologicznych, przy udziale bituminów i bakterii, w środowisku wód migrujących z powierzchni. Dzięki pracom geologicznym rozpoznane zostały również warunki geologiczne (tektoniczne) konieczne do wytworzenia skomplikowanych procesów biogeochemicznych i fizykochemicznych, w których wyniku tworzą się jej złożowe koncentracje.

W latach pięćdziesiątych rozpoczęto badania izotopowe stosunku ^{32}S do ^{34}S w siarce rodzimej i ^{12}C do ^{13}C w węglanowych składnikach rudy siarkowej oraz w skałach węglanowych towarzyszących rudzie siarki. Wartości te poznano dla wielu tego typu utworów. Okazały się one być stałymi wartościami dla określonych typów genetycznych utworów węglanowych, siarki rodzimej i siarczanów. Stwierdzono istnienie pewnych stałych zmian

stosunków izotopów w utworach powstających z gipsów w procesie metasomatycznej ich zamiany, a więc w siarce i wapieniach, w porównaniu ze stosunkami izotopów w utworach wyjściowych — gipsach czy wapieniach innej genezy. Okazało się, że głównym procesem prowadzącym do frakcjonowania izotopów siarki jest proces redukcji siarczanów, a w dalszych etapach zmian zachodzących w rudzie siarkowej czynnikiem frakcjonującym jest rozpuszczanie siarki rodzimej przez krążące wody.

Dzięki pracom A. G. Harrisona, H. G. Thode (1958), H. G. Thode, J. Monstera, H. B. Dunforda (1961), A. P. Winogradowa, W. A. Grinienki, J. W. Ustinowa (1961), H. W. Feely, L. G. Kulpa (1957) oraz innych, szczególnie badaczy radzieckich (M. W. Iwanow, 1964 i in.) i japońskich (A. Sasaki, 1972), poznano szczegółowiej te procesy. Najważniejsze dla naszych rozważań jest prawo rządzące dezintegracją izotopów siarki, a mianowicie, że w procesie redukcji siarczanów pękanie wiązań ^{32}S — O zachodzi łatwiej niż ^{34}S — O. W wyniku tego wśród produktów redukcji najpierw przeważa izotop lekki, a w pozostałym roztworze jonów siarczanowych lub w nierozpuszczalnej części siarczanów dochodzi do wzbogacenia w izotop ciężki. Podstawowego kryterium genezy rudy siarkowej należy doszukiwać się w prześledzeniu efektu rozdzielenia izotopów ^{34}S i ^{32}S , zachodzącego pomiędzy dwiema postaciami (fazami) występowania siarki — siarką w siarczanach (gipsach-anhydrytach), siarką rodzimą oraz w składzie izotopowym towarzyszących siarce węglanów (współkomponenty).

Instytut Geologiczny do swych prac nad genezą złóż siarki włączył obecnie również badania izotopowe, nawiązując ścisłą współpracę z Zakładem Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie. W Zakładzie tym, dzięki uprzejmości jego kierownika prof. dra Włodzimierza Żuka, w 1973 r. wykonano dla Instytutu Geologicznego badania $\delta^{34}\text{S}\%$ z 153 próbek siarki rodzimej i siarczanów oraz badania $\delta^{13}\text{C}\%$ z 20 próbek węglanowych składników rudy siarkowej i innych węglanowych utworów występujących w złożach siarki. Za przeprowadzenie tych badań autorzy składają podziękowania.

Pomiary składu izotopowego wykonano na spektrometrze mas Mi-1305 metodą dwukolektorową. Błąd oznaczeń wynosi $\pm 0,5\%$. Odchylenie składu izotopowego w próbach siarki i siarczanów od wzorca obliczano według wzoru:

$$\delta^{34}\text{S}\% = \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}/\text{próbka} - {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}/\text{wzorzec}}{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}/\text{wzorzec}} \times 1000\%$$

Wzorcem siarki jest tzw. „siarka meteorytowa” związana w siarczku żelaza — troilicie (FeS_2) — dla którego $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,22$. Metodyka wykonywania badań została naświetlona w pracy W. Żuka, J. Szaran, S. Hałasa i J. Lisa (1973). $\delta^{13}\text{C}\%$ dla węgla wg wzoru $\delta^{13}\text{C}\%$ została obliczona następująco:

$$\delta^{13}\text{C}\% = \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}/\text{próbki} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}/\text{wzorca}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}/\text{wzorca}} \times 1000\%$$

Za wzorzec przyjęto powszechnie stosowany, tzw. PDP (*Belemnite* *americana* z formacji Peedee), dla którego $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1123,72 \cdot 10^{-5}$.

METODY OPRÓBOWANIA

Myślą przewodnią przy pobieraniu próbek siarki było uzyskanie materiału, który w sposób reprezentatywny pozwoliłby określić szereg istotnych zjawisk w złożu. Próbki do badań pobierano więc z uwzględnieniem następujących zagadnień:

a — stopnia wykrystalizowania siarki: siarka pylasta, woskowa, krystaliczna, notując przy tym barwę (jasnożółta i miodową);

b — miejsca występowania siarki wśród różnych typów skał otaczających: gipsów, wapieni, piaskowców; szczególną uwagę zwrócono tu także na kontakty ze skałami otaczającymi oraz na próbki, w których dostrzeżono wzajemne przerastanie się siarki pylastej i krystalicznej.

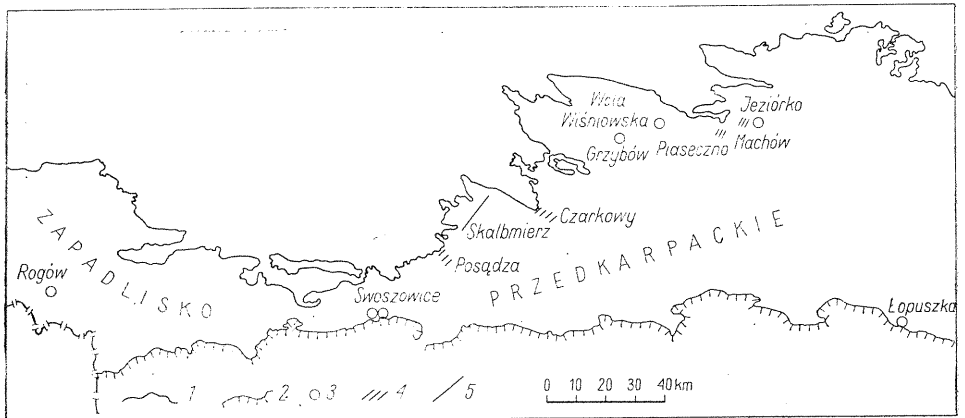


Fig. 1. Mapa lokalizacji miejsc pobrania próbek do badań $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ w siarce i siarczanych oraz $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ w węglanach

Situation map of sampling sites to research $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ in sulphur and sulphates and $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ in carbonates

1 — północna granica zasięgu miocenu; 2 — granica nasunięcia karpackiego; 3 — miejsca pobrania pojedynczych próbek; 4 — obszary opróbowane szczegółowo; 5 — próbki pobrane z otworów wiertniczych w profilu ciągłym

1 — northern boundary of the Miocene; 2 — boundary of the Carpathian overthrust; 3 — single sampling sites; 4 — areas of detailed sampling; 5 — samples taken in boreholes along a continuous profile

W związku z powyższym próbki siarki pobrano z następujących punktów:

1. Z kopalni Piaseczno (1972 r.) wzdłuż ściany północnej, aby uzyskać pełny profil podłużny na długości około 1 km (30 próbek) oraz wzdłuż ściany wschodniej — na odcinku około 500 m — z obecnie odstoniętej partii przyspągowej (6 próbek); ściana wschodnia stanowi ostatni front eksploatacji w Piasecznie. W latach 1968—1971 próbki pobierano z aktualnego przodka z różnych miejsc kopalni, co daje przestrzenny obraz złoża.

2. Z kopalni siarki w Machowie.

3. Z wytopu podziemnego kopalni Jeziórko i Grzybów.

4. Z siarki krystalicznej występującej w śladowej postaci wśród soli permskich w Kłodawie (próbkę uzyskaliśmy od doc. dra Z. Wernera).

Przy pobieraniu próbek z siarczanów głównym założeniem było uzyskanie materiałów ze wszystkich odmian gipsów: grubokrystalicznego,

drobnokrystalicznego — trzewiowca — oraz kryptokrystalicznego o różnej teksturze. W związku z tym próbki pobrano:

a — z gipsów miocenских na kontakcie z innymi utworami w złożach siarki — wapieniem i siarką;

b — z barytu krystalicznego i celestynu grubokrystalicznego oraz celestynu drobnokrystalicznego, występującego w porowatej skale celestynonośnej w Piasecznie, Machowie i innych miejscach;

c — z gipsów miocenских niecki działoszyckiej (z otworów wiertniczych rozmieszczonych wzdłuż profilu długości około 40 km) oraz półszlachetną odmianę gipsu — alabaster (3 próbki);

d — z anhydrytów cechsztyńskich i dewońskich oraz alabastrów jurajskich.

Głównym zadaniem przy pobieraniu próbek węglanów było uzyskanie:

1. Wapieni o różnych cechach makroskopowych — zwięźłość, porowatość, zailenie.

2. Wapieni o różnej teksturze, jak np. wapień z zachowanymi pseudomorfozami po gipsie, wapień wykształcony w postaci brekcji oraz wapień wypełniający próżnie pomiędzy kryształami gipsu, który to wapień jest niewątpliwie osadem morskim.

3. Wapieni na kontakcie z innymi skałami, jak siarka czy gips.

4. Wapieni porowatych — gipsowych (posiarkowych).

5. Kalcytu krystalicznego (miodowego).

Wszystkie próbki węglanów pochodzą z kopalni siarki i z tych samych otworów wiertniczych, z których pobrano siarczany. Łącznie pobrano 173 próbki, w tym 70 z siarczanów, 20 z węglanów, 83 z siarki. Wykonano szczegółową dokumentację każdej próbki, oznaczono miejsce jej pobrania na mapach i planach kopalnianych oraz na profilach odsłoneń. Wykonano zdjęcia fotograficzne niektórych odsłoneń oraz próbek. Dla identyfikacji niektórych siarczanów, jak baryty i alabastry, wykonano badania chemiczne i rentgenograficzne, dla rud siarki — badania chemiczne i petrograficzne. Dla niektórych opróbowanych obszarów przeprowadzono szczegółowe badania mające na celu rozpoznanie budowy geologicznej.

PRÓBK I INDIKATORY (WSKAŹNIKOWE)

Licząc się z występowaniem, być może, regionalnych różnic komponentów basenu sedymentacyjnego ($\delta^{34}\text{S}\%$ w gipsach), a także możliwych regionalnych różnic wartości $\delta^{13}\text{C}\%$ bituminów (metan, ropa naftowa), jak wreszcie w celu uzyskania możliwości sprawdzenia wyników badań izotopowych, do badań włączono kilka próbek tzw. indykatorów. Były to takie próbki, których skład chemiczny i mineralny, ich struktura i tekstura, a zwłaszcza pozycja geologiczna pozwalają jednoznacznie określić genezę reprezentowanych przez nie utworów:

Próbka nr $\frac{12}{128}$ — przykład wapienia pogipsowego — reprezentuje wapień porowaty, beziarkowy, leżący na kontakcie z gipsami, powstały z zamiany gipsów na węglany epigenetyczne.

Próbka nr 16 — przykład wapienia osadowego — to wapień sedymentujący pomiędzy dużymi kryształami gipsu, który pozostał po wyługowaniu w warunkach krasowych gipsów wielokrystalicznych. Jest to wapień

porowaty, z dużymi kawernami, zachowującymi kształt i resztki kryształów gipsu. Występował w Piasecznie w pobliżu szczeliny krasowej przecinającej cienki pokład gipsu.

Próbki nr 11 i 13 — przykład wapieni osadowych pochodzenia morskiego. Wypełniają one luki pomiędzy dużymi kryształami gipsu na obszarach, gdzie nie stwierdzono istnienia procesu redukcji gipsów (środkowe partie niecki działoszyckiej).

6

Próbka nr $\frac{24}{137}$ — przykład skały podlegającej epigenetycznym prze-

mianom — zawiera współwystępujące razem: siarkę, wapien i resztki nie zredukowanego gipsu.

Próbki takie, na tle poznanej w miejscu ich pobrania budowy geologicznej, uznano jako wskaźniki stopnia zaawansowania procesów redukcji względnie wskaźniki istnienia procesów krasowych w gipsie. Autorzy sądzą, że jeżeli wyniki badań stosunków $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ i $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ poszczególnych komponentów takiej próbki znajdują się w zbiorze (grupie wyników) próbek „podejrzewanych” o wspólną genezę z próbkami wskaźnikowymi, ułatwia to interpretację wszystkich wyników i sugeruje genezę całego zbioru.

Autorzy sądzą też, że wprowadzenie do pewnych grup badanych utworów próbek indykatorów oraz rozpatrywanie genezy całej grupy utworów w ścisłym powiązaniu z budową geologiczną obszaru opróbowanego jest jedną z najpewniejszych metod uniknięcia błędów przy interpretacji danych otrzymanych z badań stosunków izotopowych.

INTERPRETACJA WYNIKÓW SKŁADU IZOTOPOWEGO SIARCZANÓW, SIARKI I WĘGLANÓW

SIARCZANY

Próbki siarczanów wapnia (gipsy, alabastry) pobrano z północnej strefy brzeżnej zapadliska przedkarpackiego, gdzie istnieją bądź to wychodnie facji siarczanowej tortonu (badenu), bądź też prowadzone już były intensywne prace wiertnicze dostarczające materiału do badań. Próbki pobrano zarówno z obszarów występowania siarki (Piaseczno, rejon Czar-kowy, Posądz), jak i z obszarów, na których nie stwierdzono siarki, np. rejon Skalbmierza (niecka działoszycka) czy z Łopuszki. Choć są to obszary odległe od siebie (Swoszowice od Piaseczna ponad 150 km), w składzie izotopowym siarki w siarczanych nie stwierdza się różnicowania regionalnego. Wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla wszystkich próbek tworzą na wykresach (fig. 5, 6, 8) jedną zwartą grupę. Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla gipsów miocেনских tej strefy wynosi +21,1.

Jak podają W. T. Holser i I. R. Kaplan (1966), morskie siarczany trzeciorzędowe mają $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ o wartości różniące się $\pm 2\text{‰}$ od $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ współczesnych siarczanowych osadów morskich; dla ostatnich wartość ta wynosi +20‰.

Otrzymane przez nas wyniki są więc całkowicie zbieżne z cytowanymi wyżej i tym samym traktujemy je jako wiarygodne. Stwierdzono jedynie niewielkie różnice pomiędzy wartością $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla gipsów grubo-wielko-kryształicznych ($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ +21,6) i kryptokryształicznych ($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ +20,9 —

fig. 6), które są dość trudne do wytłumaczenia. Być może, są one wynikiem niewielkich zmian stosunków izotopowych siarki w roztworze zawartym w morzu miocenijskim, jakie zachodziły podczas osadzania się gipsów. Można przypuszczać, że stosunki izotopowe siarki występującej w roztworze w morzu miocenijskim podlegały ewolucji i że wskutek chwilowego, bardzo słabego związku z morzem otwartym, doszło do ukształtowania się specyficznych stosunków, odmiennych od tych, jakie istniały w ówczesnym oceanie światowym.



Fig. 2. Mapa lokalizacji miejsc pobrania próbek anhydrytów cechsztyńskich i dewońskich, alabastru jurajskiego oraz siarki z soli kamiennej cechsztynu do badań $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$

Situation map of sampling the Zechstein and Devonian anhydrites, the Jurassic alabaster and sulphur of the Zechstein rock salt to research $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$

1 — obszar zapadliska przedkarpackiego; D — dewon; cechsztyń: Ps — siarka, anhydryt, P — anhydryt; K — kimeryd (jura)

1 — area of the Carpathian foredeep; D — Devonian; Zechstein; Ps — sulphur, anhydrite; P — anhydrite; K — Kimmeridgian (Jurassic)

Jak wiadomo, gipsy wielokryształiczne na badanym obszarze stanowią zawsze spągową, a kryptokryształiczne górną część utworów gipsowych. Te dwa momenty w rozwoju zbiornika miocenijskiego mogły charakteryzować się daleko posuniętą jego izolacją od morza otwartego.

Stwierdzono też (niestety jedynie na dwóch posiadanych próbkach), że alabastry ze Swoszowic i Łopuszki w porównaniu z gipsami są dość wyraźnie wzbogacone w izotop ciężki siarki (wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ — +25,4

i +23,6). Fakt ten wymaga dodatkowych badań, świadczy jednak o specyficznych warunkach geochemicznych, w jakich powstały alabastry. Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla alabastrów wynosi aż +24,5.

Najbardziej wzbogacone w ciężki izotop siarki okazały się celestyny ($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ +45,0) i baryt (+59,3). Wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla barytu należałoby potwierdzić dalszymi badaniami, jest ona bowiem zadziwiająco wysoka. Dla porównania podajemy (A. Sasaki, 1972), że wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla barytu z wód Oceanu Spokojnego wynosi +20,4, a dla barytu ze złoża gipsu w Wanibuchi (Japonia) +21,1, czyli, że mieści się w pobliżu tych wartości, jakie są charakterystyczne dla siarki we współczesnych i miocenkich siarczanach wapnia.

Na fig. 5, 6 przedstawiono dla porównania również wyniki badań stonków izotopowych siarki w siarczanach dewońskich i permskich (cechsztyn) oraz jurajskich (kimeryd), które autorzy przekazali do badań izotopowych, chcąc w ten sposób włączyć do literatury materiał dotyczący siarczanów z różnowiekowych osadów Polski. Lokalizację miejsc pobrania próbek podano na fig. 2. Próbkę dewonu pobrano z głębokich otworów wiertniczych na Lubelszczyźnie. Próbka 154 pochodzi z głębokości ponad 4300 m, a próbka 155 z głębokości ponad 2000 m.

Cechszyńskie próbki pobrano z kopalni Kłodawa oraz z otworów wiertniczych z głębokości rzędu 600—800 m. Próbkę alabastru kimerydzkiego (jura) pobrano z głębokości 1200 m (próbka 153).

Wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla dewońskich anhydrytów wynoszą +15,8 (próbka 155) oraz +20,9 (próbka 154), dla anhydrytów cechsztyńskich wahają się od +10,4 do +12,6 (średnia wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ wynosi +11,4. Dla próbki alabastru z jury (kimeryd) $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ wynosi +14,8.

Wyniki badań wykonywanych przez nas dla próbek z osadów starszych od miocenu są zgodne z wynikami badań z NRF czy Stanów Zjednoczonych. Według W. T. Holsera i I. R. Kaplana (1966) próbki siarczanów permskich z NRF i USA wykazują wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ w zakresie od +9,0 do +11,0, niezależnie od charakteru mineralogicznego lub innych czynników. Próbki siarczanów mezozoicznych wykazują pośrednie wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ pomiędzy siarczanami permskimi a trzeciorzędowymi.

Porównując wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ otrzymane dla anhydrytów dewońskich z rejonu Lublina i Terebinia (odpowiednio +15,8 i +20,9) widać, że są one analogiczne do wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ anhydrytów dewońskich Ameryki Północnej (W. T. Holser, I. R. Kaplan, 1966).

Rezultaty naszych badań potwierdzają w większości wyniki otrzymane przez innych badaczy i świadczą, że izotopowy skład oceanicznych siarczanów zmienia się w czasie w skali ogólnoswiatowej. Zmienność ta, wyrażająca się nawrotami do stanu notowanego w poprzednich okresach geologicznych, musi więc być powodowana ogólnoswiatowym zasięgiem przemian składu izotopów i jest wyrazem złożoności wpływów na zawartość siarki w roztworach wód oceanicznych. Sprawa ta znajdzie naświetlenie w osobnym opracowaniu jednego ze współautorów.

SIARKA

Skład izotopowy badanych próbek zilustrowano na fig. 3—6. Na fig. 4 przedstawiono wyniki badań składu izotopowego ($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$) siarki rodzimej. Analizy usytuowano w ten sposób, że najniżej znajdują się próbki z Ma-

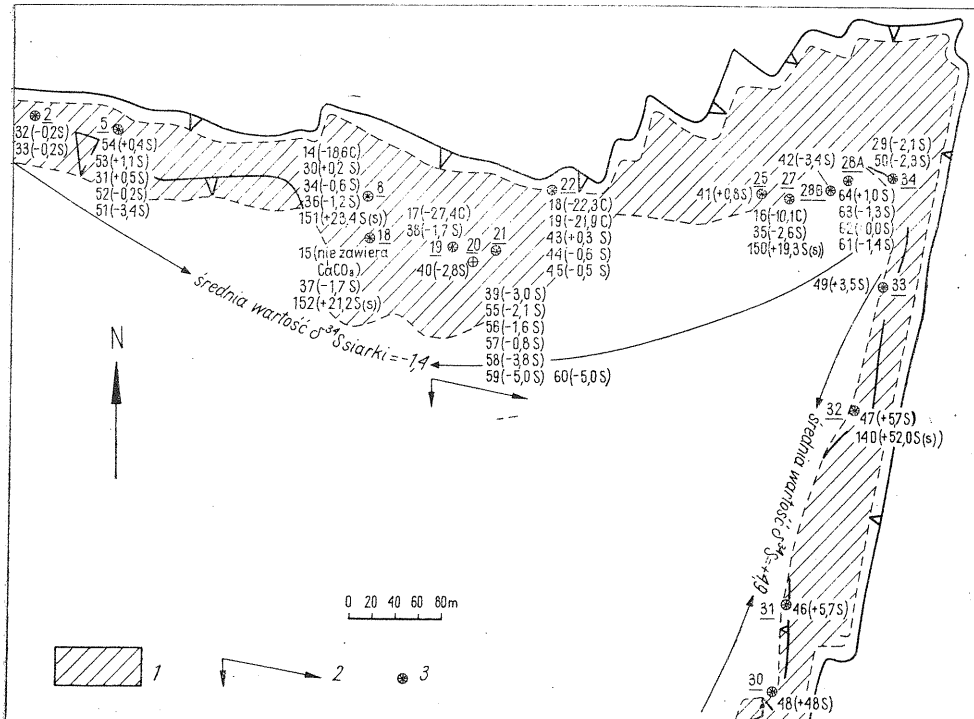


Fig. 3. Plan opróbowania ostatniego odsłonięcia utworów siarkonośnych w nieczynnej kopalni w Piasecznie

Sampling plan at the last exposure of sulphur-bearing formations in the abandoned opencast at Piaseczno

1 — utwory siarkonośne; 2 — kierunek upadów utworów siarkonośnych; 3 — miejsca, z których pobrano próbki; cyfra przed nawiasem oznacza numer próbki, w nawiasach podano wartości: S = $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ w siarce, S (s) = $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ w siarczanach, C = $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ w węglanach

1 — sulphur-bearing formations; 2 — direction of dips of sulphur-bearing formations; 3 — sampling sites; figure before the paranthesis means the number of sample; in the parantheses are given values as follows: S = $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ in sulphur, S (s) = $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ in sulphates, C = $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ in carbonates

chowa, potem z Piaseczna, następnie próbki z Czarkowy i niecki działoszyckiej, ze Swozowic i Górnego Śląska, a więc od wschodu ku zachodowi. Rozmieszczone w ten sposób próbki reprezentują w pewnym stopniu utwory siarkonośne północnej strefy brzeżnej miocenu przedkarpackiego na odcinku 250 km (fig. 1) Na fig. 4 przy numerach próbek symbolami oznaczono trzy wyróżnione odmiany siarki rodzimej: siarkę pylastą — kryptokrystaliczną, siarkę woskową — twardą o połysku i przełamie woskowym, oraz siarkę makrokrystaliczną. Odmiany te w naszym opracowaniu nazywane będą: pylasta, woskowa i krystaliczna. Pobieranie próbek w takim układzie miało na celu m.in. wyjaśnienie, czy stopień wykryształizowania ma związek ze zróżnicowaniem izotopowym. Ze względu na stosunki izotopowe wydzielamy trzy odrębne grupy (fig. 3, 4):

1. Siarkę pylastą z północnej ściany kopalni, silnie wzbogaconą w izotop lekki. Wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ waha się tu od $-5,0$ do $+0,4$ (na fig. 6, grupa 2).

2. Siarkę woskową i pylastą ze wschodniej ściany kopalni Piaseczno (w tym próbka 75 — siarka pylasta z Machowa). Wartość $\delta^{34}\text{S}\%$ waha się w granicach od +3,3 do +5,7 (na fig. 6, grupa 3). Należałoby tu zaznaczyć, że w grupie tej najbardziej wzbogaconą w izotop lekki jest próbka siarki z konkretacji siarkowych występujących w warstwach baranowskich (p. 21).

3. Grupę wyraźnie wzbogaconą w izotop ciężki siarki, którą reprezentują próbki siarki krystalicznej z Machowa (najcięższa siarka), z wychodni złoża Czajków-Wola Wiśniowska (siarka pylasta, próbka 87), próbki z wychodni złoża w Czarkowy (próbka 88), z wierceń w Senisławicach, Kocinie (rejon Czarkowy) oraz wierceń w Swoszowicach (krakowskie), Rogowie (Górny Śląsk), a także próbka siarki nierafinowanej z kopalni Jeziórko (próbka 65). Dla tej grupy próbek wartość $\delta^{34}\text{S}\%$ waha się od +8,3 (próbka 5) do +17,0 (fig. 6, grupa 4).

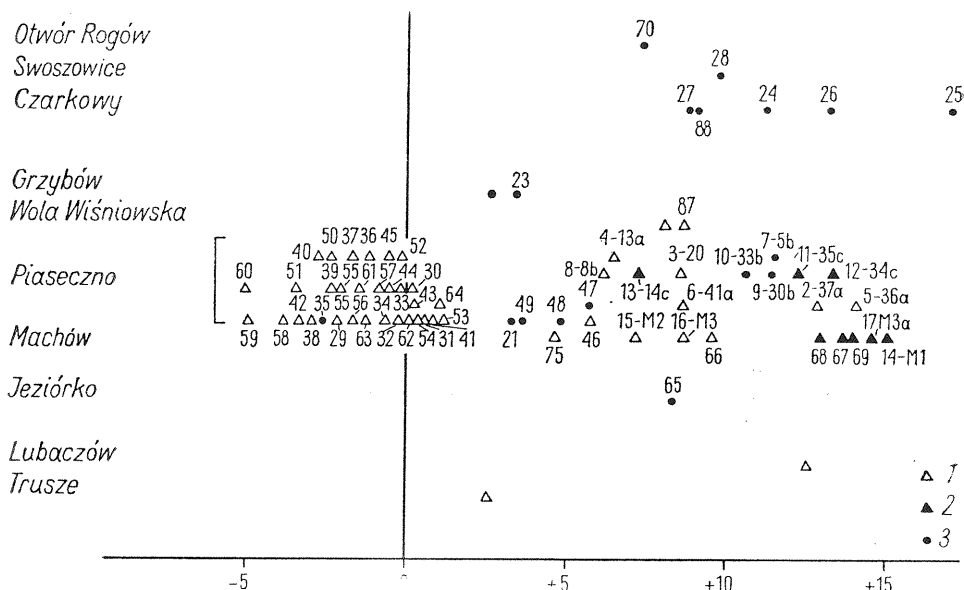


Fig. 4. Wykres ilustrujący skład izotopowy siarki w odniesieniu do wzorca meteorytowego ($\delta^{34}\text{S}\%$) dla siarki rodzimej ze złóż polskich w zapadlisku przedkarpackim

Diagram illustrating isotope composition of sulphur in relation to meteorite pattern ($\delta^{34}\text{S}\%$) for native sulphur from Polish deposits, within the Carpathian foredeep

Wartość $\delta^{34}\text{S}\%$ odczytana na osi wartości $\delta^{34}\text{S}\%$ dla: 1 — siarki pylastej, 2 — siarki krystalicznej, 3 — siarki woskowej

U w a g a: dla porównania wykonano badania dla pojedynczej próbki siarki z Kłodawy ($\delta^{34}\text{S}\%$ = -24,5). W dolnej części wykresu ilustrującego $\delta^{34}\text{S}\%$ dla siarki rodzimej usytuowano wyniki analiz w ten sposób, że od dołu ku górze próbki reprezentują obszar tarnobrzezki, poprzez nieckę działoszycką, rejon krakowski i Śląsk, czyli obszar zapadliska przedkarpackiego od wschodu ku zachodowi

Value of $\delta^{34}\text{S}\%$ read on the value axis $\delta^{34}\text{S}\%$ for: 1 — dust sulphur, 2 — crystalline sulphur, and 3 — waxy sulphur

N o t e: For comparative purposes examinations have been made for a single sulphur sample from Kłodawa ($\delta^{34}\text{S}\%$ = -24,5). In the lower part of the diagram illustrating $\delta^{34}\text{S}\%$ for native sulphur, the results of the analysis are arranged so that going from bottom to top the samples represent the Tarnobrzeg area, the Działoszyce trough, the Cracow region and the Silesian area, i.e. the Carpathian foredeep from east to west

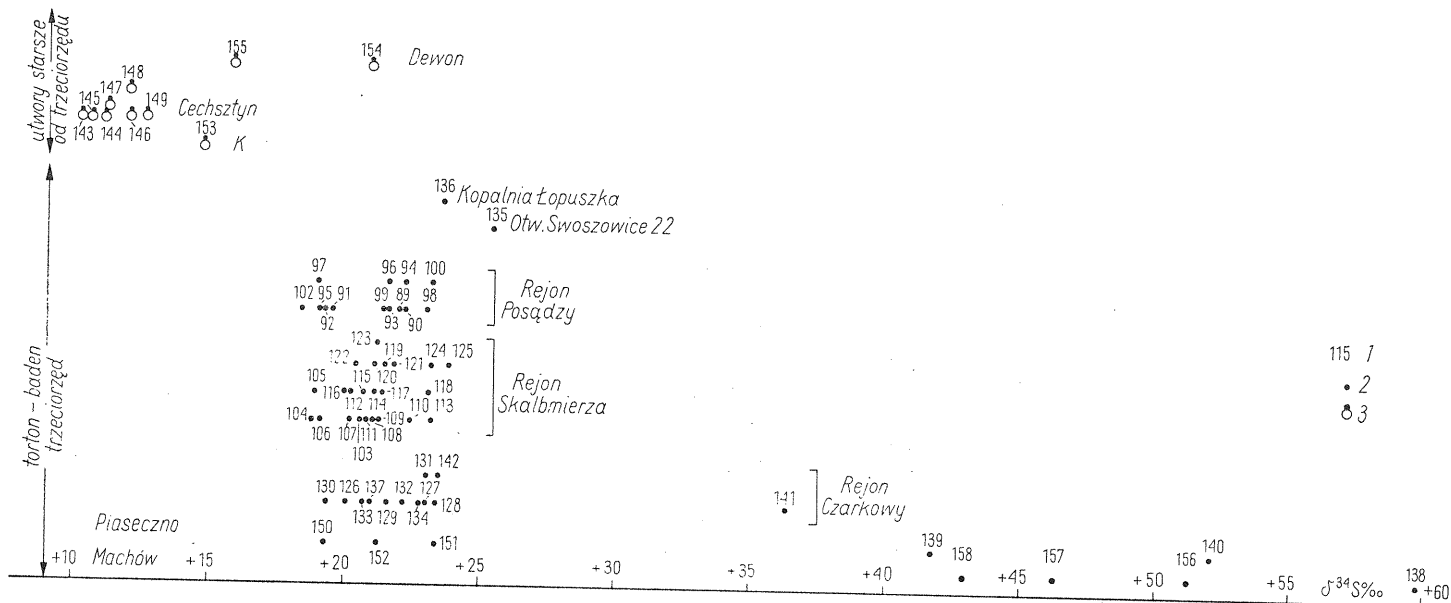


Fig. 5. Wykres ilustrujący skład izotopowy siarki w odniesieniu do wzorca meteorytowego ($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$) dla siarki z siarczanów (gipsów, anhydrytów, alabastrów)

Diagram illustrating isotope composition of sulphur in relation to meteorite pattern ($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$) for sulphur in sulphates (gypsums, anhydrites, alabasters)

1 — numer próbki; 2 — wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla próbek z utworów tortoniu (baden) odczytana na osi wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$; 3 — wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla próbek z utworów starszych od trzeciorzędu odczytana na osi wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$; K — kimeryd

1 — No of sample; 2 — value $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ for samples taken from Tortonian (Badenian) an formations, read on the value axis $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$; 3 — value $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ for samples taken from the formations older than Tertiary, read on the value axis $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$

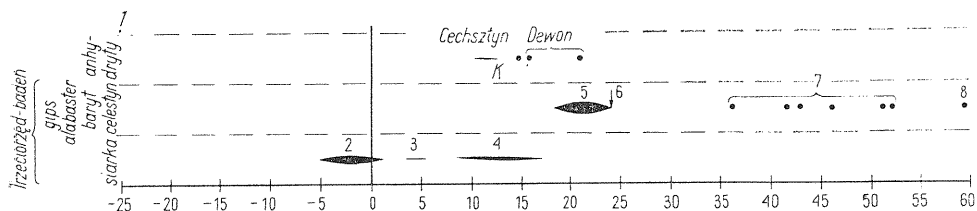


Fig. 6. Wykres ilustrujący zmienność $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ w siarce i siarczanach w zależności od stopnia krystalizacji, składu mineralnego i wieku

Diagram illustrating variation of $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ in sulphur and sulphates according to crystallization degree, mineral composition, and age

1 — siarka krystaliczna z soli z Kłodawy (siarka najlżejsza $\delta^{34}\text{S}\text{‰} = -24,6$); 2 — siarka pyłasta z wychodni północnej części złoża; 3 — siarka krystaliczna z eksploatowanej ściany wschodniej Piaseczna; 4 — siarka krystaliczna i woskowa ze złóż Machów, Czarkowy, Swoszowice, Rogów (Śląsk); 5 — gipsy Piaseczna, Czarkowy, Pośadz; 6 — alabastry ze Swoszowic i Łopuszki (alabastry mają najwyższe dodatnie wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰} = +24,0$); 7 — celestyn z Czarkowy, Piaseczna i Machowa; 8 — baryt z Machowa ($\delta^{34}\text{S}\text{‰} = +59,3$); K — kimeryd

1 — crystalline sulphur from rock salt at Kłodawa (the lightest sulphur $\delta^{34}\text{S}\text{‰} = -24,6$); 2 — dust sulphur from the northern outcrop of the deposit at Piaseczno; 3 — crystalline sulphur from the exploited eastern wall at Piaseczno; 4 — crystalline sulphur and waxy sulphur from the deposits at Machów, Czarkowy, Swoszowice, Rogów (Silesia); 5 — gypsums of Piaseczno, Czarkowy and Pośadz; 6 — alabasters from Swoszowice and Łopuszka (alabasters reveal the highest positive values $\delta^{34}\text{S}\text{‰} = +24,0$); 7 — celestine from Czarkowy, Piaseczno and Machów; 8 — baryte from Machów ($\delta^{34}\text{S}\text{‰} = +59,3$)

Z przedstawionych danych wynika również wyraźny związek pomiędzy stopniem krystalizacji (odmianami postaci siarki rodzimej w złożu) a stosunkami izotopowymi $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$. Średnie wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla tych trzech odmian siarki ilustruje fig. 8. Dla siarki pyłastej $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ wynosi +1,44, dla siarki woskowej +8,35, a dla siarki krystalicznej +12,85. Interpretacja tego zjawiska zostanie przedstawiona w dalszej części artykułu.

WĘGLANY

Do badań wybrano najbardziej charakterystyczne typy utworów węglanowych występujących w złożach siarki w Polsce. Na fig. 7 ilustrującej stosunki izotopowe węglanów tworzą one cztery całkiem odrębne grupy:

Grupa I. Węglanowe składniki rudy siarkowej, reprezentowane przez wapień twarde, zbite, szare, zbrekcjonowane. Współwystępują one z siarką woskową i są typowe dla rejonu Czarkowy, znane są również z głębszych partii złoża kopalni Machów i Piaseczno. W grupie tej mieści się też jedna z ciekawszych próbek indykatorowych, a mianowicie: wapień porowaty występujący na kontakcie z gipsami laminowanymi, o wyraźnym związku genetycznym z gipsem, a więc typowy wapień pogipsowy (posiarkowy).

Grupa II. Węglanowe składniki rudy siarkowej, reprezentowane przez wapień miękkie, porowate, kruche, często z pseudomorfozami drobnych kryształów węglanu wapnia po gipsie grubokrystalicznym (zachowane jak gdyby węglanowe szkielety kryształów gipsu), zawierające siarkę pyłastą. Są one charakterystyczne dla północnej części ostatnio eksploatowanego złoża Piaseczno (ten typ utworów węglanowych występuje prawdopodobnie i w innych złożach).

Grupa III. Specjalnie wybrana grupa próbek. Dwie z nich pochodzą z rejonów występowania siarki: pierwsza — z Rogowa (Górny Śląsk) — reprezentuje ilt wapnisty z konkrekcjami siarki, druga natomiast wapień bezsiarkowy północnej partii złoża Piaseczno. Wapień ten występował pod gipsami w pobliżu szczeliny krasowej utworzonej w gipsach (próbka 16, szczegółowiej opisana przy omawianiu próbek wskaźnikowych). Pobrano też dwie próbki węglanów (miękka, szara substancja wapnista), wypełniających szczeliny pomiędzy gipsami zalegającymi na obszarach nie osiarkowanych. Według kryteriów geologicznych wszystkie próbki grupy III reprezentują niewątpliwie węglanowe osady morskie.

Grupa IV. Bezsiarkowe wapienie porowate występujące we wszystkich polskich złożach, nazywane roboczo „pogipsowe” lub „posiarkowe”. W grupie tej mieści się również kalcyt krystaliczny z Machowa. Wyniki badań stosunków izotopowych przedstawiono na fig. 7.

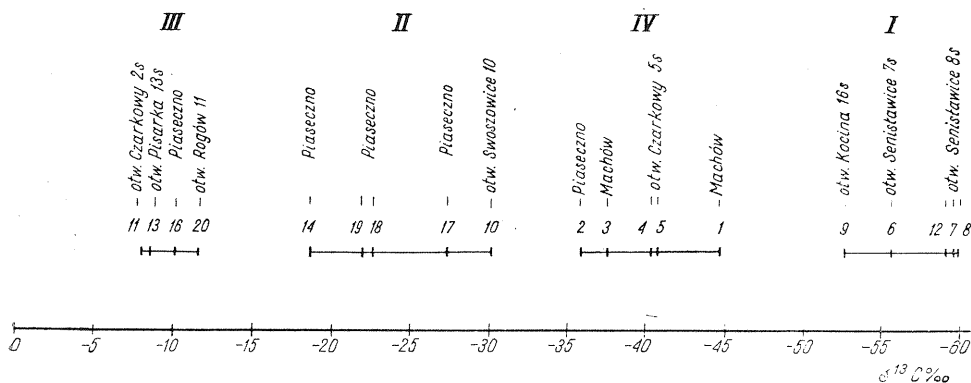


Fig. 7. Wykres ilustrujący zmienność $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ w różnych rodzajach utworów węglanowych występujących w obrębie serii osadów chemicznych utworów siarkonośnych

Diagram illustrating variation of $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ in various kinds of carbonate formations found to occur within the series of chemical deposits and in the sulphur-bearing formations

I — wapień tzw. siarkonośny, powstałe z węgla lekkich bituminów, typowe dla złoża Machów i Seniastawice (głęb. 40–60 m); II — wapień z północnej ściany wychodni złoża Piaseczno o składzie $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ typowym dla węgla z CO_2 atmosferycznego, wapieni morskich pochodzenia organicznego i wapieni słodkowodnych; III — wapień indykatory składające się: z wapienia wypełniającego próżnie pomiędzy dużymi kryształami gipsu (11,13) oraz wapienia porowatego ze ściany północnej w Piasecznie (16); IV — wapień tzw. pogipsowe (posiarkowe); ich $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ całkowicie pokrywają się z zasięgiem $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ w węglowodorach gazowych

I — the so-called sulphur-bearing limestones formed of carbon of light bitumens, typical of the deposits at Machów and Seniastawice (depth 40–60 m); II — limestones from the northern wall in the outcrop of the deposit at Piaseczno, characterized by the composition of $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ typical of carbon in CO_2 from atmosphere, marine limestones of organic origin, and freshwater limestones; III — indicator limestones consisting of limestone that fills in voids between large gypsum crystals (11, 13), and of porous limestone from the northern wall at Piaseczno (16); IV — the so-called post-gypsum limestones (post-sulphur limestones); their $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ completely coincides with the range of $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ in gaseous hydrocarbons

Wyniki badań stosunków izotopów węgla w wyżej wymienionych grupach próbek wraz z interpretacją genezy próbek indykatorów pozwalają na wyciągnięcie wniosków genetycznych dla każdej z grup.

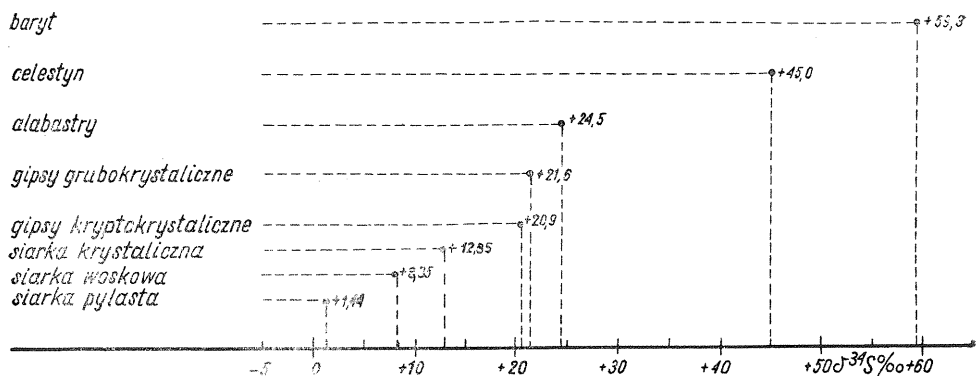


Fig. 8. Diagram ilustrujący zmienność (rozkład) wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ w siarce i siarczaczach wapnia (torton) w zależności od stopnia krystalizacji siarki i gipsów oraz składu chemicznego siarczanów

Diagram illustrating variation (distribution) of value $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ in sulphur and in calcium sulphates (Tortonian) according to crystallization degree of sulphur and gypsums and to chemical composition of sulphates

O wiele dalej idące wnioski i pełniejszy obraz procesów prowadzących do powstania rudy siarki (kompleksu utworów węglanowych z siarką) dają jednak badania współzależności stosunków izotopowych $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ i $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ z tej samej próbki. Wyniki takich badań dla grupy I i II (wapieni osiarkowanych) przedstawia również fig. 9.

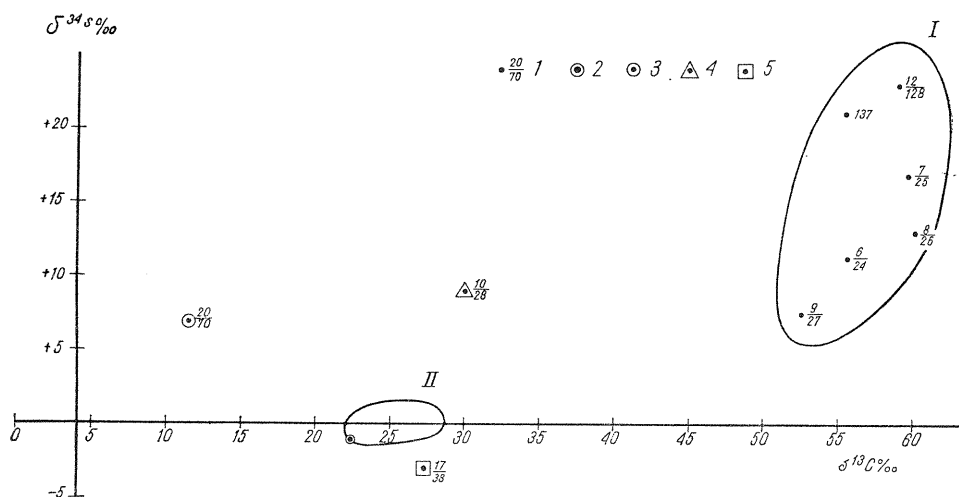


Fig. 9. Zależność pomiędzy składem izotopowym węgla i siarki w rudzie siarkowej z Piaseczna, rejonu Czarkowy, Swoszowic i Rogowa na Śląsku

Relationships between isotope composition of carbon and sulphur in sulphur ore at Piaseczno, region of Czarkowy, Swoszowice and Rogów (Silesia)

1 — punkt oznaczający wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ i $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ w badanej próbce: licznik oznacza numer próbki wapienia, mianownik numer próbki siarki rodzimej z tej samej próbki, liczba trzycyfrowa — próbka do badań $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ w gipsach; 2 — wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ →

Obecnie przeanalizujemy szczegółowo genezę wapieni związanych bezpośrednio lub pośrednio ze złożami siarki. Jak już wspomniano, do badań pobrano próbki z czterech wyróżnionych grup węglanów występujących w złożach siarki lub z nimi związanych.

Grupę I reprezentują węglany typowe dla obszaru Czarkowy (Kocina, Senisławice). Są to wapienie twarde, szare, zbrekcjonowane, tkwiące w postaci okruców w masie siarki woskowej. Proces powstawania siarki jest tu całkowicie zakończony. Brak nawet śladów gipsów. Jak widać z wykresu (fig. 7), $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ wynosi od $-52,5$ (w próbce 9) do $-59,9$ (w próbce 8), co wskazuje, że jest to wapień najbardziej wzbogacony w lekki izotop węgla ^{12}C . Zakres $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ świadczy o jego genetycznym związku z węglowodorami gazowymi (W. A. Grinienko, 1972, fig. 11).

Opisane wapienie siarkonośne pochodzą z utworów zalegających na głębokości przeciętnie 40—60 m. Wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ siarki występującej w wapieniach jest identyczna jak w siarce złoża machowskiego (dla próbek siarki z Machowa nr 67, 68, 69 $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ wynosi odpowiednio $+13,7$, $+13,0$, $+13,9$, dla próbek nr 24, 25, 26 z rej. Czarkowy — $+11,2$, $+17,0$, $+13,1$. Wyniki te dają się porównać z wynikami otrzymanymi przez W. Żuka, S. Hałasa, J. Lisa, J. Szaran (1973) dla środkowej części złoża tarnobreskiego (Machów, Piaseczno), gdzie „średnia wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla siarki rodzimej wynosi $+11$ ”. Uważamy więc, że jest to dowód świadczący o identyczności procesów prowadzących do powstania tego typu rudy w obu odległych od siebie rejonach. Grupa I jest więc reprezentatywna dla rejonu Czarkowy i środkowej części złóż Machów i Piaseczno, gdzie ruda zalega głębiej.

Grupę II węglanów stanowią próbki pobrane z północnej części złoża Piaseczno (ostańce gipsowe) oraz wzdłuż całej ściany. Są to wapienie miękkie, kruche, jasnoszare lub białe, często porowate, z siarką pylastą. Próbki charakteryzują się wzbogaceniem w lekki izotop siarki i ciężki izotop węgla.

S. Hałas (1973; grupa 2 na rys. 2) opisał zbiór próbek z tego samego miejsca. Zbiór jest identyczny pod względem składu izotopowego siarki i węgla z naszym zbiorem (fig. 9, pole — zbiór II). Średnie wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ i $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ próbek przez nas pobranych mieszczą się w polu (zbiórze) próbek S. Hałasa (1973). Wzbogacenie siarki w lekki izotop, a węgla

i $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ średnie dla próbek siarki i wapienia pochodzących z północnej ściany kopalni w Piasecznie, pobrane i badane przez autorów: I — grupa próbek charakteryzujących zależność $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ i $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ dla rejonu Czarkowy; II — w tych interwałach (wewnątrz zakreślonego pola) mieszczą się wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ i $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ próbek z Piaseczna (północna ściana kopalni), pobranych i opisanych przez S. Hałasa (1973); 3 — próbka ilitu wapiastego z Rogowa na Śląsku; 4 — próbka wapienia ze Swoszowic; 5 — próbka pobrana przez autorów ze ściany północnej kopalni Piaseczno

1 — point showing values $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ and $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ in the sample under examination; numerator of a fraction means the No of limestone sample; denominator — No of native sulphur sample of the same sample; three-figure number — sample to examining $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ in gypsums; 2 — values $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ and $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$, average for both sulphur and limestone samples from the northern wall of the opencast at Piaseczno, taken and examined by the present authors; II — a set of samples characterizing the relationships $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ and $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ for the region of Czarkowy; II — within these intervals (within the outlined field) are contained values $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ and $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ of samples from Piaseczno (the northern wall of the opencast at Piaseczno) — sampled and described by S. Hałas (1973); 3 — sample of calcareous clay from Rogów (Silesia); 4 — sample of limestone with sulphur from Swoszowice; 5 — sample taken by the present authors at the northern wall of the opencast at Piaseczno

w ciężki izotop autor ten tłumaczy następująco: „Próbki grupy 2 (rys. 2) powstały w wyniku powolnej redukcji siarczanów pod wpływem cięższych frakcji ropy naftowej” sugerując, że w głębiej zalegających rudach węgiel w węglanach pochodzi z bituminów lekkich (gazowych).

Niżej przedstawimy dane świadczące, że interpretacja zjawisk została przez S. Hałasa uproszczona i nie jest uzasadniona.

Północna część kopalni Piaseczno opróbowana została przez autorów szczególnie dokładnie. Pobrano tu prawie 40 próbek, w których większość stanowiły próbki siarki do badań $\delta^{34}\text{S}\%$. Do badań $\delta^{13}\text{C}\%$ pobrano 7 próbek węglanów, w tym jedną do badań kompleksowych $\delta^{34}\text{S}\%$ i $\delta^{13}\text{C}\%$. Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}\%$ dla omawianych próbek wynosi $-1,4$, a $\delta^{13}\text{C}\%$ $-20,0$.

Jak widać z wykresu na fig. 7, ta grupa próbek, reprezentowana przez próbki nr 14, 17, 18, 19 (tzw. grupa II), sąsiaduje z III grupą węglanów, niewątpliwie pochodzenia morskiego, dla których wartość $\delta^{13}\text{C}\%$ mieści się w przedziale $-8,1$ do $-11,6$. Jak wynika z wykresu opartego na licznych publikacjach a podanego przez W. A. Grinienkę (1972, fig. 2, str. 228), są to typowe węglany morskie.

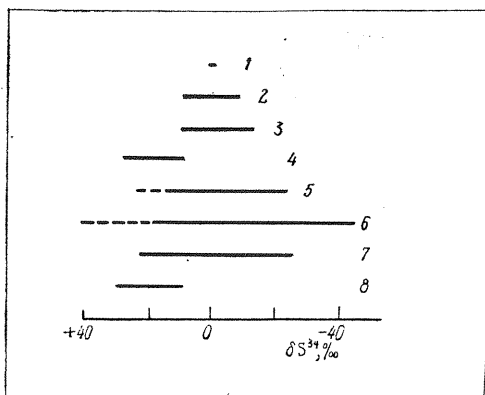


Fig. 10

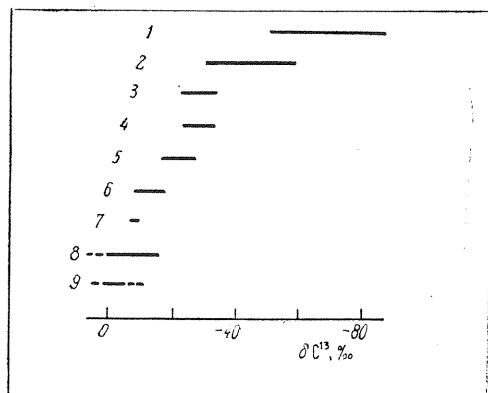


Fig. 11

Fig. 10. Skład izotopowy siarki w różnych utworach mineralnych i związkach siarki wg W. A. Grinienki (1972)

Isotope composition of sulphur in various mineral formations and sulphur compounds according to W. A. Grinienko (1972)

1 — meteoryty; 2 — siarka wulkaniczna; 3 — siarkowodór wulkaniczny; 4 — wulkaniczny dwutlenek siarki; 5 — siarczki hydrotermalne; 6 — siarczki osadowe; 7 — siarkowodór wód podziemnych; 8 — ewaporyty

1 — meteorites; 2 — volcanic sulphur; 3 — volcanic sulphuretted hydrogen; 4 — volcanic sulphur dioxide; 5 — hydrothermal sulphides; 6 — sedimentary sulphides; 7 — sulphuretted hydrogen of ground water; 8 — evaporites

Fig. 11. Skład izotopowy w różnych utworach mineralnych i związkach węgla wg W. A. Grinienki (1972)

Isotope composition in various mineral formations and carbon compounds according to W. A. Grinienko (1972)

1 — biogeniczny CH_4 ; 2 — gazowe węglowodory; 3 — ropa; 4 — rośliny lądowe; 5 — substancja organiczna osadów morskich; 6 — rośliny morskie; 7 — atmosferyczne CO_2 ; 8 — węglany siódkowodne; 9 — węglany morskie

Węgłany grupy III stanowią próbki indykatory wapienia ilastego, wypełniającego próżnię pomiędzy kryształami gipsu znajdującego się na obszarach, gdzie nie zachodziły procesy ich zamiany na siarkę i wapień (próbki 11, 13) oraz próbki wapienia tego samego pochodzenia z północnej ściany w Piasecznie (próbka 16).

Najistotniejsze dla przyszłych rozważań genetycznych jest stwierdzenie, że wartości $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ w próbkach wapieni grupy II wynoszą od $-27,4$ (próbka 17) do $-18,6$ (próbka 14). Jak wynika z wykresu opracowanego przez W. A. Grinienkę (1972), wartości te zbliżają się do składu $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ wapieni morskich (z rozważań wyłączono próbkę ze Swoszowic). Równie ważne jest zwrócenie uwagi na fakt, że w przedziale $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$, reprezentowanym przez wapień grupy II, mieszczą się: węglany słodkowodne, CO_2 z atmosfery oraz węglany morskie pochodzenia organicznego, dla których $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ mieści się w przedziałach od -16 do -27 (fig. 11).

Występowanie w rejonie ściany północnej w Piasecznie (skąd pochodzą wszystkie próbki wapieni z siarką grupy II) wapienia — reprezentowanego przez próbkę 16, należącego do grupy typowych wapieni morskich — świadczy o heterogeniczności wapieni w złożu siarki w Piasecznie. W północnej ścianie kopalni Piaseczno występują wapień wyłącznie pochodzenia osadowego (fig. 7, grupa II). Zauważa się jednocześnie brak węglanowych składników o typowych cechach wapieni metasomatycznych. Na tym etapie badań trudno byłoby wytłumaczyć genezę siarki znajdującej się wśród tych wapieni.

W związku z tym ważne wydaje się zwrócenie uwagi, że skład $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ siarki występującej jednocześnie z wapieniami grupy II wynosi dla przeszło 20 próbek średnio $-1,4$. Jest to rząd wielkości charakterystyczny dla $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ siarkowodoru. Wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla próbki nr 51 ($-3,4$), 39 ($3,0$), 58 ($-3,8$), 59 ($-5,0$) oraz 60 ($-5,0$) są identyczne ze składem izotopowym siarki z siarkowodoru ze źródeł w Swoszowicach ($-5,1$ lub $-2,8$) i bardzo bliskie siarce z siarkowodoru ze źródeł w Horyńcu ($-6,1$) czy Busku ($-6,1$). Dane o składzie izotopowym siarkowodoru ze źródeł podano z pracy W. Żuka, J. Szaran, S. Hałasa, J. Lisa (1973).

Geneza wapieni grupy IV okazała się najłatwiejsza do wyjaśnienia. Tworzące tę grupę wapień, tzw. pogipsowe (posiarkowe?), występują we wszystkich znanych w Polsce złożach siarki, najczęściej w partiach stropowych złóż. Wartości $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (fig. 7) mieszczą się w przedziale od $-35,8$ (próbka 2) do $-40,5$ (próbka 5); próbka 1 z Machowa jest kalcytem krystalicznym. A więc są to wapień wyraźnie wzbogacone w lekki izotop ^{12}C . Według G. P. Mamczura (1972, fig. 1, str. 241) wapień o takim składzie izotopowym występują w złożach siarki od Rumunii po Kraków. Zasięg $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ tych wapieni pokrywa się całkowicie z zasięgiem $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ w węglowodorach gazowych (lekkich) złóż ropy naftowej, co świadczy wyraźnie o istniejącym związku genetycznym tych wapieni z węglowodorami gazowymi, a mianowicie węgiel (C) tych węglanów pochodzi z węglowodorów gazowych.

1 — biogenic CH_4 ; 2 — gaseous hydrocarbons; 3 — crude oil; 4 — continental plants;
5 — organic substance of marine deposits; 6 — marine plants; 7 — atmospheric CO_2 ;
8 — freshwater carbonates; 9 — marine carbonates

INTERPRETACJA WSPÓLZALEŻNOŚCI POMIĘDZY SKŁADEM IZOTOPOWYM SIARKI I WĘGLA W WĘGLANOWYCH RUDACH SIARKI

Współzależności stosunków $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ i $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ zilustrowano na fig. 9.

Grupę I wapieni reprezentują wapienie z siarką, twarde, szare, zbrekcyjne, tkwiące w postaci ostrokrawędzistych okruchów w masie siarki woskowej, typowe dla obszaru Czarkowy. Proces powstawania siarki doprowadzony jest tu do końca, o czym świadczy brak nawet pierwotnych śladów siarczanów wapnia (gipsu). Grupa ta składa się z następujących składników: badanego zbioru próbek reprezentowanego przez próbki $\frac{7}{25}$,

$$\frac{8}{26}, \frac{9}{27} \quad \text{oraz próbek indykatorów } \frac{6}{24}, \frac{12}{137}.$$

Grupa I wapieni zawiera najlżejszy (pod względem składu izotopowego) węgiel i najcięższą siarkę. $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ mieści się w przedziale +8,8 do +17,0, a $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ od -59,9 do -52,5.

Wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ badanego zbioru próbek wskazują na wzbogacenie w izotop ciężki, co świadczy o długotrwałości (stabilności) procesu metasomatozy, czyli o typowych warunkach głęboko zalegającego złoża oraz o wymigrowaniu — powstającego w pierwszej fazie redukcji siarczanów — siarkowodoru, zawierającego w tej fazie lekkie izotopy siarki. W omawianych próbkach wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ podobna jest do składu $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ próbek pochodzących ze złoża Machów (dla próbek 67, 68, 69 $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ wynosi odpowiednio: +13,7, +13,0, +13,9 (fig. 4), gdzie występują głęboko zalegające rudy siarki powstałej w stabilnych warunkach, o czym świadczą stosunki $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$. Pozwala to wnioskować, że złoża Machów i Czarkowy tworzyły się w identycznych warunkach. Dla ułatwienia interpretacji oparto się też na

wyniku badań próbki indykatora $\frac{6}{24}$ z gipsów grubokrystalicznych $\frac{12}{137}$

osiarkowanych, zawierających węglan wapnia. Jak wykazały dotychczasowe badania, powstał on niewątpliwie w wyniku epigenetycznego procesu metasomatozy. Próbka ta pochodziła z rejonu Czarkowy — otwór wiertniczy Senisławice 7s, głęb. 41 m. Wykonano na niej badania $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ w siarce rodzimej (próbka 6) i gipsach (próbka 137) oraz $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ w wapieniu (próbka 24).

Wszystkie otrzymane wartości z badań izotopowych tej próbki mieszczą się w obrębie grupy wyników badań próbek $\frac{7}{25}$, $\frac{8}{26}$, $\frac{9}{27}$. Wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ w siarczanach (próbka 137), jak należało się spodziewać, jest prawie identyczna ze średnią wartością dla wszystkich przebadanych próbek gipsów grubokrystalicznych i wynosi +21,0 (średnia dla wszystkich przebadanych próbek +21,6). Dla potwierdzenia epigenetycznego, metasomatyycznego powstania występujących tu wapieni wykonano badania jeszcze jednej próbki $\frac{12}{137}$ — indykatora — zawierającego gips laminowane,

występujące na kontakcie z porowatymi wapieniami o niewątpliwym związku genetycznym (wapień powstałe ewidentnie z gipsów w procesie metasomatozy). Wyniki badań $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ gipsów laminowanych mieszczą się również w obrębie grupy wyników próbek badanych.

Gdy chodzi o interpretację wyników badań stosunków izotopowych węgla z węglanów grupy I to, jak wiadomo z bogatej na ten temat literatury (ostatnio S. Hałas, 1973), największe wzbogacenie w lekki izotop węgla wykazuje metan. Nasze badania wskazują, że $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ we wszystkich próbkach wapieni mieści się całkowicie w przedziale wartości $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ typowej dla metanu. Tak więc kompleksowe badania geologiczne prowadzone uprzednio łącznie z ostatnimi wynikami badań wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ i $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ całkowicie potwierdzają poglądy na genezę wapieni osiarkowanych ze złóż siarki Machów, Czarkowy, mówiące o powstaniu ich w epigenetycznym procesie metasomatozy gipsów przy udziale węgla z metanu.

W dalszych rozważaniach konieczne jest podanie dokładnego opisu geologicznego odsłonięcia w Piasecznie w celu przyporządkowania otrzymanych wyników badań stosunków izotopowych rudy siarki budowie geologicznej. Dotyczy to szczególnie genezy utworów reprezentowanych przez próbki węglanów grupy II i współwystępującej z nimi siarki (fig. 7, 9).

Jak wykazały obserwacje terenowe wykonane w 1973 r. na obszarze opróbowanym w Piasecznie (w strefie północnej ściany), utwory siarkonośne zapadają pod niewielkim kątem w kierunku wschodnim oraz częściowo zachodnim od strefy ostańców gipsowych (fig. 3). Ostańce gipsowe tworzą tu wyraźne wyniesienie. Warunki geologiczne stwarzają tu więc możliwość migracji siarkowodoru z głębszych — wschodnich — partii złoża ku ścianie północnej. Nadkład utworów ilastych tortonu (badenu) jest tu niewielki, często nieszczelny, o czym świadczą nie zredukowane relikty pokładów gipsu (ostańce). Dzięki temu taki nadkład uniemożliwił rozwój procesów metasomatozy (brak pułapki dla węglowodorów). Liczne próżnie krasowe, powstałe po wylugowaniu przez wody wdzierające się z powierzchni, stwarzały w miarę rozpuszczania gipsów coraz lepsze warunki migracji wód powierzchniowych do złoża.

Siarkowódór migrując z głębszych — wschodnich — partii złoża spotykał na swej drodze wody bogate w tlen, utleniał się i pozostawił w rejonie N wychodni złoża (w porowatym utworze węglanowym pozostałym po wylugowaniu gipsów) „lekką” siarkę pylastą.

W złożu w Piasecznie istnieją dwa typy genetyczne siarki oraz trzy typy genetyczne wapieni.

Typ pierwszy siarki stanowi siarka utleniana *in statu nascendi* w głębszych, wschodnich partiach złoża, wzbogacona w jej ciężki izotop, a drugi to siarka „lekka”, powstała w rejonie wychodni z allochtonicznego siarkowodoru w heterogenicznych wapieniach.

Typy genetyczne wapieni scharakteryzować można następująco:

1. Wapień powstałe na drodze osadowej w miocenijskim basenie morskim razem z gipsami (reprezentowane przez próbkę nr 16).
2. Wapień powstałe na drodze infiltracji wód powierzchniowych w wychodnie złoża. Mechanizm wprowadzenia CaCO_3 do złoża jest następujący: wody migrujące z powierzchni, bogate w CO_2 rozpuszczały istniejący w marglistym nadkładzie gipsów CaCO_3 , który wytrącał się w poro-

watych utworach wychodni złoże. Siarczany wapnia (gips) znów z rejonu wychodni — rozpuszczane przez te same wody — jako roztwór migrowały grawitacyjnie po upadzie ku głębszym partiom (wschodnim) złoże.

3. Typowe wapienie metasomatyczne stanowiące jedyny komponent węglanowy rudy siarki głębiej zalegającej w Piasecznie. W północnej ścianie kopalni ten typ wapieni stanowi, być może, minimalną domieszkę.

W złożu w Machowie występuje jeden typ genetyczny wapieni i jeden typ genetyczny siarki. Wapienie są produktem metasomatozy siarczanów przy udziale węglowodorów (fig. 7, grupa IV, próbki 1 i 3).

Siarka w złożu charakteryzuje się wartością $\delta^{34}\text{S}\%$ wyrównaną, stabilną dla wielu badanych próbek (średnio $+13,5$), co jest charakterystyczne dla rudy zalegającej głęboko i powstającej w warunkach stabilnych (fig. 4) w długotrwałym procesie metasomatozy siarczanów. Według autorów takie same warunki koncentracji siarki istniały w rejonie Czarkowy (Senisławice).

Niezmiernie istotniejszą jest położenie (fig. 9) próbki węglanu $\frac{20}{70}$ pochodzącej z otworu Rogów (Górny Śląsk) z głębokości 36 m. Jest to il wapienisty z konglomeratami czy otoczkami siarki woskowej. Wartość $\delta^{13}\text{C}\%$, wynosząca $-11,6\%$, pozwala na podstawie opracowania W. A. Grinienki (1972) umieścić ten węglan w grupie typowych osadów morskich. Jego wykształcenie petrograficzne również zdaje się tę hipotezę potwierdzać. Powyższe dane oraz fakt, że siarka w ilach ma postać kulistych (obtoczonych?) ziarn, mogą świadczyć o występowaniu siarki na wtórnym złożu, w ilach młodszych niż osady chemiczne.

Brak analogii stosunków $\delta^{34}\text{S}\%$ z próbkami z północnej ściany w Piasecznie wyklucza podobną genezę. Jest to zagadnienie w chwili obecnej nie do rozwiązania. Podobnie trudnym problemem jest wyjaśnienie genezy rudy siarki reprezentowanej przez próbkę $\frac{10}{28}$ ze Swoszowic. Wydaje się, że dopiero poznanie budowy geologicznej tych rejonów i kompleksowe badania izotopowe pełniejszych materiałów pozwolą ten problem rozwiązać.

Przedstawiając niniejsze opracowanie autorzy nie byli w stanie wyczerpująco naświetlić wszystkich aspektów zagadnień wynikających z bogatego materiału obserwacyjnego oraz analitycznego i opracowanie niniejsze traktują jako wstępne.

Institut Geologiczny
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 30 listopada 1973 r.

PIŚMIENNICTWO

- CZERMIŃSKI J. (1960) — Struktury mikroorganogeniczne siarki rodzimej w tortonie. *Kwart. geol.*, 4, p. 531—537, nr 3. Warszawa.
- CZERMIŃSKI J. (1968) — 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.

- FEELY H. W., KULP G. L. (1957) — Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, **41**, nr 8, p. 1802—1853. Tulsa.
- HAŁAS S. (1973) — Wzajemność między składem izotopowym siarki i węgla w złożach siarki rodzimej. *Prz. geol.*, **21**, p. 277—279, nr 5. Warszawa.
- HAŁAS S., LIS J. (1973) — Skład izotopowy węgla wapieni dewońskich i trzeciorzędowych. *Prz. geol.*, **21**, p. 279—281, nr 5. Warszawa.
- HARRISON A. G., THODE H. G. (1958) — Sulfur-isotope abundances in hydrocarbons and source rock of Uinta Basin, Utah. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, **42**, p. 2642—2649. Tulsa.
- HOLSER W. T., KAPLAN I. R. (1966) — Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chem. Geol.*, **1**, nr 2, p. 93—135. Amsterdam.
- KRAJEWSKI R. (1935) — Złoża siarki w Czarkowach. *Spraw. Państw. Inst. Geol.*, **8**, p. 1—35, nr 2. Warszawa.
- KRAJEWSKI R. (1962) — O budowie i powstaniu złoża siarki w Piasecznie. *Wszechświat*, z. 4, p. 85—91. Kraków.
- NIEĆ M. (1970) — Morfologia stropu złóż siarki i jej wpływ na mikrotektonikę skał nakładu. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, **40**, nr 2, p. 325—337. Kraków.
- OSMÓLSKI T. (1963) — Związek procesu powstawania złóż siarki w miocenie zapadliska przedkarpackiego z litologią ich podłoża. *Kwart. geol.*, **7**, p. 439—445, nr 3. Warszawa.
- OSMÓLSKI T. (1972) — Wpływ budowy geologicznej brzeżnych partii niecki działowskiej na rozwój procesu metasomatozy gipsów miocenkich. *Biul. Inst. Geol.*, **260**, p. 65—188. Warszawa.
- PAWŁOWSKA K. (1962) — O gipsach, siarce rodzimej i pogipsowych skałach świętokrzyskiego miocenu. *Pol. Akad. Nauk, Komit. Geol., Księga pam. ku czci prof. J. Samsonowicza*, p. 69—82. Warszawa.
- PAWŁOWSKI S. (1963) — Problemy trzeciorzędu i zagadnień surowcowych w zapadlisku przedkarpackim. *Pr. Inst. Geol.*, **30**, cz. 4, p. 301—320. Warszawa.
- SASAKI A. (1972) — Variation in Sulphur Isotopic Composition of Oceanic Sulphate. 24th. IGC Montreal, Section 10, p. 342—345.
- THODE H. G., MONSTER J., DUNFORD H. B. (1961) — Sulphur-isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **25**, p. 159—174.
- ZBOIŃSKI K. (1966) — Isotopic composition of natural S and sulfates of some Polish S deposits. *Acta geophys. pol.*, **14**, p. 247. Warszawa.
- ZŁOTOWSKI J., STROKA A. (1960) — Study of the relative abundance ratio of isotopes ^{32}S and ^{34}S in some Polish native deposits. *Nukleonika*, **5**, p. 243—251, nr 5. Warszawa.
- ŻUK W. (1973) — Spektrometria mas jako metoda badań naukowych. *Prz. geol.*, **21**, p. 244—247, nr 5. Warszawa.
- ŻUK W., SZARAN J., HAŁAS S., LIS J. (1973) — Wyniki badań składu izotopowego siarki w źródłach mineralnych. *Prz. geol.*, **21**, p. 271—273, nr 5. Warszawa.
- ŻUK W., HAŁAS S., LIS J., SZARAN J. (1973) — Skład izotopowy siarki rodzimej ze złóż tarnobrzeskich. *Prz. geol.*, **21**, p. 274—276, nr 5. Warszawa.
- ВИНОГРАДОВ А. А., ГРИНЕНКО В. А., УСТИНОВ В. М. (1961) — Происхождение прикарпатских серных месторождений по изотопному составу $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ и $\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$. *Геохимия*, № 10.

- ГРИНЕНКО В. А. (1972) — Использование изотопных данных по сере и углероду для определения генезиса месторождений самородной серы. Геохимия и минералогия серы. Изд. Наука. Москва.
- ИВАНОВ М. В. (1964) — Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. Изд. Наука. Москва.
- МАМЧУР Г. П. (1972) — Особенности распространения изотопов углерода в карбонатах экзогенных серных месторождений и возможность их использования для практических целей. Геохимия и минералогия серы. Изд. Наука. Москва.

Ян ЧЕРМИНЬСКИ, Тадеуш ОСМУЛЬСКИ

ИЗОТОПНЫЕ СООТНОШЕНИЯ СЕРЫ И УГЛЕРОДА В СЕРНОЙ РУДЕ И СОПУТСТВУЮЩИХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ГЕНЕЗИС МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕРЫ В ПОЛЬШЕ

Резюме

Статья касается генезиса месторождений серы, основывающегося на изучении изотопных соотношений серы в сульфатах и самородной сере, а также углерода в карбонатах.

Результаты исследований изотопных соотношений в сере на территории Польши до сих пор публиковали физики: Я. Злотовски, А. Строка (1960), К. Збоиньски (1966). Систематическое изучение соотношений изотопов серы и углерода в карбонатных серных рудах было начато под руководством проф. доктора В. Жука. Был опубликован ряд методических работ, а также некоторые, касающиеся генезиса Гарнобжегского месторождения (Пясечно — Махув), полностью подтверждающие тезис польских геологов (начиная с З. Сушицкого, 1876), говорящий, что месторождения серы в Польше образовались в эпигенетическом процессе редукции гипсов углеводородами.

Представленная статья основана на обширном аналитическом материале (свыше 170 образцов). Анализы на спектрометре масс Mi-1305 выполнены группой физиков под руководством проф. д-ра В. Жука.

Особенно детально исследована площадь старого обнажения в Пясечне, ввиду его ликвидационности, причем образцы были взяты еще из нескольких выходов серы в миоцене Предкарпатского прогиба Польши.

Были отобраны образцы самородной, пыlistой, плотной (восковой) и кристаллической серы, образцы различных типов карбонатных серных руд, известняков, сопутствующих месторождениям серы (т.н. послегипсовые, послесерные), а также сульфатных минералов, залегающих в месторождениях серы. Образцы крупнокристаллических и скрымнокристаллических т.н. слоистых гипсов были отобраны не только из месторождений серы, но и из неосерненных миоценовых гипсов, залегающих в виде пластов (в кровле крупнокристаллические, а в подошве слоистые) на территории между Вислицей и Краковом (Дзялошицкая мульда).

Результаты исследований соотношений изотопов серы и углерода в карбонатных отложениях представлены в таблицах и на графиках. На них отчетливо видна дифференциация изотопного состава в зависимости от степени кристаллизации серы и гипсов, а также химического состава сульфатов (фиг. 8).

Процессы кристаллизации не являются однако непосредственной причиной разделения изотопов серы. Решающую роль в дифференциации изотопных соотношений в сере играют процессы растворения и кристаллизации, при которых в очередных фазах остается все меньше и меньше легкого изотопа, легко удаляемого растворами.

При проведении исследований, кроме детального анализа полученных результатов, необходимо было произвести корреляцию их с детально изученным геологическим строением территорий, на которых были взяты образцы, что позволило рационально выяснить причины различий средних величин $\delta^{34}\text{S}\%$ в различных партиях месторождения в Пясечне, замеченных еще В. Жуком, С. Халасом, Ю. Лисом, Ю. Шараном (1973).

В выяснении некоторых проблем помог, введенный авторами метод применения так называемых образцов индикаторов, химический и минеральный состав которых, структура и текстура, а особенно геологическое положение позволяют однозначно определить их генезис.

Изотопные соотношения исследованных миоценовых, меловых, пехштейновых и девонских сульфатов вмещаются в пределы, известные для отложений этого возраста в мировой литературе.

Изотопные соотношения $\delta^{34}\text{S}\%$ и $\delta^{13}\text{C}\%$ в Маховском месторождении или в районе Чарковы (Сениславице) показали, что как карбонатные компоненты руды, так и самородная сера образовались в эпигенетическом процессе редукции гипсов — газовыми углеводородами. Этот процесс был — о чем свидетельствует уравненный состав $\delta^{34}\text{S}\%$ — длительным и стабильным (типичным для больших глубин), что позволяет сделать вывод о тождественности условий образования серы в Махове и Сениславицах (район Чарковы). В месторождении Пясечно имеется два генетических типа серы и три генетических типа известняков.

Первый тип это окисленная сера *in situ nascendi* в более глубоких (восточных) частях месторождения, обогащенная тяжелым изотопом, второй — сера, образовавшаяся в гетерогенных известняках из аллохтонного сероводорода в районе обнажений.

Генетические типы известняков следующие: 1) Известняки, образовавшиеся путем осаждения в миоценовом морском бассейне вместе с гипсами (образец № 16). 2) Известняки, образовавшиеся путем инфильтрации поверхностных вод в обнаженные части месторождения. Механизм введения CaCO_3 в месторождение следующий: воды, мигрирующие с поверхности, богатые CO_2 , растворяли имеющийся в мергелистом гипсовом покрове CaCO_3 , который осаждался в пористых отложениях обнаженных частей месторождения. Сульфаты кальция (гипс) также из области обнажения, растворяемые теми же водами, как гравитационные растворы мигрировали по падению пластов в сторону более глубоких восточных партий месторождения. 3) Типичные метасоматические известняки, являющиеся единственным карбонатным компонентом серной руды, залегающей в Пясечне. В северной стенке карьера Пясечно этот тип известняков возможно составляет минимальную примесь.

Jan CZERMIŃSKI, Tadeusz OSMÓLSKI

ISOTOPE RELATIONSHIPS OF SULPHUR AND CARBON IN SULPHUR ORE AND IN ITS ACCOMPANYING FORMATIONS VERSUS THE ORIGIN OF SULPHUR DEPOSITS IN POLAND

Summary

The article deals with the origin of sulphur deposits, and is based on the research of isotope relationships of sulphur in sulphates, native sulphur and carbon in carbonates.

So far the results of partial research on the isotope relationships in Polish sulphur have been published only by physicists: J. Złotowski, A. Stroka and K. Zboiński. A systematic research of the sulphur and carbon isotopes found to occur in the carbonate ores of sulphur has been initiated by Prof. Dr W. Żuk in Lublin. A number of methodical papers have been published, some of them devoted to the origin of the Tarnobrzeg sulphur deposit (Piaseczno-Machów) thus proving the thesis of Polish geologists (beginning with Z. Suszycki, 1876) that the sulphur deposits in Poland were formed in an epigenetic process of gypsum reduction by hydrocarbons.

The present article is based on an ample analytical material (more than 170 samples). Analyses, using mass spectrometer Mi-1305, were made by a group of physicists under the leadership of Prof. Dr W. Żuk.

Samples were taken especially within the area of the previous opencast at Piaseczno, mainly because of the approaching liquidation of this object. For comparative purposes samples were taken also at other occurrence sites of sulphur in the Miocene of the Carpathian foredeep in Poland.

The sampling comprised samples of native sulphur, dust sulphur, compact (waxy) sulphur and crystalline sulphur. Moreover, there were taken samples of various types of sulphur carbonate ores, limestones that accompany the sulphur deposits (the so-called post-gypsum limestones and post-sulphur limestones), and sulphate minerals found in the sulphur deposits. Samples of macro-crystalline and crypto-crystalline gypsums, the so-called laminated gypsums, were taken not only from the sulphur deposits, but also from the sulphurless gypsums of Miocene age, which occur in a sheet-like manner (coarse-crystalline at the top, and laminated at the bottom) within the area between Wiślica and Cracow (the Działozyce trough).

The results of the research on the relationships of sulphur and carbon in the carbonate deposits are shown in tables and diagrams. According to the degree of sulphur and gypsum crystallization, and to the chemical composition of sulphates the differentiation in isotope composition can easily be seen (Fig. 8).

However, the crystallization processes are not directly responsible for the partition of the sulphur isotopes. The differentiated relationships of isotopes in sulphur depend upon the solution and crystallization processes, in the course of which the successive phases reveal lighter and lighter isotope that can easily be removed by solutions.

Apart from the precise analysis of the results obtained the studies required their correlation with the thoroughly investigated geological structure of the sampled areas. Such an approach was a basis to explain the reasons of the occurrence of differences in mean values of $\delta^{34}\text{S}\%$ observed in various parts of the deposit at Piaseczno by W. Żuk, S. Hałas, J. Lis and J. Szaran (1973).

To explain some difficult problems the authors introduced a method of using the so-called indicator samples, the chemical and mineral composition of which, as well as their texture and structure, particularly, however, their geological position allow their origin to be unquestionably determined.

The isotope relationships of the investigated Miocene, Cretaceous, Zechstein and Devonian sulphates are contained in these intervals which are known for the deposits of the same age in the world's literature.

The isotope relationships of $\delta^{34}\text{S}\%$ and $\delta^{13}\text{C}\%$ in the Machów deposit or in that in the region of Czarkow (Seniśławice) have demonstrated that both carbonate ore components and native sulphur were formed during epigenetic processes of gypsum reduction by gaseous hydrocarbons. This process, as proved by a uniform

composition of $\delta^{34}\text{S}\%$, was long-lasting and stable, typical of greater depths. This allows us to draw conclusions as to the identity of conditions of sulphur formation at Machów and Senisławice (region of Czarkowy).

In the deposit "Piaseczno" two genetic types of sulphur and three genetic types of limestones occur.

The first type contains sulphur oxidized "in statu nascendi" at deeper (eastern) portion of the deposit, and enriched in its heavy isotope. The second type is represented by "light" sulphur, formed, in the region of exposures, of allochthonous sulphuretted hydrogen within heterogenous limestones.

To the genetic types of limestones belong: 1) limestones formed in a sedimentary way within the Miocene marine basin together with gypsums (represented by sample No 16); 2) limestones formed due to the filtration of surface water into the outcrops of deposit. The mechanism of infiltrating CaCO_3 into the deposit was as follows: waters rich in CO_2 , migrating from the surface, dissolved CaCO_3 existing in the marly overburden of the gypsums. Later on CaCO_3 precipitated in the porous formations of the outcrops. Calcium carbonates (gypsums), as in the area of outcrops, were dissolved by the same waters, and as a solution migrated gravitationally along the dip, down to the deeper (eastern) parts of the deposits; 3) type metasomatic limestones, making the only carbonate component of the sulphur ore found at a greater depth at Piaseczno. At the northern wall of the opencast this type of limestones maybe makes a minimum admixture.