

Jadwiga PAWŁOWSKA

## Stosunki izotopowe siarki w polskich złożach barytowych

### WSTĘP

Jedną z nowoczesnych metod badawczych, przy której pomocy można określić pochodzenie złóż siarczkowych i siarczanowych, jest badanie stosunków izotopowych w siarce. Główny rozwój badań nad naturalnymi izotopami siarki nastąpił po drugiej wojnie światowej. W krajach wysoko rozwiniętych gospodarczo metody izotopowe nabierają obecnie coraz większego znaczenia. W Polsce badania stosunków izotopowych w siarce rozpoczęto w ostatnim dziesięcioleciu. Opublikowana w 1960 r. praca I. Złotowskiego i A. Stroki dotyczyła stosunków izotopowych w siarce rodzimej i krystalicznej ze złóż miocenijskich rej. Tarnobrzega i Lubaczowa. W wyniku badań autorzy ustalili sedymentacyjne pochodzenie tych złóż. W ostatnim roku wyniki badań izotopów siarki w siarczku i siarczanach olkuskiego zagłębia kruszcowego oraz Gór Świętokrzyskich zebrali Cz. Harańczyk, J. Lis i Z. Rubinowski, a J. Czermański z minerałów siarki miocenijskiej zapadliska przedkarpackiego (informacje ustne).

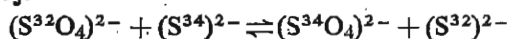
Pracując nad zagadnieniem genezy złóż barytowych podjęłam również starania o ustalenie stosunków izotopowych siarki w barytach większych złóż dolnośląskich oraz z kilku znanych wystąpień barytów w Górach Świętokrzyskich. Analizę rozdziału izotopów w barytach i siarczku towarzyszących przeprowadzili na zlecenie IG pracownicy Katedry Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu MCS w Lublinie. Kierownikiem zespołu był prof. dr Włodzimierz Żuk. Oznaczenie składu izotopowego wykonano względem wzorca  $\text{FeS}_2$  meteorytu ze Spiro — Tunnel, w którym stosunek  $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$  określony został na 22,22. Wartość abundancji obliczono według wzoru:

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

Wartości oznaczeń  $\delta \text{S}^{34}$  podane zostały z dokładnością do  $\pm 0,5\text{‰}$ . Ogółem przebadano 49 próbek z Dolnego Śląska oraz 28 próbek z Gór Świętokrzyskich, w tym większość stanowiły próbki barytowe, a jedynie 4 pobrane były z siarczku.

ZARYS POGŁADÓW NA PRZEBIEG PROCESÓW  
FRAKCJONOWANIA W SIARCE

Stwierdzono, że w wyniku frakcjonowania siarka siarczanowa wzbogaca się w izotop ciężki  $S^{34}$ , natomiast izotop lekki  $S^{32}$  przechodzi do siarczków. Istnieją dotychczas dwa różniące się poglądy na przebieg procesu frakcjonowania. Według starszych — reprezentowanych przez A. P. Thudge i H. G. Thode (1950), H. Sakai (1957) oraz U.W. Aulta i J. L. Kulpa (1960) — wymiana izotopów zachodzi w procesach odwracalnych według reakcji wymiennej:



Termodynamiczny stan równowagi takiej reakcji obliczany był dotychczas teoretycznie i dotąd nie udało się jej potwierdzić eksperymentalnie. Dopiero przyjęcie praw kinetyki chemicznej pozwoliło na przeprowadzenie odpowiednich doświadczeń. Prace takie wykonali A. G. Harrison i H. G. Thode w 1957 r. (*vide*: W. J. Winogradow, 1967b) oraz N. Nakai i M. L. Jensen (1964). Poglądy te reprezentują również badacze radzieccy (W. I. Winogradow, W. M. Bielyj, 1967; W. I. Winogradow, 1967 a, b). Frakcjonowanie izotopów siarki zachodzi według nich w trakcie redukcji utlenionych związków siarki siarczanowej, natomiast proces utlenienia nie powoduje frakcjonowania. Jak to wykazał K. Krauskopf (1957), w wysokotemperaturowych gazach magmowych panują warunki wybitnie redukcyjne, powstanie zatem utlenionych związków siarki jest mało prawdopodobne lub koncentracja taka jest minimalna. Jeśli złoże powstało w wysokich temperaturach, o przewodze składników gazowych w roztworze, to stosunki izotopowe w takich siarczkach będą bliskie siarce meteorytowej, a wzbogacenie w izotop lekki lub ciężki będzie minimalne lub niezauważalne. Mało jest dotychczas znanych złóż siarczkowych, o których można z całą pewnością twierdzić, że są one pochodzenia magmowego. Przykładowo wymienia się w literaturze rudy siarczkowe miedzi i niklu związane z intruzjami ultrazasadowymi.

Wysoki stopień wzbogacenia w izotop lekki lub ciężki wykazują natomiast związki siarki uczestniczącej w sedymentacyjnym cyklu geochemicznym. Główną rolę w procesie frakcjonowania siarki w wodach powierzchniowych lub zakrytych, ale o ułatwionym odpływie gazowego  $H_2S$ , przypisuje się działalności bakterii siarczujących. Bakterie przyspieszają proces redukcji utlenionych związków siarki, a jak to wykazały wyżej już wspomniane badania N. Nakai i M. L. Jensa (1964), szybkość reakcji ma duży wpływ na zróżnicowanie izotopów. Powstający z redukcji siarczanów siarkowodór zawiera około 20‰ mniej izotopu ciężkiego niż wyjściowa siarka siarczanowa. Jeśli taki siarkowodór będzie w zjonizowanym roztworze źródłem anionu  $S^{2-}$  dla powstających siarczków, to stopień rozfrakcjonowania pomiędzy izotopem ciężkim i lekkim wyniesie około 20‰. W tym kontekście zrozumiała jest również zależność stosunku izotopowego w siarce sedymentacyjnej od wieku badanych skał. Skład izotopowy siarki siarczanowej pochodzenia oceanicznego wykazuje w skałach permu wzbogacenie w izotop ciężki około +10‰, natomiast wartość ta w skałach kambry oscyluje w pobliżu +30‰. Wzbogacenie siarki siarczanowej w izotop ciężki wynosi średnio dla skał osadowych +20‰ (H. G. Thode, D. Monster, 1964). Podobne wartości abundacji wykazują

dzisiejsze wody oceaniczne (W. I. Winogradow, 1967 b). Jeśli źródło siarki jest jednolite wiekowo, a proces frakcjonowania był równomiernie rozłożony w całym osadzie, to zmienność stosunków izotopowych nie jest duża. O wiele większą zmienność wykazują siarczki powstające w wyniku częściowej redukcji siarczanów lub jeśli siarka siarczanowa przeszła szereg przemian geochemicznych w różnym czasie. Siarczki sedymentacyjne badane w różnych laboratoriach światowych wykazują znaczne zróżnicowanie wartości  $\delta S^{34}$  — od  $-48$  do  $+33\%$  (U. W. Ault, J. L. Kulp, 1960).

Siarkowódór może się również oddzielać w stanie gazowym i gromadzić w kopułach apikalnych, gdzie zachodzi homogenizacja składu izotopowego siarki. Powstające z tego siarkowodoru siarczki wykażą skład izotopowy równy składowi siarczanów wyjściowych.

Przy badaniu genezy złóż hydrotermalnych i metamorficznych jednym z głównych problemów jest ustalenie źródła roztworów mineralizacyjnych. Przyjmuje się dwa źródła roztworów możliwe w warunkach naturalnych: subwulkaniczne — roztwory pomagmowe i mieszane — roztwory krążące w seriach skalnych podgrzane w wyniku działalności wulkanicznej, ciśnienia statycznego lub tektonicznej mobilizacji regionu.

Frakcjonowanie izotopów w subwulkanicznych roztworach hydrotermalnych zachodzi w wyniku reakcji chemicznych (N. Nakai, M. L. Jensen, 1964), a proces przebiega zazwyczaj wolniej niż przy udziale bakterii redukujących. Rozpoczyna się on dopiero po zmianie reżimu tlenowego roztworu na chemizm siarczkowy z dużą zawartością  $H_2S$ . Frakcjonowanie zachodzi szybciej w temperaturach niższych, jeśli zatem krystalizacja zachodziła w spokojnych warunkach niskotemperaturowych, to rozfrakcjonowanie izotopów może osiągnąć znaczne wartości, nie przekraczające jednak średniej ustalonej dla złóż sedymentacyjnych. Klasyczne przykłady złóż powstałych z subwulkanicznych roztworów hydrotermalnych wskazują na wzbogacenie siarczanów co najwyżej do  $+15\%$ , a siarczków do kilku promili zawartości izotopu lekkiego w stosunku do wartości wzorca troilitowego. Rozpiętość zmienności wyników jest przy tym bardzo niska i nie przekracza zazwyczaj kilku procent.

W przeciwieństwie do tego zmienność stosunków izotopowych w siarce pochodzącej z roztworów mieszanych jest dużo większa. Źródłem siarki w roztworach mieszanych może być siarka pochodzenia magmowego, połączona jednocześnie z siarką roztworów morskich lub ekstrahowana ze skał otaczających różnego wieku. Stopień rozfrakcjonowania siarki osadowej może być różny, toteż jednolity proces w warunkach termalnych prowadzi oczywiście do dużej zmienności. Jeśli siarczany zawierały duże wzbogacenie w izotop ciężki, to powstające z nich siarczki będą również wzbogacane w ten izotop.

Stosunki izotopowe w barytach i paragenetycznych z nimi minerałach siarczkowych różnych złóż siarczkowych, zebrane na podstawie dostępnej literatury, przedstawione są na fig. 1.

Zyły barytowe Schwarzwaldy występują wraz z fluorytem, kwarcem, galeną i sfalerytem. Wiek i geneza tych żył była dotychczas sporna. K. Gehlen, H. Nielsen, W. Rieke (1962) przebadawszy stosunki izotopowe siarki w różnowiekowych barytach (starsze — trias, młodsze — trzeciorzęd) oraz w paragenetycznych z nimi siarczkach stwierdzają, że zróżnicowanie stosunków izotopowych w barycie nie jest duże, a pochodzenie

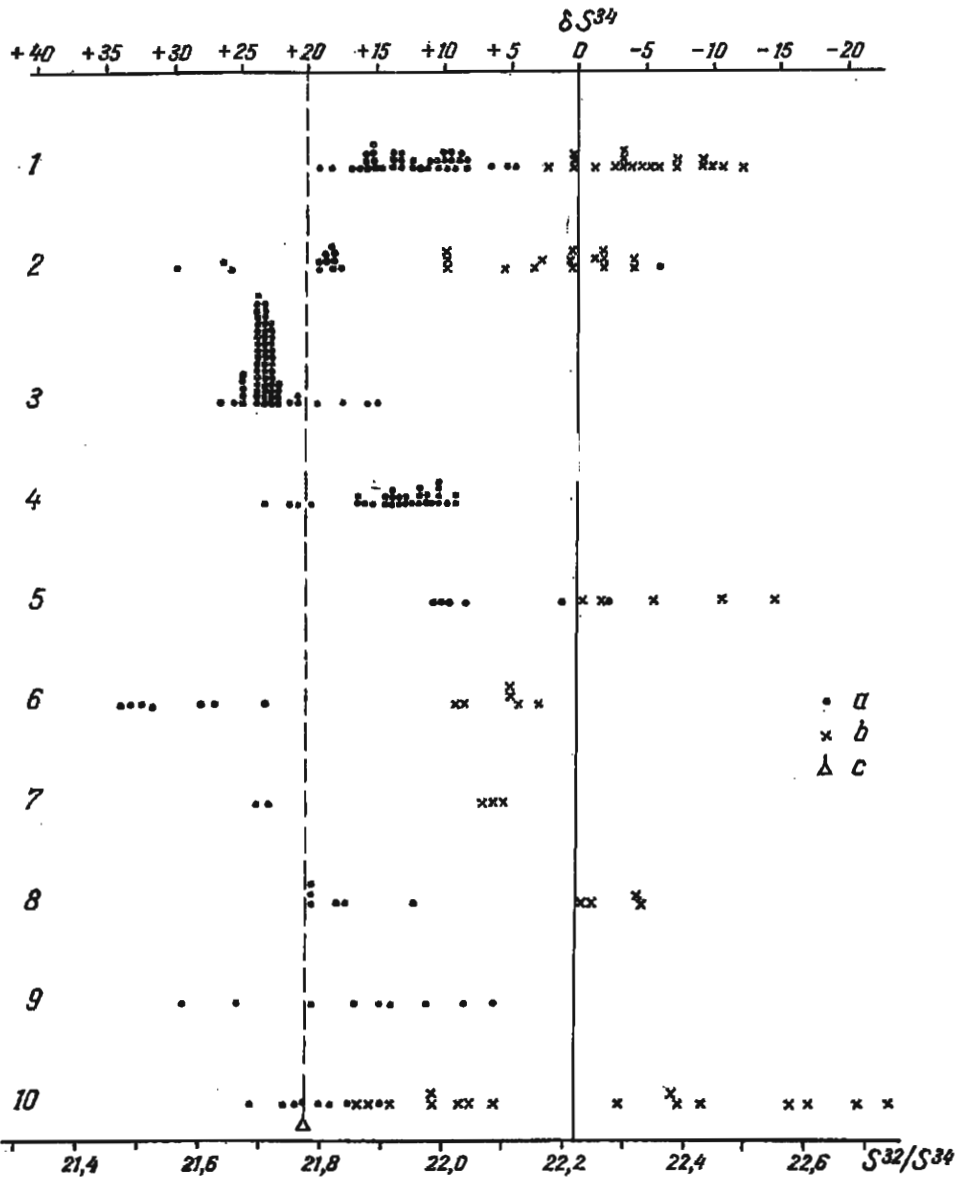


Fig. 1. Stosunki izotopowe w barytach i paragenetycznych siarczankach różnych złóż światowych

Isotope relations in barytes and paragenetic sulphides of various world's deposits

a — baryty, b — siarczki, c — średnia dla siarczanów oceanicznych

1 — subwulkaniczne żyły barytowe Schwarzwald — NRF (K. Gehlen i in., 1962); 2 — baryty i siarczki z siarką wulkaniczną formacji Black-Ore kopalni Hanaoka w Japonii (H. Sakai, 1957); 3 — ewaporacyjne złoża barytu w Meggen-Lenne — NRF (F. Buschendorf i in., 1963); 4 — baryty hydrotermalne saksońskiej części Gór Kruszcowych — NRD (D. Harzer i in., 1964); 5 — baryty i piryty z północnego złoża w Asen — północna Szwecja (S. Gavelin i in., 1960); 6 — baryty i galena z hydrotermalnych złóż kruszcowych południowo-wschodniej części rejonu Missouri — Ameryka Pół-

subwulkanicznych roztworów wiążą oni z trzeciorzędową magmą bazaltową w przypadku barytów młodszych oraz z palingenetyczną magmą granitową (dziś nie znaną na tym obszarze) — w przypadku barytów starszych. Trzy próbki barytów o niezbyt wysokiej abundacji pochodzą według tych badaczy z bardzo młodych roztworów descenzyjnych. Innego zdania jest W. I. Winogradow (1967 b), który przypuszcza, że głównym źródłem siarki w roztworach hydrotermalnych były siarczany osadowe.

Baryty formacji Black-Ore z kopalni Hanaoka w Japonii powstały, jak podaje H. Sakai (1957), z roztworów ekshalacyjnych z siarką, utlenioną w pobliżu powierzchni. W. I. Winogradow (1967 b) uważa, że wśród gazów ekshalacyjnych znajdowała się również siarka, która już przed tym uczestniczyła w obiegu geochemicznym.

Tabela 1

Stosunki izotopowe w siarczanach i siarczkach sedymentacyjnych złoża siarczkowo-barytowego w Meggen (Niemcy)

Minerały	Ilość badanych próbek	Wzbogacenie $\delta S^{34}$ w %			Uwagi
		od	do	średnio	
Baryty starsze (dewon)	66	+20,8	+26,8	+23,4	z róż. złóż
Baryty młodsze	6	+14,6	+26,7	+19,3	
Gipsy i anhidryty	25	+10,2	+33,4	+21,6	
Piryty starsze	26	+18,4	+24,1	+20,1	
Galena starsza	6	+16,4	+19,4	+17,7	
Sfaleryt starszy	15	+11,9	+19,9	+16,5	z róż. złóż
Piryty młodsze	6	-6,5	+38,2	—	
Galena młodsza	4	-22,0	+2,8	—	
Sfaleryt młodszy	6	-9,4	+16,9	—	z róż. złóż

Typowe baryty ewaporacyjne występują w siarczkowo-barytowym złożu w Meggen (F. Buschendorf i in., 1963). Autorzy ci określili stosunki izotopowe w 72 próbkach barytowych, 65 siarczkowych oraz w 25 próbkach gipsów i anhidrytów dewońskich (fig. 1 obejmuje tylko baryty).

nocna (W. U. Ault i in., 1960); 7 — baryty oraz siarczki mieszane z hydrotermalnego złoża Buchanc w Nowej Fundlandii — Kanada (M. L. Jensen, 1959); 8 — baryty i galena z barytowo-fluorytowej formacji hydrotermalnych złóż Sary-Bulak i Barytowa Gorka w Środkowej Azji (S. T. Badalov i in., 1967); 9 — baryty z kalcytowo-barytowej formacji górnopaleozoicznych hydrotermalnych złóż rtęciowo-antymonowych południowej części rejonu fergańskiego — Środkowa Azja (N. A. Ozierowa i in., 1967); 10 — baryty i galena z cynkowo-olowiowej formacji hydrotermalnych złóż w Środkowej Azji (lokalizacja i źródło danych jak w poz. 8 i 9)

a — barytes, b — sulphides, c — average value for oceanic sulphates

1 — sub-volcanic baryte lodes of the Schwarzwald region GFR (K. Gehlen et al., 1962); 2 — barytes and sulphides with volcanic sulphur of the Black-Ore formation in the mine Hanaoka, Japan (H. Sakai, 1957); 3 — evaporation baryte deposit at Meggen-Lenne — GFR (F. Buschendorf et al., 1963); 4 — hydrothermal barytes of the Saxonian part of the Erzgebirge — GDR (D. Harzel et al., 1964); 5 — barytes and pyrites from a hydrothermal deposit at Asen, North Sweden (S. Gavelin et al., 1960); 6 — barytes and galena from hydrothermal ore deposits found to occur in the south-eastern part of the Missouri region, North America (W. U. Ault et al., 1960); 7 — barytes and mixed sulphides from the hydrothermal deposit Buchanc, Newfoundland — Canada (M. L. Jensen, 1959); 8 — barytes and galena from the baryte-fluorite formation of the hydrothermal deposits Sary-Bulak and Barytowa Gorka, Central Asia (S. T. Badalov et al., 1967); 9 — barytes from the calcite-baryte formation of the Upper Palaeozoic hydrothermal mercury-antimony deposits of the southern part in the Fergan region, Central Asia (N. A. Ozierowa et al., 1967); 10 — barytes and galena from the zinc-lead formation of the hydrothermal deposits in the Central Asia (situation and other data as in pos. 8 and 9)

We wszystkich minerałach dewońskich zaobserwowano wyraźne wzbogacenie w izotop ciężki (tab. 1), przy czym średnie wartości dla siarczanów mieszczą się w pobliżu wartości ustalonych dla podobnych osadów oceanicznych. Dużą natomiast zmienność obserwuje się w młodszych siarczkach pobranych punktowo w różnych miejscach rejonu. Pochodzenie tego złoża było dotychczas przedmiotem licznych dyskusji, przy czym brano pod uwagę zarówno genezę hydrotermalną, jak również sedymentacyjną oraz sekrecji lateralnej. Obecnie autorzy jednoznacznie określają pochodzenie sedymentacyjne i zakładają, że jony baru doprowadzone były do wody morskiej przez roztwory hydrotermalne, natomiast siarczany zostały uwolnione w procesie rozmywania pokładów gipsowo-anhydrytowych.

Wśród złóż wykazanych na fig. 1 na uwagę zasługują złoża barytowe saksońskiej części Gór Kruszcowych (Freiberg, Marienburg-Wolkenstein, Schneeberg), ponieważ badano w nich formacje paragenetyczne zbliżone do paragenez wydzielanych w obrębie barytów dolnośląskich (J. Pawłowska, 1970). Badano baryty z formacji barytowo-hematytowej (eba) oraz fluorytowo-barytowej (fba). Kilka próbek charakteryzowało paragenezę młodsze — formacji BiCoNi oraz baryty hipergeniczne. Zestawione wyniki badań tych złóż są przedstawione ponadto w tab. 2 (D. Harzer, J. Pilot, R. Starke, 1964). Mimo niewielkiego zróżnicowania wyników w barytach formacji głównej eba i fba autorzy są zdania, że roztwory, z których wykrywały się badane baryty, są genetycznie związane ze zróżnicowanym źródłem siarki. Przeczy to dawniejszym przypuszczeniom o oddzielaniu się tych roztworów od sialicznej magmy warwscyjskiej i saksońskiej magmy hybrydowej, a potwierdza przypuszczenia O. Oelsnera (1960) o tektonicznej ich mobilizacji.

Tabela 2

Stosunki izotopowe w barytach saksońskiej części Gór Kruszcowych

Minerały	Ilość badanych próbek	Wzbogacenie $\delta S^{34}$ w %			
		od	do	średnio	rozpięt.
Baryty:					
formacji eba	9	+10,2	+20,6	+13,9	+10,4
formacji fba	12	+9,0	+15,5	+10,0	+6,5
formacji BiCoNi	2	+12,7	+16,0	—	+4,7
hipergeniczne	5	+13,6	+23,0	+17,9	+9,4

Pozostałe złoża barytowo-siarczkowe przedstawione na fig. 1 reprezentują także roztwory mieszane, przy czym nierzadko wskazuje się na ekstrakcję siarki z osadowych skał otaczających.

## WYNIKI BADAŃ BARYTÓW POLSKICH

Stosunki izotopowe w siarce barytów i siarczków z badanych złóż barytowych (fig. 2) przedstawiają się następująco:

Region	Nr próbki	Opis próbki	Generacja	$S^{90}/S^A$	$\delta S^{90}\%$
<b>Dolny Śląsk:</b>					
<b>Stanisławów</b>					
	St-7	Baryt biały z fluorytem	I	21,87	+15,8
	St-5	Baryt biały z galeną	I	21,89	+16,0
	St-5a	Galena w barycie i fluorycie	I	22,25	-1,6
	St-1	Baryt biały, grubokryst.	Ia	21,94	+12,5
	St-2	Baryt biały, grubokryst.	Ia	21,92	+13,5
	St-3	Baryt różowy, zwietrzały	Ia	21,98	+11,0
	St-4	Baryt różowy, zwietrzały	Ia	21,95	+12,3
	St-6	Baryt włóknisty z kawern	IV	21,95	+12,3
	St-9	Baryt płytkowy, bezbarwny z nalotami Mg	III	22,09	+5,7
	St-9a	Baryt płytkowy, bezbarwny z nalotami Fe	III	22,11	+4,8
<b>Jedlinka</b>					
	J-16	Baryt biały, zmylonityz.	II	22,02	+8,7
	J-17	Baryt biały, zmylonityz.	I	22,04	+8,0
	J-18	Baryt biały, zmylonityz.	I	22,06	+7,2
	J-19	Baryt biały z wpryan. Cu	I	22,04	+8,1
	J-20	Baryt biały zwietrzały	II	22,04	+8,1
	J-21	Baryt różowy	III	22,09	+5,6
	J-25	Baryt różowy	II	22,08	+6,4
	J-26	Baryt różowy	III	22,11	+5,1
	J-27	Baryt różowy	II	22,07	+6,8
	J-28	Baryt różowy	III	22,09	+5,9
	J-29	Baryt różowy	III	22,12	+4,5
	J-31	Baryt różowy	III	22,08	+6,4
	J-32	Baryt różowy	II	22,07	+6,9
	J-33	Baryt różowy i biały	III	22,07	+6,6
	J-34	Baryt biały	III	22,10	+5,4
	J-35	Baryt biały	III	22,05	+7,5
	J-36	Baryt biały	III	22,06	+7,1
	J-37	Baryt biały	III	22,09	+5,7
	J-38	Baryt biały	III	22,09	+5,8
	J-39	Baryt biały	III	22,09	+5,9
<b>Boguszów</b>					
	B-40	Baryt szary, drobnoziar.	I	21,97	+11,4
	B-41	Baryt szary, drobnoziar.	I	21,91	+14,0
	B-42	Baryt szary, drobnoziar., zmylonityz.	II	21,97	+11,4
	B-59	Baryt szary, otw. 30, gł. 174 m	I	21,98	+11,0
	B-60	Baryt igielkowany, otw. 30, gł. 217,0 m	I	21,93	+13,3
	B-43	Baryt biały, grubokryst.	II	21,96	+11,6
	B-44	Baryt biały, grubokryst.	III	21,94	+12,7
	B-45	Baryt biały, grubokryst.	II	21,97	+11,2
	B-46	Baryt biały, grubokryst.	III	21,97	+11,4
	B-47	Baryt biały, grubokryst.	III	21,98	+10,9
	B-49	Baryt biały i żółty	III	21,95	+12,2
	B-49a	Baryt żółty	III	21,98	+13,0

B-55	Baryt biały, otw. 32, gł. 275,0 m	III	21,92	+13,6
B-56	Baryt biały, otw. 32, gł. 336,0 m	IV	21,93	+13,4
B-57	Baryt biały, otw. 32, gł. 330,7 m	V	21,92	+13,7
B-48	Baryt gałązkowy, bezbarwny	III <sub>a</sub>	22,06	+7,1
B-50	Sfaleryt jasnożółty i zielony	VI	22,29	-3,3
B-51	Sfaleryt młodowy i czarny	III	22,30	-3,4
B-53	Piryt starszy od barytu		22,05	+7,8
<b>Góry</b>				
<b>Świętokrzyskie:</b>				
<b>Hucisko</b>				
21	Baryt biały ze środka żyły	IV	21,96	+11,8
22	Baryt biały z kontaktu	II	21,98	+10,9
23	Baryt biały z kontaktu	II	21,94	+12,6
39	Baryt biały ze środka żyły	III	21,96	+11,5
42	Baryt wiśniowy	I	21,92	+13,6
48	Baryt wiśniowy	II	21,93	+13,4
74	Baryt wiśniowy	I	21,92	+13,6
<b>Góra Zachęta</b>				
263	Baryt biały	III	21,86	+16,5
265	Baryt biały	VI	21,87	+16,2
277	Baryt biały	III	21,91	+13,9
279	Baryt wiśniowy	I	21,87	+16,2
283	Baryt wiśniowy	I	21,91	+14,0
289	Baryt wiśniowy	II	21,90	+14,8
<b>Wiśniówka</b>				
363	Baryt różowy		21,88	+15,4
365	Baryt różowy		21,90	+14,6
366	Baryt różowy		21,87	+16,0
<b>Kozi Grzbiet</b>				
603	Baryt różowy		21,90	+14,5
614	Baryt biały, igiełkowaty		21,87	+16,0
616	Baryt różowy		21,86	+16,6
620	Baryt biały		21,92	+13,8
<b>Strawczynek</b>				
642	Baryt biały grubokryst.		21,86	+16,6
643	Baryt biały		21,93	+13,1
644	Baryt biały grubokryst.		21,90	+14,4
646	Baryt szarordzawy, włókn.		21,93	+13,1
647	Baryt biały krystaliczny		21,92	+13,5
648	Baryt biały krystaliczny		21,90	+14,4
649	Baryt biały krystaliczny		21,91	+14,3
650	Baryt różowy		21,91	+14,1

We wszystkich barytach obserwuje się wzbogacenie w izotop ciężki S<sup>34</sup> oraz w siarczankach dolnośląskich nieznaczne wzbogacenie w izotop lekki. Na podstawie wykonanych badań tylko w przypadku obszaru sudeckiego można z większą pewnością twierdzić, że badane złoża barytów są pochodzenia hydrotermalnego. Stopień rozfrakcjonowania izotopów pomiędzy siarką siarczanową i siarczkową, jakkolwiek dość wysoki, nie osiąga



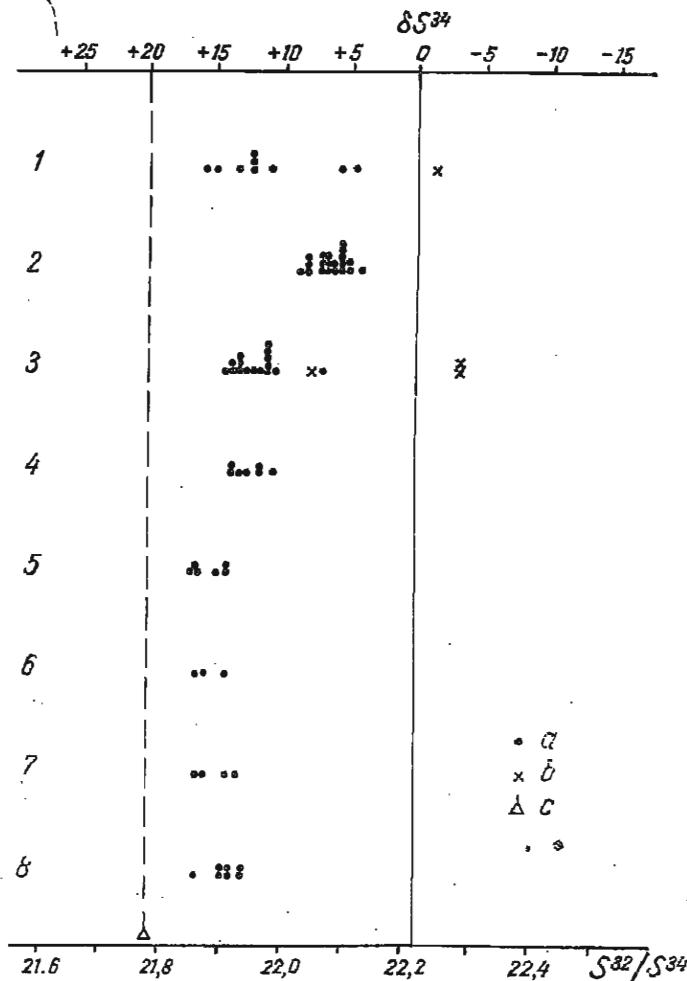


Fig. 2. Stosunki izotopowe siarki w barytach i siarczku dolnośląskich i świętokrzyskich złożach barytowych  
Isotope relations of sulphur in barytes and sulphides of the Lower Silesian and Świętokrzyskie Mts. baryte deposits

a — baryty; b — siarczki; c — średnia dla siarczanów oceanicznych

a — barytes, b — sulphides, c — average value for oceanic sulphates

1 — Stanisławów; 2 — Jedlińska; 3 — Boguszów; 4 — Hucisko; 5 — Góra Zachęta; 6 — Wiśniówka; 7 — Kozi Grzbiet; 8 — Strawczynek

jednak wartości ustalonych dla siarczanów pochodzenia morskiego (tab. 3). Ilość badanych próbek jest wprawdzie za mała, aby uważać wnioski te za udokumentowane, niemniej są one do przyjęcia, jeśli weźmie się pod uwagę obserwacje makro- i mikroskopowe poczynione wcześniej (A. Paulo, 1970; J. Pawłowska, 1970). W złożu Jedlińska siarczki nie były badane, tu

jednak wzbogacenie siarczanów w izotop ciężki nie jest duże i niewiele odbiega od wartości standartowej wzorca troilitowego, a w żadnej próbce nie osiąga wartości ustalonej dla siarki osadowej utworów permskich. Żyły te są epigenetyczne i — jak to zostało stwierdzone w badaniach geologicznych — młodsze od karbonu.

Tabela 3

Stopień rozfrakcjonowania izotopów między barytem a siarczkami  
w złożach Stanisławowa i Boguszowa

Nr próbki	Minerały	$\delta S \%$	Różnica
St-5	Baryt	+15,0	16,6
St-5a	Galena	-1,6	
B-49	Baryt	+12,2	15,5
B-50	Galena	-3,3	
B-49a	Baryt	+13,0	16,4
B-51	Sfaleryt	-3,4	

Geneza barytów świętokrzyskich może być dokładnie ustalona dopiero po skonfrontowaniu obecnych wyników z wynikami badań w siarczkach lub tylko pośrednio. Badania izotopów w obecnej pracy dotyczą próbek barytów epigenetycznych, występujących zazwyczaj w żyłach i impregnacjach w różnych skałach osadowych. Baryt z Wiśniówki występował w żyłach przecinającej piaskowce kambryjskie, baryty z góry Zachetna oraz Kozi Grzbiet — w dolomitach i wapieniach dewońskich, w Hucisku żyły przecinały utwory pstrego piaskowca, a próbki ze Strawczynka pochodziły z impregnacji w dewonie i dolnym wapieniu muszlowym. Mimo że skały otaczające są różnowiekowe, skład izotopowy siarki w różnych barytach złóż jest prawie jednakowy, jedynie tylko baryty z Huciska wykazują nieco niższą wartość wzbogacenia. Wszystko to przemawia raczej za przyjęciem koncepcji hydrotermalnego pochodzenia barytów. Gdyby baryty te były pochodzenia sedymentacyjnego, to dla wszystkich badanych wystąpień należałoby przyjąć wiek starszy od permu, zgodnie ze stwierdzeniem, że bakteryjne frakcjonowanie siarki siarczanowej prowadzi do zróżnicowania wiekowego, a wzbogacenie w izotop ciężki w permie wynosi +10%. Nie potwierdza to również procesu sekrecji lateralnej, gdyż różnowiekowe skały otaczające dostarczyłyby zapewne bardziej zróżnicowanych wyników.

Porównując wyniki uzyskane w badaniach barytów polskich z rozkładem stosunków izotopowych w siarce z różnych skał (tab. 4) widać, że wykazują one dużo niższe wzbogacenie niż siarczany morskie. Większość barytów świętokrzyskich oraz baryt ze Stanisławowa ma wartości zbliżone do siarczanów wysokotemperaturowych (do 375° C), natomiast baryt z Jedlinki nie wykazuje większych różnic w porównaniu z bazaltami.

Zmienność stosunków izotopowych w głównych generacjach barytów nie jest duża. Obniżona zawartość izotopu ciężkiego w niskotemperaturowych barytach płytkowych i gałązkowych ze Stanisławowa i Boguszowa może być wynikiem powierzchniowego utlenienia siarkowodoru. Proces

taki zachodzi, jak wiadomo, bez widocznego frakcjonowania izotopów (F. K. Szypulin, W. I. Winogradow, 1967). Ilość izotopu ciężkiego w tych barytach odpowiada stosunkom zawartym pierwotnie w siarkowodorze. Silnie zdysocjowany kwas siarkowy występujący w roztworach descenzyjnych ma dość istotne znaczenie w procesach ługowania skał starszych i powstawania barytów wietrzeniowych. Omawiane baryty tworzą się głównie w kawernach, szczelinach itp., natomiast baryt igiełkowaty z Boguszowa (próbka B-60) powstał zapewne ze zwietrzenia barytu, zachował on bowiem wzbogacenie charakterystyczne dla barytów głównych generacji. Podobny typ przeobrażeń zaobserwował H. Sakai (1957) w siarczanych, które powstały bezpośrednio z przeobrażenia siarczków.

Tabela 4

Stosunki izotopowe siarki  
w różnych skałach według A. P. Winogradowa

Rodzaj skał	$S^{32}/S^{34}$
Meteority kamienne	22,20
Meteority żelaziste	22,20
Siarka wulkaniczna	22,21
Skały ultrazasadowe	22,20
Bazalty	22,178
Granity	21,780
Siarczki magmowe	21,138
Siarczki hydrotermalne	22,148
Siarczany wysokotemperaturowe	21,885
Siarczany morskie	21,75

Wśród siarczków jedynie piryt z Boguszowa wykazuje wyraźne odchylenie w kierunku abundancji dodatniej (próbka B-53). Jak to wykazały wcześniejsze badania petrograficzne (J. Pawłowska, 1970), piryt ten jest starszy od żył barytowych, a genetycznie jest on związany z bituminami uwalnianymi w procesie metamorfizacji węgla kamiennego niecki wąbrzyskiej. Powstał on zapewne w wyniku redukcji siarczanów wytrąconych z roztworów descenzyjnych lub sekrecji lateralnej. Wiadomo bowiem z poprzednich rozważań, że redukcja siarki siarczanowej w warunkach podwyższonych temperatur prowadzi do wzbogacenia powstających siarczków w izotop ciężki.

Na ogół piryty, w których siarka siarczkowa powstaje przez redukcję siarczanów w wyniku redukcyjnej działalności bakterii, wykazują dużo wyższe wzbogacenie w izotop ciężki  $S^{34}$ . K. Gehlen i H. Nielsen (1969) badając siarczki z polskich złóż cynkowo-ołowiowych Górnego Śląska wykazali abundancję w pircie w zakresie od +34,6 do +61,1‰. Zawartość izotopu ciężkiego w sfalerycie z tych złóż wahała się od +1,1 do +54,3‰, a w galenie od +0,1 do +10,5‰.

Poprzednie badania sfalerytów złóż górnośląskich przeprowadzone przez W. Żuka i E. Chomicza (K. Gehlen, H. Nielsen, 1969) wykazały zawartość izotopu ciężkiego w przedziale +36,9÷+44,2‰. Wyraźne wzbogacenie siarczków w izotop ciężki oraz wysoka zmienność wartości dopro-

wadziła autorów do wniosku, że siarka siarczkowa w tych złożach była doprowadzona przez silnie zasolone roztwory salinarne.

Jakkolwiek interpretacja wyników badań siarczków dolnośląskich złóż barytów musi być ograniczona, ze względu na niewielką liczbę oznaczeń, to jednak już na obecnym etapie można zaryzykować stwierdzenie, że siarczki te powstały w innym środowisku niż złoża górnośląskie.

Pomijając anomalne odchylenia w rozkładzie stosunków izotopowych w próbkach barytów wietrzeniowych, rozpiętość zmienności w barytach głównych generacji hydrotermalnych nie jest duża i waha się w granicach od +3,1‰ w Boguszowie do +4,8‰ w Stanisławowie. Wyniki te upoważniają do stwierdzenia, że roztwory hydrotermalne, z których wykryształizowały baryty, pochodzą z dyferencjatów magmowych i można je zaliczyć do roztworów subwulkanicznych. Gdyby źródłem siarki były roztwory mieszane, zmienność powinna być daleko wyższa. Wniosek ten przeczy stwierdzeniom D. Harzera, J. Pilota i R. Starke (1964), którzy dla formacji fba barytów saksońskich, mimo ich niewielkiego zróżnicowania w izotopach, przyjmują pochodzenie z roztworów mieszanych (tab. 2).

W barytach Jedlinki wzbogacenie w izotop ciężki jest dużo niższe w głównych generacjach Stanisławowa i Boguszowa. Mimo że wartości te w Jedlince są zbliżone do wzbogacenia w barytach wietrzeniowych, wykazanych w dwóch pozostałych złożach, to jednak przyjęcie we wszystkich przypadkach jednakowej genezy byłoby trudne do udowodnienia. Zbieżność ta jest zapewne przypadkowa. Łączenie genezy wymagałoby udowodnienia, że baryty z Jedlinki pochodzą z regeneracji starszych złóż siarczkowych lub siarczanowych o obniżonej zawartości izotopu ciężkiego. Dużo wyższa byłaby w tym przypadku zmienność stosunków izotopowych, co towarzyszy procesom utleniającym, a tymczasem rozpiętość oznaczeń w Jedlince jest nawet niższa od tych wartości w głównych generacjach barytów Stanisławowa. Wydaje się, że główną przyczyną niskiej abundancji w Jedlince jest z jednej strony inny rodzaj magmy dostarczającej roztworu subwulkanicznego, z drugiej zaś — niższy wiek powstawania żył. Magma bazaltowa dostarcza zapewne roztworów o nieco odmiennym chemizmie niż magma hybrydowa, a to wpływa niewątpliwie na rozdział stosunków izotopowych w siarce (porów. tab. 4). Przyjęcie praw kinetyki chemicznej w interpretacji procesu frakcjonowania siarki prowadzi do uznania jednoczesnego wpływu czynnika wiekowego na efekt rozdziału izotopowego.

Zmiany składu izotopowego siarki w roztworach hydrotermalnych w zależności od wieku zaobserwowali na przykładzie następstwa genetycznego siarczków M. L. Jensen (1957) oraz W. U. Ault i J. L. Kulp (1960). W. U. Ault i J. L. Kulp badali wielofazowe kryształki pospolitych siarczków z różnych złóż północnej części kontynentu amerykańskiego. Różnica w stosunkach izotopowych pomiędzy różnowiekowymi generacjami jednego kryształu galeny z kopalni Indian Creek w stanie Missouri wynosiła 0,75‰, podobne wartości zaobserwowano w kryształach generacji sfelerytowo-galenowej i sfelerytowo-markasytowej w północno-zachodniej części rejonu złożowego Illinois. Inne przykłady podaje również W. A. Ault (1961) i stwierdza wówczas, że „istnieją dane, które wskazują na obecność zmian (w zależności od wieku) składu izotopowego roztworów hydrotermalnych w procesie mineralizacji”.

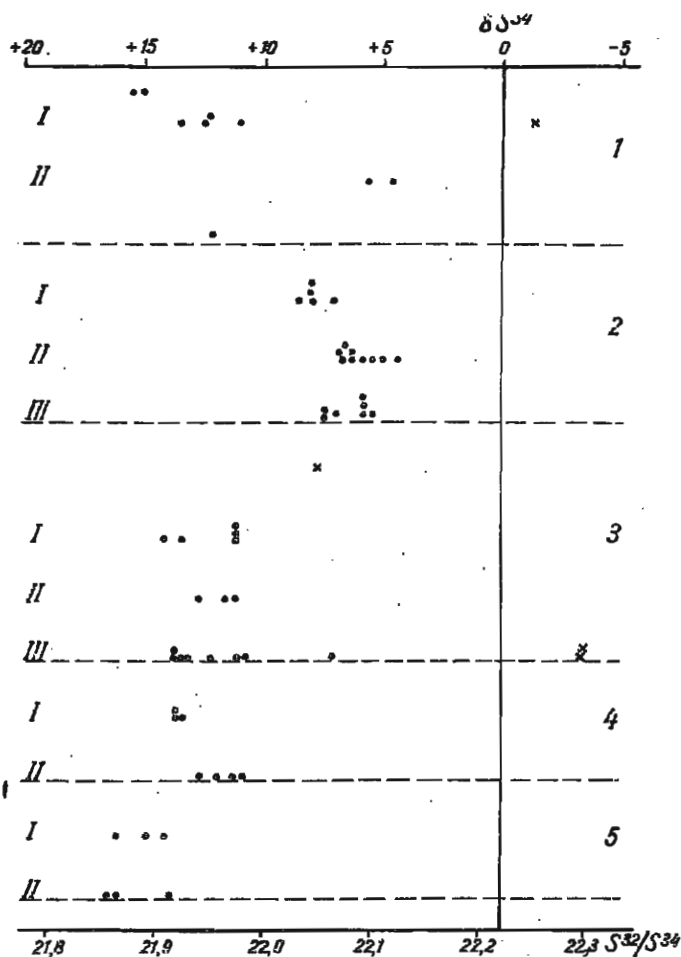


Fig. 3. Stosunki izotopowe siarki w barytach poszczególnych generacji (I—III)

Isotope relations of sulphur in barytes of the individual generations (I—III)

Objaśnienia jak na fig. 2

Explanations as in Fig. 2

Przypuszczenia o zróżnicowaniu wiekowym można również podjąć na podstawie badań barytów polskich (fig. 3). Różnice składu izotopowego w poszczególnych generacjach zaobserwowano w Stanisławowie, Jedlinie i Hucisku.

A. Paulo (1970) przedstawiając kolejność krystalizacji różnych generacji barytowych w Stanisławowie uważa, że fluoryt i siarczki towarzyszyły głównej fazie mineralizacji barytovej tylko w początkowym etapie, a główna masa barytu I generacji powstała pod koniec fazy mineralizacyjnej. Różnice te są widoczne również w abundancji izotopów (fig. 3). W Jedlinie i Hucisku obserwuje się przesunięcie wartości wzbogacenia

między generacjami oddzielonymi fazami tektonicznymi. Najstarsza generacja barytowa w Jedlince reprezentowana jest przez mylonit kwarcowo-barytowy (J. Pawłowska, 1970) i różni się zdecydowanie stopniem kataklazy od pozostałych, młodszych generacji. W Hucisku baryt różowy I generacji występuje w okruchach brekcji spojonej barytem białym II generacji.

Tabela 5

Stosunki izotopowe w złożach dolnośląskich

Złoże	$\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$
Stanisławów	18,21	15,66	38,22
Boguszów	18,40	15,75	38,38
Jedlinka	18,67	15,50	38,60

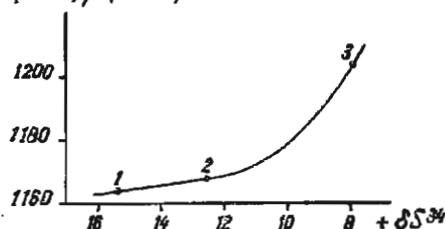
Na podstawie przedstawionych faktów można zaryzykować twierdzenie, że różnice w stosunkach izotopowych zaznaczają się albo w roztworach mineralizacyjnych o anomalnej zmienności reżimu chemicznego — tak jak w Stanisławowie<sup>1</sup> — lub też w generacjach oddzielonych od siebie fazami tektonicznymi. Trzeba tu również podkreślić, że jedno stwierdzenie nie wyklucza drugiego i obydwa są związane z różnicami wiekowymi.

$$\left( \frac{Pb^{208}}{Pb^{204}} \right) / \left( \frac{Pb^{207}}{Pb^{204}} \right)$$

Fig. 4. Korelacja stosunków izotopowych w galenie i barytach dolnośląskich

Correlation of isotope relations in galena and barytes from the Lower Silesian area

1 — Stanisławów; 2 — Boguszów;  
3 — Jedlinka



Galena towarzysząca I generacji barytowej w Stanisławowie oraz III w Boguszowie badana była na zawartość izotopów ołowiu (J. Chrt, H. Bolduan i in., 1968). Oznaczenia izotopów wykonane były przez J. Legierskiego w Pradze. Podobny typ badań na galenie z Jedlinki przeprowadził J. Lis w 1963 r. w Laboratorium Badania Wieku Bezwzględne IG w Warszawie. Wyniki tych oznaczeń przedstawione są w tab. 5. Uwzględniając różnice wynikające z warunków technicznych i aparaturowych laboratoriów w Pradze i Warszawie i przeliczając uzyskane wartości według jakiegokolwiek modelu geologicznego (J. Borucki, J. Lis, 1966) widać, że kolejność wiekowa badanej galeny jest następująca: najstarsza — Stanisławów, nieco młodsza — Boguszów, a najmłodsza — Jedlinka.

<sup>1</sup> Termodynamika reżimu chemicznego w roztworach hydrotermalnych barytów dolnośląskich, która uzasadnia powyższy wniosek, jest przedmiotem osobnych moich badań.

Rozkład stosunków izotopowych siarki w odpowiednich generacjach barytowych wykazuje podobny spadek wartości co stosunki izotopowe ołowiu w galenie. Wartości te są przedstawione w tab. 6 oraz na fig. 4. J. Legierski oznaczył wiek galeny ze Stanisławowa i Boguszowa na okres popermiski (trias — jura). Jeśli zatem żyły w Jedlinie są młodsze, to można im przypisać wiek trzeciorzędowy. Hipoteza ta jest zgodna także z wnioskami wynikającymi z analizy źródeł magmowych roztworów subwulkanicznych, omawianych przy interpretacji tab. 4. Roztwory hydrotermalne w Boguszowie i Stanisławowie miały zapewne związek z waryscyjską magmą hybrydową, której obecność na tych obszarach udowodniona jest karbońskimi i permskimi skałami wulkanicznymi, natomiast baryt w Jedlinie wykrystalizował z roztworów oddzielonych od resztkowej magmy bazaltowej.

Tabela 6

Korelacja oznaczeń izotopów ołowiu i siarki w złożach

Złoże	$\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} / \frac{Pb^{207}}{Pb^{204}}$	$\delta S^{34}$ średnio
Stanisławów	1,163	+15,4
Boguszów	1,169	+12,6
Jedlinka	1,204	+8,0

Tu powstaje zasadnicza niezgodność z poprzednimi moimi przypuszczeniami. We wcześniejszej swej pracy (J. Pawłowska, 1970) łączyłam wiekowo i paragenetycznie baryty Jedlinki i Boguszowa. W świetle obecnych badań wnioski te wymagają powtórnej rewizji. Może to jednak nastąpić dopiero po ocenie temperaturowych warunków powstawania obydwu złóż, gdyż jak wiadomo z poprzednich rozważań, temperatura powstawania minerałów siarczanowych ma duże znaczenie w procesach frakcjonowania. Badania te będą przedmiotem osobnych rozważań.

### WNIOSKI

Prezentując wyniki badań izotopów siarki w barytach zdaję sobie sprawę z hipotetycznej natury przedstawionych wniosków. Wiąże się to z jednej strony z niewielką ilością przebadanych próbek i niekompletnym ich doborem, z drugiej zaś z faktem, że interpretacja wyników badań izotopów siarki na świecie nie jest jeszcze ostatecznie uzgodniona i ciągle budzi wątpliwości. Wyniki badań barytów polskich podaję z nadzieją, że będą one w odpowiednim czasie wykorzystane przez innych badaczy. Być może do tej pory zostanie uzgodniona właściwa interpretacja procesów frakcjonowania siarki i wnioski te posłużą do właściwego przedstawienia warunków geologicznych i procesów, które doprowadziły do koncentracji barytów.

W świetle wyżej przedstawionych badań przyjmuję następujące wnioski:

1. Baryty dolnośląskie i świętokrzyskie są pochodzenia hydrotermalnego.

2. Źródłem roztworów hydrotermalnych w Boguszowie i Stanisławowie była magma hybrydowa, natomiast baryty w Jedlinie wykryły się z subwulkanicznych roztworów oddzielonych od resztkowej magmy bazaltowej.

3. Badania izotopów siarki potwierdziły ustalone uprzednio na podstawie badań izotopów ołowiu zróżnicowanie wiekowe pomiędzy barytami dolnośląskimi.

Zakład Ziół Surowców Skalnych  
Instytutu Geologicznego  
Warszawa, ul. Rakowiecka 4  
Nadesłano dnia 22 września 1970 r.

### PIŚMIENNICTWO

- AULT W. U., KULP J. L. (1960) — Sulfur isotopes and ore deposits. *Econ. Geol.*, **55**, nr 1, p. 73—100. New Haven, Urbana.
- BORUCKI J., LIS J. (1966) — Skład izotopowy i wiek bezwzględny ołowiu z galeny obszaru śląsko-krakowskiego. *Kwart. geol.*, **10**, p. 911—929, nr 4. Warszawa.
- BUSCHENDORF F., NIELSEN H., PUCHELT H., RICKE W. (1963) — Schwefel-Isotopen — Untersuchungen am Pyrit — Sphalerit — Baryt — Lager Meggen — Lenne (Deutschland) und verschiedenen Devon Evaporiten. *Geochim. Cosm. Acta*, **27**, p. 501—523, nr 5. Oxford, London, New York, Paris.
- CHRT J., BOLDUAN H., BERNSTEIN K. H., LEGLERSKI J. (1968) — Räumliche und zeitliche Beziehungen der endogenen Mineralisation der Böhmisches Masse zu Magmatismus und Bruchtektonik. *Zeitsch. Angew. Geol.*, **14**, nr 7, p. 362—377. Berlin.
- GAVELIN S., PARWEL A., RYHAGE R. (1960) — Sulfur isotope fractionation in sulfide Mineralisation. *Econ. Geol.*, **55** p. 510—530, nr 3. New Haven, Urbana.
- GEHLEN K., NIELSEN H., RICKE W. (1962) — S-Isotopen — Verhältnisse in Baryt und Sulphiden aus hydrothermalen Gängen im Schwarzwald und jüngeren Baryt -gängen in Süddeutschland und ihre genetische Bedeutung. *Geochim. Cosm. Acta*, **26**, p. 1189—1207, nr 12. Oxford, London, New York, Paris.
- GEHLEN K., NIELSEN H. (1969) — Schwefel-Isotope aus Blei — Zink — Erzen von Oberschlesien. *Mineral. Deposita*, **4**, p. 309—310, nr 3. Berlin, Heidelberg, New York.
- HARZER D., PILOT J., STARKE R. (1964) — Schwefel und Sauerstoffisotopen — Verhältnisse von Bariten des sächsischen Erzgebirges. *Berg. Akad.*, **16**, p. 709—713, nr 12. Freiberg.
- JENSEN M. L. (1967) — Sulfur isotopes and mineral paragenesis. *Econ. Geol.*, **52**, p. 269—281, nr 3. New Haven, Urbana.



- JENSEN M. L. (1959) — Sulfur isotopes and hydrothermal mineral deposits. *Econ. Geol.*, 54, p. 374—394, nr 3. New Haven, Urbana.
- KRAUSKOPF K. B. (1957) — The heavy metal content of magmatic vapor at 600° C. *Econ. Geol.*, 52, p. 786—807, nr 7. New Haven, Urbana.
- LIS J. (1969) — Badania składu izotopowego ołowiu z galenitów dolnośląskich. *Arch. Inst. Geol. (maszynopis)*. Warszawa.
- NAKAI N., JENSEN M. L. (1964) — The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. *Geochim. Cosm. Acta*, 28, p. 1893—1912, nr 12. Oxford, London, New York, Paris.
- OELSNER O. (1960) — Möglichkeiten zur Mobilisation von Blei — Zinkerzen aus bestehenden Lagerstätten und Kriterien zu ihrer genetische Einstufung. *N. Jb. Miner.*, 94, p. 201—232, nr 1. Stuttgart.
- PAULO A. (1970) — Złoże barytu w Stanisławowie na tle przejawów mineralizacji w północno-wschodniej części Gór Kaczawskich *Arch. Akad. Gór.-Hutn. (maszynopis)*. Kraków.
- PAWŁOWSKA J. (1970) — Mineralizacja barytowa w północnej części niecki śród-sudeckiej. *Pr. Inst. Geol.*, 59, p. 97—124. Warszawa.
- SAKAI H. (1957) — Fraktionation of sulfur isotopes in nature. *Geochim. Cosm. Acta.*, 12, p. 150—160, nr 2. Oxford, London, New York, Paris.
- TUDGE A. P., THODE H. G. (1950) — Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulfur. *Can. Journ. Res.*, 28 [B], p. 567—578, nr 9. Ontario.
- WINOGRADOW A. P. (1958) — The isotopic composition of rocks of the earth and of meteorites. *Geochim. Cosm. Acta*, 15, p. 80—90, nr 1—2. Oxford, London, New York, Paris.
- ZŁOTOWSKI I., STROKA A. (1960) — A study of the relative abundance ratio of isotopes <sup>32</sup>S and <sup>34</sup>S in some polish native sulfur deposits. *Nukleonika*, 5, p. 233—252, nr 5. Warszawa.
- БАДАЛОВ С. Т., ВИНОГРАДОВ В. И. (1967) — К вопросу об источниках серы в эндогенных месторождениях северо-западного Карамазара. В: *Изотопы серы и вопросы рудообразования*, стр. 72—83. Москва.
- ВИНОГРАДОВ В. И. (1967 a) — Распределение изотопов серы в минералах рудных месторождений. В: *Изотопы серы и вопросы рудообразования*. Наука, стр. 7—37. Москва.
- ВИНОГРАДОВ В. И. (1967 b) — Роль сульфатов в рудообразовании. В: *Изотопы серы и вопросы рудообразования*. Наука, стр. 128—145. Москва.
- ВИНОГРАДОВ В. И., БЕЛЫЙ В. М. (1967) — Экспериментальное определение изотопного фракционирования серы при высокотемпературном восстановлении сульфатов. В: *Изотопы серы и вопросы рудообразования*. Наука, стр. 118—127. Москва.
- ОЗЕРОВА Н. А., АЙДИНЯН Х. Н., ВИНОГРАДОВ В. И. (1967) — Изотопный состав серы ртутных месторождений. В: *Изотопы серы и вопросы рудообразования*, стр. 84—105. Москва.
- ОЛТ И. Ю. (1961) — Изотопные фракционирование серы в геохимических процессах. В: *Геохимические исследования*, стр. 308—332. Изд. И. Л. Москва.
- ТОД Г., МОНСТЕР Д. (1964) — Распространенность изотопов серы в эвапоритах и древних оксанах. В: *Химия Земной коры*, 2, стр. 589—601. Наука. Москва.
- ШИПУЛИН Ф. К., ВИНОГРАДОВ В. И. (1967) — Об изотопах серы в рудах Дайкесана. В: *Изотопы серы и вопросы рудообразования*. Наука, стр. 59—71. Москва.

Ядвига ПАВЛОВСКА

## ИЗОТОПНЫЕ СООТНОШЕНИЯ СЕРЫ В ПОЛЬСКИХ БАРИТОВЫХ ЗАЛЕЖАХ

## Резюме

Изотопы серы были исследованы в двух больших регионах. В Судетах обозначены изотопные соотношения в баритах и парагенетических сульфидов в залежах Станиславув, Едлинка и Богушув, а в Свентокшских горах в пунктах минерализации: Хуциско, Гора Закегна, Вишнювка, Кози Гжбет и Стравчинек. Обозначения произведены по отношению к эталону  $\text{FeS}_2$  метеорита из Спиро — Туннель, в котором соотношение  $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$  определено равным 22,22.

Вначале рассмотрено развитие взглядов на процесс фракционирования изотопов серы, а в таб. 1, 2 и на фиг. 1 представлены литературные данные, касающиеся мировых баритовых залежей.

В образцах польских баритов наблюдается обогащенность тяжелыми изотопами  $\text{S}^{34}$  (табл. 3, фиг. 2). Наряду с баритами, выделенными в главных генерациях залежей, были исследованы также гипергенные бариты, которые образовались либо в процессе редукции сероводорода (образец St-9, St-9a, D-48), либо при выветривании баритов (образец B-60). Изменчивость изотопных соотношений в баритах главных генераций низка, а обогащенность тяжелыми изотопами не превышает +16,6%. В парагенезе с баритом сульфиды (галенит, сфалерит) проявляют незначительную обогащенность легкими изотопами. Старший чем барит, пирит (образец B-53) обогащен тяжелым изотопом, а его генезис связан с битуминами, образующимися в процессе метаморфизации каменного угля.

На основании изотопных, геологических и петрографических исследований установлено, что все бариты имеют гидротермальное происхождение. Сера в баритах Богушова и Станиславова была перенесена субвулканическими растворами, разделенными в процессе дифференциации гибридной магмы, а растворы в Едлинке образовались из остаточной базальтовой магмы. Баритовые генерации Станиславова, Едлинки и Хуциска проявляют возрастную дифференциацию (фиг. 3). Различия наблюдаются между генерациями с дифференцированным химическим режимом раствора (Станиславов) или разделенными тектоническими фазами (Едлинка, Хуциско). Сравнение результатов изотопных исследований серы с результатами определения абсолютного возраста галенита (табл. 7, фиг. 4) из нижнесилезских залежей подтверждают наличие возрастной дифференциации. На основании исследований изотопов галенита и серы возраст баритов Станиславова и Богушова определен как триасовый — юрский, а барита Едлинки как третичный.

Jadwiga PAWŁOWSKA

## ISOTOPE RELATIONS OF SULPHUR IN POLISH BARYTE DEPOSITS

## Summary

Sulphur isotopes have been analysed in two large regions. In the Sudetes the isotope relations have been determined in barytes and paragenetic sulphides from the following deposits: Stanisławów, Jedlinka and Boguszów, and in the Świętokrzyskie Mountains from the following points of mineralization: Hucisko, Góra Za-

chetna, Wiśniówka, Kozi Grzbiet and Strawczynek. The determinations have been made in relation to the pattern  $\text{FeS}_2$  of a meteorite from Spiro-Tunnel, in which the  $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$  ratio has been determined as 22,22.

The development of the conceptions concerning the course of the processes of sulphur isotope fractionation is discussed, and literature data on the baryte deposits in the world are shown in Tabs. 1, 2 and in Fig. 1.

Heavy isotope  $\text{S}^{34}$  is found to occur in Polish baryte samples in an increased amount (Tab. 3, Fig. 2). Along with the barytes distinguished in the main deposit generations also hypergenic barytes have been examined. The latter ones were formed either during the process of sulphuretted hydrogen reduction (samples St-9, St-9a, B-48), or as a result of baryte weathering (sample B-60). Variability of isotope relations in barytes of main generations is low, and the enrichment in heavy isotope does not exceed +16,8 ‰. Sulphides, paragenetic with baryte (galena, sphalerite), show a slight enrichment in light isotope here. Pyrite, older than baryte (sample B-53), is enriched in heavy isotope, its genesis being related to the bitumens produced during the process of hard coal metamorphisation.

It has been established on the basis of isotope, geological and petrographical examinations that all the barytes are of hydrothermal origin. Sulphur found to occur in barytes of Boguszów and Stanisławów was brought by sub-volcanic solutions separated in the process of differentiation of hybrid magma, whereas the solutions at Jedlinka came from the relict basaltic magma here. The baryte generations at Stanisławów, Jedlinka and Huciska reveal age differentiation (Fig. 3). The differences may be observed between the generations characterized by differentiated chemical nature of the solution (Stanisławów) or the separated tectonic phases (Jedlinka, Hucisko). A comparison of the results of isotope examinations of sulphur with the results of the absolute age determination in galena (Tab. 7, Fig. 4) from the Lower Silesian deposits proves this age differentiation. The examinations of galena and sulphur isotopes point to the Triassic-Jurassic age of the barytes from Stanisławów and Boguszów, and to the Tertiary age of the barytes from Jedlinka.