

Jan CZERMIŃSKI

Zmienność stosunków izotopowych siarki w siarczanach wapnia w skorupie ziemskiej*

WSTĘP

Siarka występująca w różnych środowiskach w przyrodzie jest reprezentowana przez 2 izotopy trwałe: ^{32}S i ^{34}S , przy czym zdecydowaną przewagę ilościową ma izotop lżejszy. W przyrodzie stosunek $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ wynosi średnio 22, lecz w różnych środowiskach kształtuje się on odmiennie. W niniejszym artykule mam zamiar przedstawić zagadnienie zmienności tego stosunku w osadowych siarczanach wapnia powstałych w skorupie ziemskiej, a także w wodzie morskiej na przestrzeni dziejów geologicznych.

Badania ostatnich 20 lat dostarczyły obfitego materiału faktograficznego, przy czym ośrodki najbardziej zaawansowanych badań znajdują się w USA, ZSRR, Japonii i RFN. Prace tego typu zaczęły się rozwijać wielokierunkowo również w Polsce. Badania izotopowe w odniesieniu do geologii prowadzone są głównie w Zakładzie Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie, szczególnie dla tych ośrodków geologicznych, w których skryształizowały się potrzeby przeprowadzenia badań składu izotopowego pierwiastków. Prowadząc wspólnie z doc. drem T. Osmólskim badania izotopowe siarki i węgla zawartych w siarczanach, siarce rodzimej i węglanach, skorzystaliśmy również z pomocy Zakładu Fizyki Jądrowej UMCS, gdzie wykonano analizy, a także udzielono cennych rad.

Kierownikowi Zakładu prof. drowi W. Żukowi oraz jego współpracownikom, a zwłaszcza drowi S. Hałasowi, wyrażam głęboką wdzięczność. Serdecznie dziękuję doc. drowi T. Osmólskiemu za pomoc i rady przy wykonywaniu niniejszego opracowania.

WYJAŚNIENIA TERMINOLOGICZNE

Dla określenia stosunku izotopów siarki ^{32}S i ^{34}S przyjęło się stosowanie wartości δ (delta), która wyraża w promilach względną różnicę stosunków izotopowych badanej próbki i wzorca i da się wyrazić wzorem:

* Jest to fragment większej nie ukończonej pracy Autora.

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

Jako wzorzec do badań składu izotopowego siarki służy siarka pochodzenia meteorytowego (troilit), zawarta w siarczku żelaza (FeS), w którym skład izotopowy jest nadzwyczaj stały i wynosi 22,22‰.

W praktycznym postępowaniu z materiałem analitycznym oraz przy interpretacji wyników badań zamiast bezpośrednich wartości $\delta \text{ }^{34}\text{S}\text{‰}$ podaje się w promilach różnice $\delta \text{ }^{34}\text{S}$ badanej próbki i wzorca. Wartość $\delta \text{ }^{34}\text{S}$ wzorca, wynosząca 22,22‰ na osi współrzędnych, znajduje się wówczas w punkcie zerowym. Tym samym wartości $\delta \text{ }^{34}\text{S}$ dla próbek o zawartości ^{34}S mniejszej niż we wzorcu — reprezentujących tzw. siarkę lekką — są ujemne, natomiast dla próbek o zawartości ^{34}S większej niż we wzorcu — reprezentujących tzw. siarkę ciężką — są dodatnie.

Zagadnienia te w polskiej literaturze geologicznej znalazły ostatnio odbicie w pracach: J. Pawłowskiej (1971), W. Żuka, S. Hałasa, J. Lisa, J. Szaran (1973), W. Żuka, J. Szaran, S. Hałasa, J. Lisa (1973) oraz J. Czermińskiego i T. Osmólskiego (1974). Przedmiot ten został też naświetlony w bogatej literaturze zagranicznej.

CEL PRACY

Opracowując zagadnienie stosunków izotopowych siarki (J. Czermiński, T. Osmólski, 1974) uznałem za celowe rozwinięcie interpretacji zmienności stosunku izotopów ^{34}S i ^{32}S w siarczanach wapnia na przestrzeni dziejów Ziemi. Zmienność $\delta \text{ }^{34}\text{S}\text{‰}$ wykazuje bowiem wahania (fig. 1), które muszą mieć swoje źródło nie tylko w środowisku egzogenicznym, ale także w działalności endogenicznej. Wahania te w swoim charakterze mają pewne przejawy cykliczności.

W niniejszym opracowaniu mam zamiar rozwinąć niektóre aspekty przedstawione w pracy W. T. Holsera i I. R. Kaplana (1966). Badacze ci opierając się na licznych wynikach badań składu izotopowego ^{34}S i ^{32}S w różnowiekowych ewaporatach wykazali nadzwyczaj ciekawy przebieg zmian stosunku tych izotopów — od najwyższego prekambriu do czwartorzędu. Ponadto określili oni stosunek $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ w siarce jonu siarczanowego wód morskich.

Moim zdaniem, materiał zebrany i zilustrowany przez cytowanych autorów sugeruje, że zmienność stosunku $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ w różnowiekowych ewaporatach rejestruje z jednej strony selektywne, pod względem składu izotopowego, wytrącanie się siarki, z drugiej zaś — wielkie procesy endogeniczne, w czasie których następuje odświeżenie składu izotopowego siarki w kierunku ^{34}S . Podczas sedymentacji siarczanów w otwartym środowisku morskim istnieje tendencja wcześniejszego przechodzenia do osadu siarki wzbogaconej w izotop ciężki i z biegiem czasu w wodzie zostaje siarka coraz „lżejsza”. Jednakże w środowisku egzogenicznym co

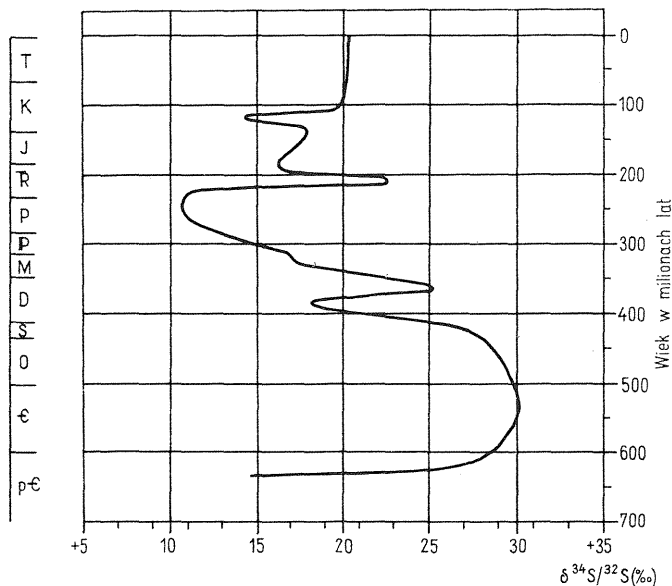


Fig. 1. Krzywa zmian składu izotopowego siarki od prekambriu do czwartorzędu (wg W. T. Holsera i I. R. Kaplana, 1966)

Sulphur-isotope age curve (after W. T. Holser and I. R. Kaplan, 1966)

pewien okres następują gwałtowne zmiany w składzie izotopowym siarki, „cofające” w efekcie stosunek $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ w stronę siarki ciężkiej. Uważam, że „cofnęcia” te wynikają z gwałtownego wprowadzenia — dzięki działalności endogenicznej — dużych ilości siarki do atmosfery i hydrosfery w postaci SO_2 , w którym znajduje się stosunkowo duża zawartość ^{34}S . Wahania składu izotopowego siarki w różnowiekowych siarczanach zawartych w gipsach i anhydrytach przedstawia fig. 1.

EWAPORATY Z RÓŻNYCH OKRESÓW GEOLOGICZNYCH

Ewaporaty znane są w skorupie ziemskiej we wszystkich okresach geologicznych od kambru do czwartorzędu. Tworzą się one masowo również współcześnie. Pewne ich ilości występują niewątpliwie także w prekambriu. F. Lotze (1968) twierdzi jednak, że nie są znane ewaporaty, które z całą pewnością należałyby do prekambriu. Nawet formację *Bitter Springs* w Australii, zawierającą ewaporaty i uważaną za prekambryjską, zalicza on do dolnego kambru. Należy tu dodać, że J. W. Schopf (1968) w utworach krzemionkowych tej właśnie formacji stwierdził szczątki flory prekambryjskiej i określił jej wiek bezwzględny na 800—900 mln lat.

Uważam jednak, że nie można wykluczyć możliwości tworzenia się ewaporatów również w najstarszym prekambriu i fakt występowania ich

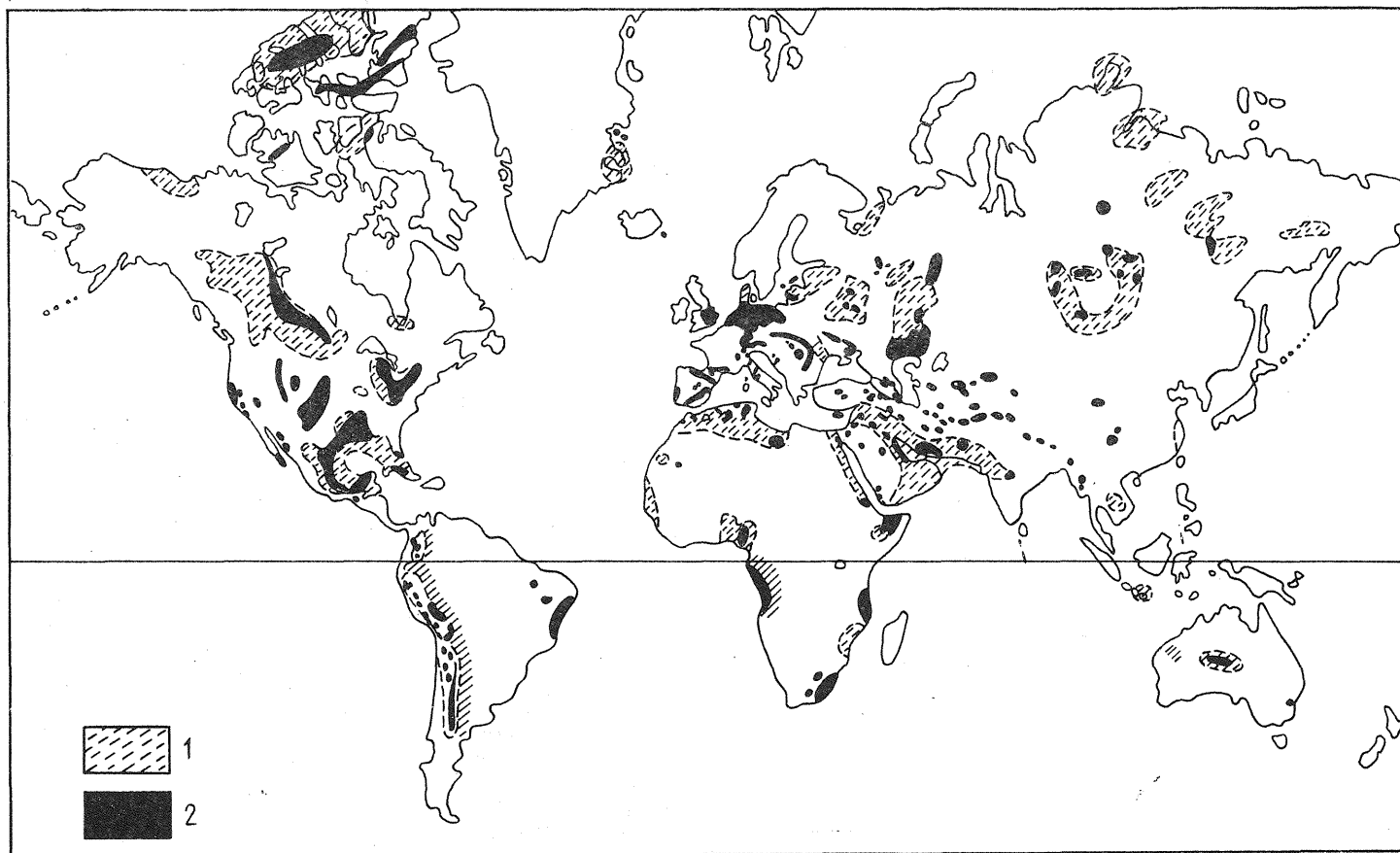


Fig. 2. Rozprzestrzenienie różnowiekowych ewaporatów (wg F. Lotzego, 1968)

Distribution of evaporites of different age (after F. Lotze, 1968)

1 — obszary występowania gipsów i anhydrytów; 2 — obszary występowania soli

1 — occurrence of gypsum and anhydrites; 2 — occurrence of salt

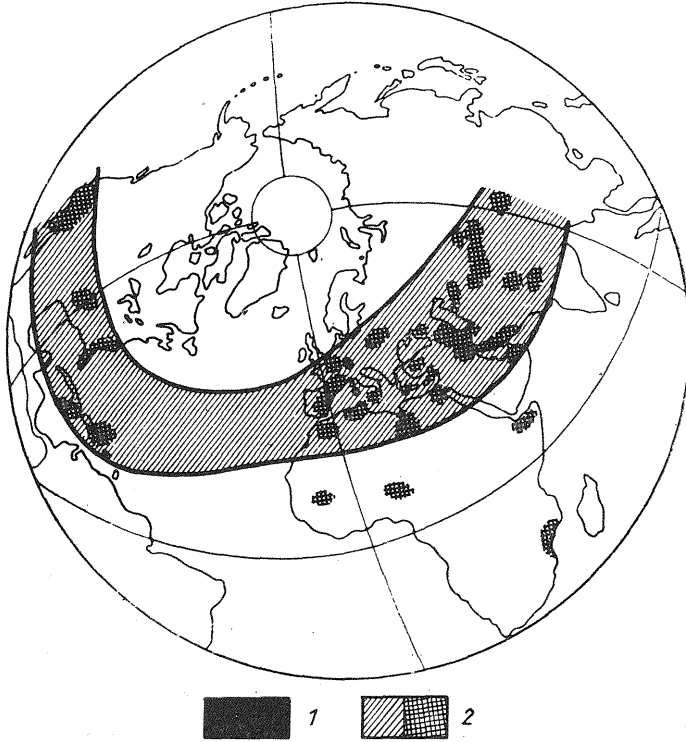


Fig. 3. Rozprzestrzenienie ewaporatów w paleogenie (wg F. Lotzego, 1968)

Distribution of evaporites in the Palaeogene (after F. Lotze, 1968)

- 1 — obszary występowania soli kamiennych i potasowych; 2 — obszary występowania gipsów i innych ewaporatów
 1 — occurrence of rock salt and potassium salt; 2 — occurrence of gypsum and other evaporites

w formacji *Bitter Springs* nie może być uważany za argument przeciwko jej prekambryjskiemu wiekowi. Mniejsze rozprzestrzenienie ewaporatów prekambryjskich w stosunku do późniejszych systemów wynika głównie z tego, że większość ich uległa zniszczeniu zarówno w wyniku erozji, jak i metamorfizmu.

Figura 2 wykazuje, że różnowiekowe ewaporaty znajdują się na wszystkich kontynentach i we wszystkich szerokościach geograficznych, jednakże przede wszystkim mogły się one tworzyć w szerokościach małych i średnich. Przykładem obrazującym, jakie szerokości geograficzne mogły tu wchodzić w rachubę, jest rozmieszczenie ewaporatów paleogeńskich (fig. 3). Na półkuli północnej południowa granica zasięgu ich występowania znajdowała się w pobliżu zwrotnika Raka, północna zaś między 45° a 55° szerokości geograficznej. Należy zaznaczyć, że w zależności od warunków paleoklimatycznych i rozwoju mórz — częściowo odciętych od oceanu światowego — w których tworzyły się ewaporaty okresowo i lokalnie mogły następować pewne odchylenia od tych ram. W wyniku

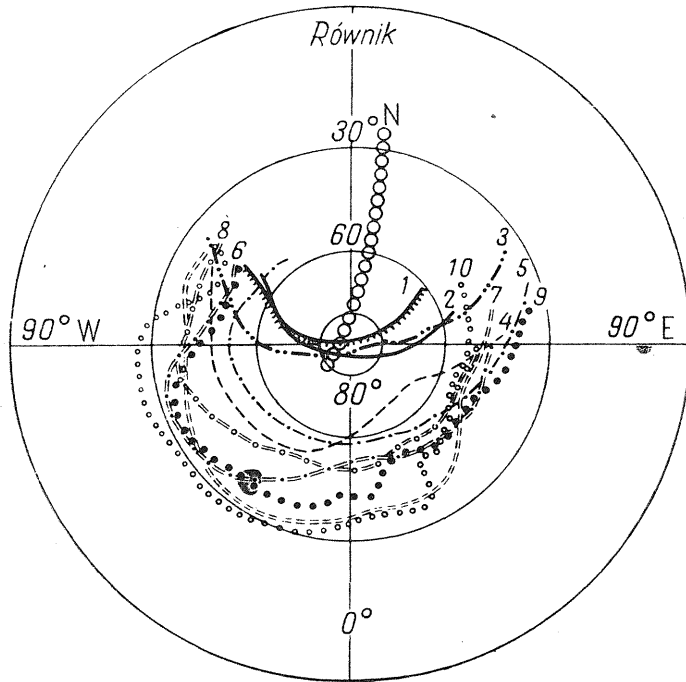


Fig. 4. Północne granice rozprzestrzenienia ewaporatów na półkuli północnej w poszczególnych okresach geologicznych (wg F. Lotzego, 1968)

Northern boundaries of the distribution of evaporites in the Northern Hemisphere in the particular geological periods (after F. Lotze, 1968)

1 — ordowik i sylur; 2 — dewon; 3 — karbon; 4 — perm; 5 — trias; 6 — jura; 7 — kreda; 8 — paleogen; 9 — neogen; 10 — okres współczesny; N — przemieszczanie się bieguna północnego
 1 — Ordovician and Silurian; 2 — Devonian; 3 — Carboniferous; 4 — Permian; 5 — Triassic; 6 — Jurassic; 7 — Cretaceous; 8 — Palaeogene; 9 — Neogene; 10 — recent; N — displacements of the North Pole

zmiany położenia biegunów geograficznych i ryftu kier kontynentalnych osadzenie się ewaporatów w poszczególnych okresach geologicznych obejmowało oczywiście coraz to inne obszary. Figura 4 przedstawia północne granice rozprzestrzeniania się tych utworów na półkuli północnej w różnych okresach geologicznych.

WYNIKI BADAŃ IZOTOPOWYCH SIARKI Z OBSZARU POLSKI

Przy rozpatrywaniu stosunków izotopowych $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ w osadowych siarczanach wapnia uważam za konieczne włączenie do rozważań wyników, uzyskanych z badań ewaporatów z obszaru Polski. Anhydryty i gipsy jako produkty sedimentacji morskiej znane są głównie z cechsztynu Niżu Polskiego oraz z miocenu zapadliska przedkarpackiego. Poza tym anhy-

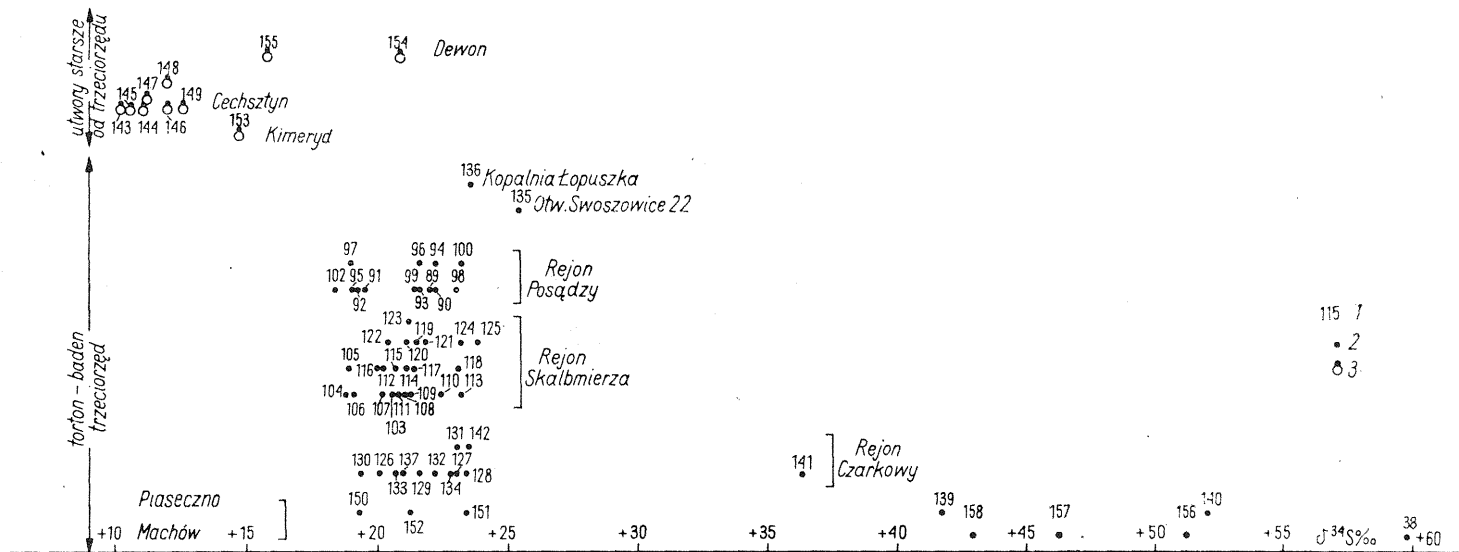


Fig. 5. Wykres ilustrujący skład izotopowy siarki w odniesieniu do wzorca meteorytowego ($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$) dla siarki z siarczanów (gipsów, anhydrytów, alabastrów) wg J. Czermińskiego i T. Osmólskiego (1974)

Diagram illustrating isotope composition of sulphur in relation to meteorite pattern ($\delta^{34}\text{S}\text{‰}$) for sulphur in sulphates (gypsum, anhydrites, alabaster) after J. Czermiński and T. Osmólski (1974)

1 — numer próbki; 2 — wartość $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dla próbek z utworów tortonu (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 $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$

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

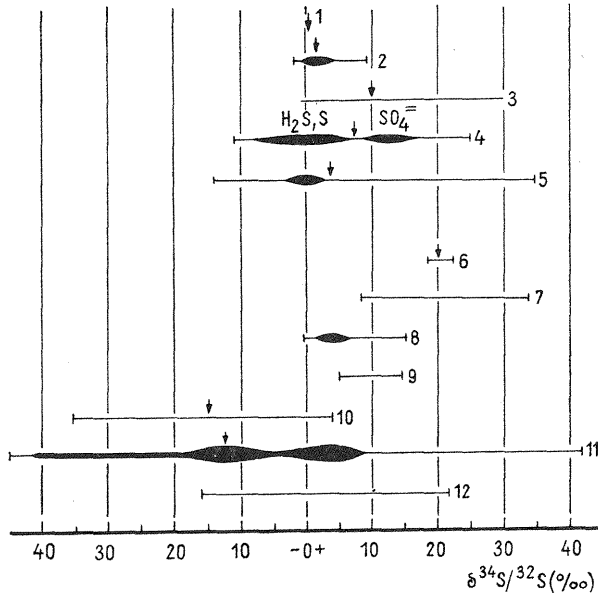


Fig. 6. Geochemia izotopów siarki (strzałki wskazują wartości średnie)
Isotopic geochemistry of sulphur (arrows indicate mean values)

1 — meteorytyczna S²⁻; 2 — magmowa, maficzna S²⁻; 3 — granitowa, magmowa SO₄²⁻, S²⁻;
4 — wulkaniczna; 5 — hydrotermalna S²⁻; 6 — współczesna z wód morskich SO₄²⁻; 7 —
ewaporaty morskie SO₄²⁻; 8 — atmosferyczna SO₄²⁻; 9 — współczesna z wód słodkich
SO₄²⁻; 10 — współczesna z mułków morskich S²⁻; 11 — ze skał osadowych S²⁻; 12 — biogeniczna, rodzima S

1 — meteorite S²⁻; 2 — mafic igneous S²⁻; 3 — granitic igneous SO₄²⁻, S²⁻; 4 — volcanic;
5 — hydrothermal S²⁻; 6 — present sea water SO₄²⁻; 7 — marine evaporite SO₄²⁻; 8 — atmospheric SO₄²⁻;
9 — present fresh water SO₄²⁻; 10 — present marine mud S²⁻; 11 — sedimentary rock S²⁻; 12 biogenic native S

dryty występują podrzędnie w środkowym dewonie wschodnich obszarów kraju (zwłaszcza Lubelszczyzny), kajprze wału kujawsko-pomorskiego i górnej jurze niektórych obszarów Nizy Polskiego.

Badania wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ z gipsów i anhydrytów obejmują 62 analizy. Zostały one wykonane w ramach badań prowadzonych wspólnie z T. Osmólskim (J. Czermiński, T. Osmólski, 1974). Dotyczą one ewaporatów: środkowodewońskich (2 analizy), cechsztyńskich (7 analiz), górnourajskich (1 analiza) i miocenijskich (52 analizy). Wyniki przedstawione w cytowanej pracy oraz w niniejszym artykule (fig. 5) wykazują, że wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ charakteryzują się dużymi wahaniami. Najniższe wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ dotyczą anhydrytów permjskich (10,4—12,6), wyższe od nich anhydrytów jury górnej (14,8). Dla dwóch próbek anhydrytów dewońskich uzyskano wartości 15,8 i 20,9; druga wartość mieści się więc w przedziale typowym dla siarczanów miocenijskich, tj. od 18,4 do 23,8 (średnio 21,6). Wyjątkowo wysoką wartość $\delta^{34}\text{S}$ ma próbka alabastru ze Swoszowic (25,4). Tak bar-

dzo odbiega ona od zwartego pola analiz ewaporatów mioceńskich, że sprawa ta wymaga osobnego wyjaśnienia (zwłaszcza że alabaster z Łopuszki ma również wysoką wartość $\delta^{34}\text{S} = 23,6$).

Godny podkreślenia jest fakt, że wyniki niemal wszystkich analiz różnowiekowych ewaporatów, pochodzących z obszaru Polski, mieszczą się w przedziałach ustalonych dla danego wieku przez W. T. Holsera i I. R. Kaplana (1966). Wykracza nieco poza te przedziały wynik analizy anhydrytu górnourajskiego i alabastru mioceńskiego (fig. 5).

NAŚWIETLENIE STOSUNKÓW IZOTOPOWYCH SIARKI W RÓŻNYCH ŚRODOWISKACH

Związki siarki występują praktycznie we wszystkich środowiskach: w skorupie ziemskiej, w wodzie i w atmosferze, tworząc niekiedy duże skupienia. Dla poszczególnych środowisk charakterystyczny jest określony — niekiedy duży — przedział stosunku $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Skład izotopowy siarki w różnych środowiskach skorupy ziemskiej i w meteorytach wg W. T. Holsera i I. R. Kaplana (1966) ilustruje fig. 6. Według tych badaczy całkowita ilość siarki zawartej w skałach skorupy ziemskiej do nieciągłości Moho oraz w wodach morskich, płynących i w atmosferze wynosi $18,2 \cdot 10^{12}$ ton. Pomijając nieznaczne ilości siarki w dwóch ostatnich środowiskach (wody płynące i atmosfera — ok. $0,1 \cdot 10^{12}$ ton) największe jej skupiska znajdują się w skałach magmowych i metamorficznych w zasięgu kontynentów, gdzie w postaci siarczków zawarte jest 37% siarki, oraz w ewaporatach, w których w nieporównanie mniejszych objętościach występuje 28% całkowitej ilości siarki lito- i hydrosfery. Na siarczki w skałach osadowych w obrębie kontynentów przypada 15%, na skały zasadowe pod dnem oceanów do nieciągłości Moho — 12,6%, na skały osadowe pod oceanami — 0,4% oraz na wodę morską — 7%. Między tymi środowiskami istnieje ustawiczna wymiana siarki, która przechodząc z jednego środowiska w drugie przyjmuje różne stopnie utlenienia i redukcji. Towarzyszy temu selekcja izotopów, w najbardziej ogólnych ramach polegająca na ubożeniu siarki (w stosunku do poprzedniego środowiska) w izotop ciężki w procesie redukcji lub wzbogacaniu jej w ten izotop w procesie utleniania.

Utlenione związki siarki w przyrodzie charakteryzują się wyraźnie dodatnimi wartościami $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$. W związkach, w których siarka występuje w postaci S^{2-} oraz w postaci biogenicznej, siarka rodzima ma wartości $\delta^{34}\text{S}$ zarówno dodatnie, jak i ujemne. Świadczy to o bardzo szerokiej skali możliwości tworzenia się tych związków oraz o tym, że wartości dodatnie lub ujemne zależą od wielu czynników. Godny podkreślenia jest fakt, że wśród szerokiej rozpiętości wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ przeważają wartości ujemne (np. w siarczkach osadowych czy w mułach współczesnych mórz). Jeżeli wartości $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ są dodatnie, to mieszczą się one stosunkowo blisko zera, a dokładniej między 0 i +10, np. w siarczkach granitów, utworów hydrotermalnych i w H_2S oraz w siarce pochodzenia wulkanicznego (W. T. Holser, I. R. Kaplan, 1966).

PIŚMIENNICTWO

- CZERMIŃSKI J., OSMÓLSKI T. (1974) — Stosunki izotopowe siarki i węgla w rudzie siarki i utworach jej towarzyszących a geneza złóż siarki w Polsce. *Kwart. geol.*, **18**, p. 334—356, nr 2. Warszawa.
- HOLSER W. T., KAPLAN I. R. (1966) — Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chem. Geol.*, **1**, p. 93—135, nr 2, Elsevier. Amsterdam.
- PAWŁOWSKA J. (1971) — Stosunki izotopowe siarki w polskich złożach barytowych. *Kwart. geol.*, **15**, p. 422—438, nr 2. Warszawa.
- SCHOPF J. W. (1968) — Microflora of the Bitter Springs Formations Late Precambrian, Central Australia. *J. Paleont.*, **42**, p. 651—688.
- 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.
- 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.
- ЛОТЦЕ Ф. (1968) — Распространение эвапоритов в пространстве и времени. В: Проблемы палеоклиматологии, стр. 321—336, Изд. Мир. Москва.

Ян ЧЕРМИŃСКИ

ИЗМЕНЧИВОСТЬ СООТНОШЕНИЙ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В СУЛЬФАТАХ КАЛЬЦИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Резюме

В статье проанализирована изменчивость соотношения изотопов серы ^{32}S и ^{34}S , содержащихся в осадочных сульфатах кальция, образовавшихся в процессе всей геологической истории, начиная с древнего докембрия до четвертичного времени. Автор развивает проблему, представленную В. Т. Гольсером и И. Р. Капланом (1966), утверждая, что изменчивость соотношений $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в разновозрастных эвапоритах регистрирует с одной стороны селективные, с точки зрения изотопного состава, осадки серы, с другой стороны — эндогенные процессы, во время которых происходит обновление изотопного состава в направлении ^{34}S .

Автор рассматривает соотношения изотопов серы в различных средах, утверждая, что между земной корой, водой и атмосферой происходит непрерывный обмен серой, которая, переходя из одной среды в другую, в различной степени подвергается окислению и восстановлению. При этих переходах происходит селекция изотопов, состоящая в том, что в процессе восстановления сера обедняется тяжелым изотопом и наоборот — в процессе окисления она обогащается этим изотопом.

В своих рассуждениях автор касается также результатов изучения эвапоритов (гипсов и ангидритов), залегающих на территории Польши. Он отмечает, что содержание $\delta^{34}\text{S}\%$ в этих отложениях характеризуется большими колебаниями. Подчеркивается, что почти все помещаются в пределах, установленных для отдельных геологических периодов В. Т. Гольсером и И. Р. Капланом (1966).

Jan CZERMIŃSKI

**CHANGES IN THE SULPHUR ISOTOPE RATIO IN THE CALCIUM SULPHATES
OF THE EARTH CRUST**

Summary

The article deals with changes in the ratio of sulphur isotopes ^{32}S and ^{34}S , occurring in sedimentary calcium sulphates, formed in the course of geological history from the earliest Pre-Cambrian to the Quaternary. The author amplifies on the problem raised by W. T. Holser and I. R. Kaplan (1966) and finds that changes in the $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratio in evaporites reflect, on the one hand, a selective precipitation of sulphur — from the point of view of isotope content — and on the other hand, endogenic processes in the course of which isotope content increases to ^{34}S .

The author discusses the sulphur isotope ratio in different environments. He finds that there is a continuous exchange of sulphur between the earth crust, water and atmosphere. In the course of this exchange sulphur passes from one kind of environment to another and thus goes through different stages of oxidization and reduction. In this process of transition a selection of isotopes takes place: in the course of reduction sulphur becomes poorer in the heavy isotope and, vice versa, it is enriched with this isotope during oxidization.

The author presents also the results of studies on evaporites (gypsum and anhydrite) from Poland. He finds that the values of $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ in these deposits are characterized by considerable differentiation. He emphasizes the fact that almost all of these values are contained within intervals established for the particular geological periods by W. T. Holser and I. R. Kaplan (1966).