

Institut Fizyki UMCS  
Zakład Fizyki Jądrowej

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Żuk

Stanisław HAŁAS, Leszek MIODUCHOWSKI

**Skład izotopowy tlenu w wapniowych i strontowych minerałach  
siarczanowych i siarczanach wód z różnych okolic Polski**

Изотопный состав кислорода в сульфатных минералах кальция и стронция  
и растворенных сульфатах разных районов Польши

Isotopic Composition of Oxygen in Sulfate Minerals of Calcium  
and Strontium and in Water Sulfates from Various Regions of Poland

WSTĘP

Skład izotopowy tlenu jest jednym z najbardziej użytecznych narzędzi do badań oddziaływania skał, minerałów i wód na środowisko geochemiczne w szerokim zakresie warunków geologicznych. Minerale siarczanowe oraz jony  $SO_4^{2-}$ , występujące w wodach naturalnych, są obiektem badań, któremu dotychczas poświęcono stosunkowo niewielką liczbę prac w porównaniu z liczbą opracowań dotyczących innych minerałów zawierających tlen. Pierwszą pracę na ten temat opublikowała Teis (1957) w ZSRR [18]. Obszerne badania nad zachowaniem się izotopów tlenu w układzie siarczan-woda przeprowadzili: Lloyd (1969) [11], Mizutani i Rafter (1969, 1973) [13, 15] oraz Kusakabe i Robison (1976) [9]. Na podstawie fundamentalnych danych zawartych w pracach tych autorów można interpretować skład izotopowy tlenu w siarczanach, wyjaśniając procesy zachodzące w przyrodzie.

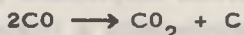
W niniejszej pracy przedstawiamy wyniki badań składu izotopowego tlenu w siarczanach w 37 próbkach różnego pochodzenia. Główny nacisk położyliśmy na zbadanie składu izotopowego siarczanów ewaporatów oraz siarczanów genetycznie z nimi związanych. Są to pierwsze pomiary tego typu, jakie zostały przeprowadzone w Polsce.

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### Metoda ekstrakcji tlenu z siarczanu barowego

Najbardziej odpowiednią techniką ekstrakcji tlenu do analizy izotopowej z siarczanów jest metoda redukcji siarczanów za pomocą węgla. Jej zaletę stanowi to, że przeprowadza ona tlen z siarczanu do  $\text{CO}_2$  ze stuprocentową wydajnością.

Metoda, jaką postugiwano się w niniejszej pracy, była opisana przez Raftera [16], Loyda [10], Longinelli i Craig [12] i ulepszona przez Mizutani i jego [14]. Ogólnie, polega ona na tym, że: Zmielony siarczan ogrzewa się w próżni razem z węglem spektralnie czystym w platynowej łódeczce do temperatury  $1000-1100^\circ \text{C}$ , za pomocą pieca indukcyjnego [10, 12], zewnętrznego plecyka elektrycznego [16] czy wreszcie przez bezpośrednie grzanie prądem elektrycznym platynowej łódeczki wraz z zawartością [14]. Podczas tej operacji wydzielają się gazy  $\text{CO}_2$  i  $\text{CO}$ . Mieszaninę  $\text{CO}_2$  i  $\text{CO}$  przepuszcza się przez katalizujący piec niklowy [10] lub przez rurę szklaną chłodzoną ciekłym azotem, w której następuje ciągłe wyładowanie iskrowe z transformatora Teall [12], czy też przez rurę szklaną chłodzoną ciekłym azotem, w której między dwiema równoległymi elektrodami miedzianymi występuje gorące wyładowanie wysokonapięciowe [16]. W taldm konwertorze zachodzi reakcja:



Węgiel w postaci sadzy osiada na ściankach i elektrodach konwertora, zaś całkowita ilość  $\text{CO}_2$  wymrażana jest w ciekłym azocie. Loyd [10] zauważył, że dobrą wydajność i powtarzalność procesu redukcji siarczanu węglem można uzyskać tylko wtedy, gdy mamy do czynienia z siarczanem barowym. W pierwszych eksperymentach badacz ten stosował w reakcji redukcji również siarczan wapniowy. Okazało się, że podczas reakcji razem z  $\text{CO}_2$  i  $\text{CO}$  wydzielano się szereg niepożądanych gazów, między innymi  $\text{SO}_2$  i  $\text{COS}$ .

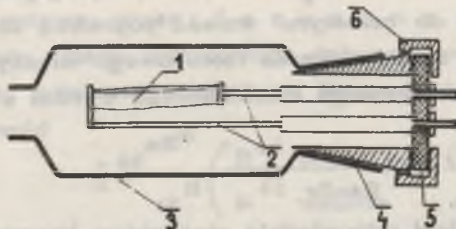
Przez użycie  $\text{BaSO}_4$  wydajność  $\text{CO}_2$  jest blisko stuprocentowa. Z tych względów należało wszystkie próbki przeprowadzić do  $\text{BaSO}_4$ .

Gdy mieliśmy do czynienia z rozpuszczonym w wodzie siarczanem, wytrącaliśmy go przez podziałanie nań nasyconym roztworem  $\text{BaCl}_2$  z dodatkiem 5 %  $\text{HCl}$ . Roztwór był zakwaszany, aby zapobiec wytrącaniu się  $\text{BaSO}_4$  razem z  $\text{BaCO}_3$ . Gdy mieliśmy do czynienia z gipsem lub anhydrytem, najpierw rozpuszczaliśmy go w 10% roztworze  $\text{NaCl}$  w temperaturze pokojowej, pozostawiając go na noc, aby nastąpiło dokładne rozpuszczenie i osiadły zanieczyszczenia. Następnie roztwór zawierający jony  $\text{SO}_4^{2-}$  ostrożnie zlewaliśmy do oddzielnej zlewki, w której wytrącaliśmy siarczan barowy. Podczas rozpuszczania gipsu i strącania  $\text{BaSO}_4$  między jonem siarczanowym a wodą wymienia się niemierzalna ilość izotopów tlenu, ponieważ w warunkach gdy:  $t \approx 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \approx 7$ , reakcja wymiany zachodzi bardzo powoli [11].

#### Budowa aparatury do ekstrakcji tlenu z $\text{BaSO}_4$

Z wyjątkiem paru drobnych szczegółów, budowa aparatury i sposób postępowania w zasadzie nie odbiegają od opisanych przez Mizutaniego [14].

Siarczan barowy był redukowany w części redukcyjnej aparatury szklanej, w platynowej łódeczce grzanej prądem elektrycznym. Łódeczka miała wymiary: ok. 60 mm długości i ok. 5 mm szerokości. Zrobiona była z folii platynowej o grubości ok. 0,05 mm. Schematyczny wygląd części redukcyjnej jest pokazany na ryc. 1.



Ryc. 1. Schemat reaktora platynowego do redukcji siarczanów; 1 - łódka platynowa, 2 - doprowadzenia platynowe, 3 - szklana komora reaktora, 4 - szlif miedziany, 5 - krążek teflonowy z przepustami prądowymi ze stali nierdzewnej, 6 - nakrętka

## Preparatyka siarczanu strontowego

Założeniem przyjętym w pracy było badanie różnych siarczanów. Wśród nich jeden z bardziej interesujących stanowi celestyn ( $\text{SrSO}_4$ ). Jest on związkem trwałym i trudno rozpuszczalnym w wodzie, słabo rozpuszcza się też w  $\text{HCl}$ , lecz z uwagi na możliwość wymiany izotopowej tlenu nie można go było przeprowadzić w siarczany barowy, tak jak to robiono z  $\text{CaSO}_4$ . L i o y d [11] stwierdził bowiem znaczny wzrost prędkości reakcji wymiany izotopów tlenu między  $\text{SO}_4$  a wodą w kwaśnym środowisku. Spróbowałyśmy więc zredukować celestyn za pomocą węgla, podobnie jak  $\text{BaSO}_4$ . W tym celu ok. 30 mg zmielonego  $\text{SrSO}_4$  mieszaliśmy z taką samą ilością grafitu i umieszczaliśmy w łódeczce platynowej. Przebieg reakcji z celestynem niewiele różnił się od przebiegu reakcji z barytem. Przede wszystkim reakcja redukcji zaczynała się przy nieznacznie wyższej temperaturze. Zauważono także, że podczas reakcji wydziela się nieco większa ilość niewymrażalnych i nie ulegających konwersji gazów.

Aby sprawdzić przydatność tej metody do analizy celestynu, wykonano następujące doświadczenie: Rozpuszczono próbkę gipsu w wodzie destylowanej. Następnie roztwór siarczanu wapniowego rozlano do dwóch naczyń. Do jednego naczynia dolano zakwaszonego kwasem solnym roztworu  $\text{BaCl}_2$ , do drugiego zaś - zakwaszonego roztworu  $\text{SrCl}_2$ . W jednym naczyniu wytrącił się  $\text{BaSO}_4$ , w drugim  $\text{SrSO}_4$ . Oba siarczany po osuszeniu i wstępnym wyżarzeniu w próżni zredukowano grafitem spektralnie czystym, traktując je jako oddzielne próbki. Otrzymaliśmy różniące się wyniki analizy izotopowej obu rodzajów siarczanów, średnie wartości  $\delta^{18}\text{O}$  wyniosły +14,36 dla  $\text{SrSO}_4$  i +13,88 dla  $\text{BaSO}_4$ . Należy więc przy stosowaniu tej metody preparatyki do celestynu wnieść poprawkę do wyników pomiarów. Wapótyczynnik frakcjonowania izotopowego między  $\text{CO}_2$  spreparowanym z siarczanu barowego i strontowego wynosi z definicji:

$$\alpha_{\text{Ba-Sr}} = \frac{R_{\text{Ba}}}{R_{\text{Sr}}} \quad (1)$$

gdzie:  $R_{\text{Ba}}$  i  $R_{\text{Sr}}$  jest odpowiednio stosunkiem koncentracji izotopów tlenu w  $\text{CO}_2$  otrzymanym z siarczanu Ba i Sr.

Na podstawie definicji wartości delta można powyższy wzór napisać w postaci:

$$\alpha_{\text{Ba-Sr}} = \frac{1 + \frac{\delta_{\text{Ba}}}{1000}}{1 + \frac{\delta_{\text{Sr}}}{1000}} \quad (2)$$

skąd:

$$\delta_{\text{Ba}} = \alpha_{\text{Ba-Sr}} \delta_{\text{Sr}} + 1000 (\alpha_{\text{Ba-Sr}} - 1) \quad (3)$$

Przez podstawienie podanych wyżej wartości  $\delta_{\text{Ba}}$  i  $\delta_{\text{Sr}}$  do wzoru (2) otrzymaliśmy wartość współczynnika  $\alpha_{\text{Ba-Sr}}$  równą 0,99883. Po podstawieniu tej wartości do wzoru (3) mamy:

$$\delta_{\text{Ba}} = 0,99883 \delta_{\text{Sr}} - 1,17 \text{ ‰} \quad (4)$$

Poprawkę określoną powyższym wzorem uwzględniliśmy przy opracowywaniu wyników analizy celestynów.

Czystość spreparowanych próbek sprawdzono poprzez badanie widm masowych na spektrometrze. Okazało się, że próbki wydzielone z celestynów zawierały kilkuprocentową domieszkę  $\text{SO}_2$ , natomiast zawartość  $\text{SO}_2$  w czystych próbkach  $\text{BaSO}_4$  wynosiła poniżej 1%. Obecność  $\text{SO}_2$  w spreparowanych próbkach  $\text{CO}_2$  była przyczyną efektu opisanego wzorem (4).

#### Analiza izotopowa

Stosunki izotopowe tlenu w siarczanach, a właściwie stosunki izotopowe tlenu w dwutlenku węgla, który powstał w wyniku redukcji siarczanu, były mierzone za pomocą zmodyfikowanego spektrometru masowego MI-1305. W porównaniu z aparaturą oryginalną, spektrometr używany do pomiarów posiada zmodyfikowany układ dozujący (H a t a s [7]), kolektor i układ detekcyjny, który działa podobnie jak układ opisany przez Jacksona i Younga [8].

Pomiaru składu izotopowego dokonano metodą dwukolektorową przy użyciu kolektora typu Niera. Bezpośrednio na spektrometrze mierzono wielkość

$$\delta^{46} = \left( \frac{R^{46} \text{ próbki}}{R^{46} \text{ wzorca}} - 1 \right) \cdot 100 \quad (5)$$

gdzie:  $R^{46}$  jest równe stosunkowi prądów jonowych wiązek masowych  $m/e = 46$  do  $45 + 44$ .

Na podstawie zmierzonej wartości  $\delta_m^{46}$  obliczamy wielkość  $\delta^{18'}$  ze wzoru [6]:

$$\delta^{18'} = 1,0014(\delta_m^{46} + C_4) (1 + C_1 + C_2 + C_3) - 0,009 \delta^{13'} \quad (6)$$

gdzie:  $C_1, \dots, C_4$  - małe poprawki na wpływy aparaturowe.

W tej pracy uwzględniono tylko poprawkę  $C_1 \approx 0,002 - 0,003$ , pozostałe poprawki są bowiem praktycznie równe zero (Hałas [7]). Wartość  $\delta^{13'}$  = -16,5‰ względem wzorca roboczego została określona na podstawie pomiaru  $\delta^{45}$  próbki  $\text{CO}_2$  (wystarczył jeden pomiar, ponieważ wszystkie siarczany zredukowano do  $\text{CO}_2$  tym samym grafitem). Znak prim przy symbolu delta oznacza, że chodzi tu o wartość obliczoną względem wzorca stosowanego w czasie pomiarów. Ostateczną wartość  $\delta^{180}$  obliczono ze wzoru

$$\delta_{\text{PDB}}^{18} = \delta^{18} + \delta_s^{18} + \frac{\delta^{18'} \delta_s^{18}}{1000} \quad (7)$$

gdzie  $\delta_s^{18}$  jest wartością  $\delta^{180}$  stosowanego wzorca laboratoryjnego, określoną na podstawie pomiarów wzorca  $\text{CO}_2$  otrzymanego z próbki węgla NBS No 20. Następnie tę wartość wyrażano w skali SMOW, korzystając ze wzoru zaczerpniętego z pracy Kusaka i Robinsona [9]:

$$\delta_{\text{SMOW}}^{18} = 1,0407 \delta_{\text{PDB}}^{18} + 40,7 \text{‰} \quad (8)$$

Błąd pojedynczego pomiaru wartości  $\delta^{180}$  wynosi 0,33 ‰, ponieważ pomiary przeprowadzono czterokrotnie (po 2 razy z jednej preparatyki), przeto standardowe błędy pomiaru wartości  $\delta^{180}$ , podanych w tab. 1, wynoszą 0,16 ‰.

#### WYNIKI ANALIZY IZOTOPOWEJ

W niniejszej pracy zbadano 37 próbek gipsów, siarczanów wód i celestynów pochodzących z różnych rejonów Polski (ryc. 2). Wartości  $\delta^{180}$  względem wzorca SMOW tych próbek wraz z krótkimi zapisami są podane w tab. 1. Próbki od nr 1 do 10 to ewaporaty młocieńskie; od 11 do 17 - ewaporaty permskie; od 18 do 22 - siarczany występujące w wapieniach siarkonośnych; od 23 do 24 - siarczany wód oceanicznych i morskich; od 25 do 29 - siarczany wód mineralnych pochodzących z utworów jurajskich i wreszcie od 30 do 37 - siarczany wód mineralnych i gruntowych.

Tab. 1. Wyniki analizy izotopowej tlenu; symbol  $\emptyset$  w opisie próbek oznacza otwór wiertniczy

Nr	Symbol	Opis próbek	$^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}/\text{‰}$
1	BS-9	Gacki, kop. Dolina Nidy poziom II, dolny, gips wielkokryształiczny typu "jaskótcze ogony"	+13,86
2	BS-10	Gacki, kop. Dolina Nidy poziom I, górny, gips drobnokryształiczny pod łupkami	+12,98
3	BS-11	Gacki, kop. Dolina Nidy skarpa przeciwna, odległa o pk. 100 m, poziom I, górny, gips grubokryształiczny	+13,15
4	H-5	anhydryt pod wapniami osiarkowanymi, Kuczery koło Horyńca, $\emptyset$ 13	+12,94
5	T-30a	gipsy niezmięcone, Piaseczno	+14,42
6	T-31	gipsy niezmięcone, Piaseczno, inna próbka	+13,65
7	T-39	gips z siarką rodzimą, Piaseczno	+13,34
8	T-40	gips bez siarki, Piaseczno	+13,58
9	T-29	gips osiarkowany, Piaseczno	+12,59
10	T-37	gips z siarką rodzimą, Piaseczno	+13,12
11	16/X/72	Lubin, diagonalna 3-600 m żyły białego anhydrytu	+16,43
12	17/X/72	Lubin, diagonalna 3-740 m, impregnacje gipsowe w wapniu organicznym bariery	+15,85
13	36/X/72	Rudna-Polkowice, S-318/22, cechsztyń	+11,76
14	43/X/72	Rudna-Polkowice, S-318/5, cechsztyń	+11,80
15	44/X/72	Rudna-Polkowice, S-318/16, cechsztyń	+14,00
16	49/X/72	Rudna-Polkowice, S-318/8, cechsztyń	+12,00
17	84/X/72	Polkowice S-408/18, dolomit + $\text{CaSO}_4$	+13,82
18	2336	Kopalnia Piaseczno, gips z siarką	+17,24
19	2325	Jezioro, gipsy na granicy wapni i siarki	+ 9,98
20	2326	Kopalnia Piaseczno, celestyn, $\delta^{34}\text{S}$ = +47,43	+19,00
21	2327	Kopalnia Piaseczno, inny okaz celestynu, $\delta^{34}\text{S}$ = +57,73	+23,60

c.d. tab. 1.

22	2337	Kopalnia Piaseczno, celestyn z gipsem (preparowany na celestyn)	+20,20
23	S0 <sup>4</sup> ocean.	siarczany wody oceanicznej, Ocean Atlantycki 16°N 30°W	+9,88
24	2335	siarczany wytrącony z wody bałtyckiej, Sopot, molo, 6 XII 1976 r.	+9,86
25	5N	Kotobrzeg, $\phi$ B-1, $\delta^{34}S = +40,2$	+18,13
26	18N	Połczyn, $\phi$ IG-1, $\delta^{34}S = +14,1$ kajper	+15,29
27	15N	Ciechocinek, $\phi$ 11, $\delta^{34}S = +34,7$ , dogger	+17,25
28	17N	Świnoujście, $\phi$ 6, $\delta^{34}S = +79,0$	+19,01
29	7N	Kotobrzeg, $\phi$ 6, $\delta^{34}S = +45,5$ dogger	+17,45
30	No 6	Maszkowice, $\delta^{34}S = -20,7$	- 1,29
31	2334	Lublin, wodociąg, 29 XI 1977 r.	+ 6,09
32	2333	Lipa, studnia koło wieży ciśnień	+14,28
33	2328	Busko, źródło 4a, $\delta^{34}S = +27,5$	+14,89
34	2329	Busko, źródło 13 "Anna"	+14,41
35	2330	Horyniec, źródło siarczkowe "Róża 2"	+ 9,63
36	2331	Nowiny Horynieckie, wywierzyisko	+ 0,83
37	2332	Siemiby koło Zaklikowa, źródło w lesie	+ 7,50

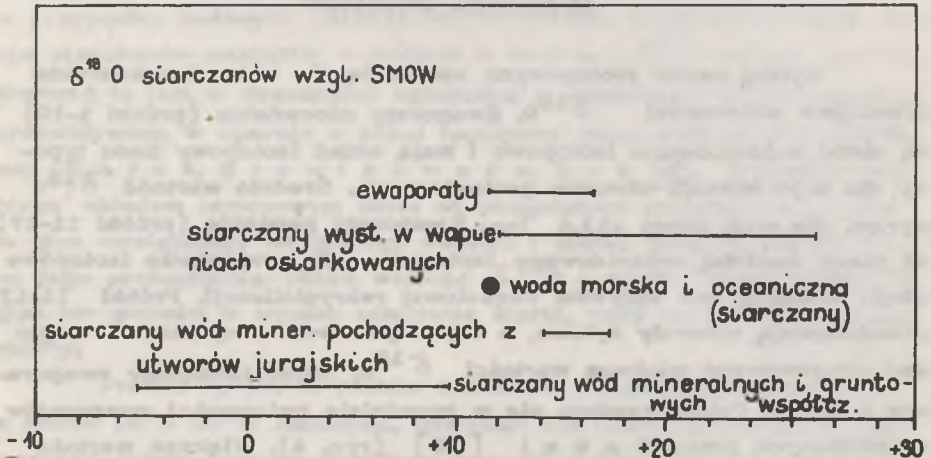


Ryc. 2. Miejsca pobrania próbek do analizy izotopowej; liczby na mapce oznaczają numery próbek w tabeli wyników

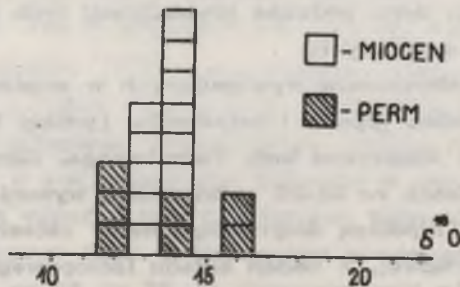
Zaobserwowane wahania składu izotopowego tlenu w siarczanych pokazane są na ryc. 3. Rycina 4 jest zestawieniem porównawczym składu izotopowego ewaporatów miocenajskich z permakami.



Przedział zmienności  $\delta^{18}\text{O}$  przebadanych siarczanów

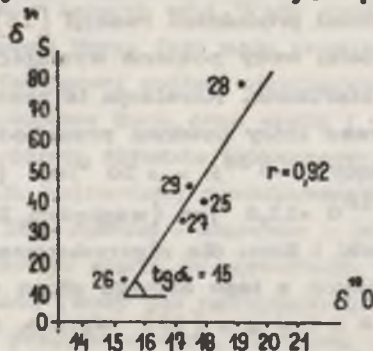


Ryc. 3. Zaobserwowane wahania składu izotopowego tlenu w siarczanach



Ryc. 4. Skład izotopowy ewaporatów mioceńskich i permiańskich (każdy kwadrat odpowiada jednej próbce)

Ponieważ w próbkach wód (nr 25-30) wcześniej zbadano skład izotopowy siarki, można było sprawdzić, czy istnieje w tych wodach współzależność między  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ . W tym celu na ryc. 5 naniesiono obydwie wartości delta tych próbek.



Ryc. 5. Współzależność między składem izotopowym tlenu i siarki w siarczanach wód mineralnych pochodzących z utworów jurajskich

## DYSKUSJA WYNIKÓW

Wyniki badań izotopowych zawierają się w bardzo szerokim przedziale zmienności  $\delta^{18}\text{O}$ . Ewaporaty miocenijskie (próbki 1-10) są słabo zróżnicowane izotopowo i mają skład izotopowy tlenu typowy dla tego rodzaju utworów geologicznych. Średnia wartość  $\delta^{18}\text{O}$  wynosi dla nich około  $+13,6$  ‰. Ewaporaty permskie (próbki 11-17) są nieco bardziej zróżnicowane izotopowo. Ich wyróżnienie izotopowe mogło nastąpić pod wpływem częściowej rekrytalizacji. Próbkami 11-12 przedstawiają minerały żyłowe, a zatem ponownie stracone, co mogło dać obserwowane większe wartości  $\delta^{18}\text{O}$ . Skład izotopowy ewaporatów z terenu Polski zawiera się w przedziale zmienności ewaporatów przebadanych przez S a k a l [17] (ryc. 4). Większa wartość  $\delta^{18}\text{O}$  ewaporatów niż  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanów oceanicznych jest następstwem frakcjonowania tlenu podczas krystalizacji tych ewaporatów z wód morskich i oceanicznych.

Spośród siarczanów występujących w wapieniach siarkonośnych przebadano kilka gipsów i celestynów (próbki 18-22), pochodzących głównie z Plaszczyna koło Tarnobrzega. Skrajnie duże wartości delta w próbkach nr 21-22 potwierdzają wysuniętą przez H a ł a s a [4] hipotezę dotyczącą genezy celestynów występujących w rudzie siarkowej. Z badań składu izotopowego siarki w celestynach i barytach, przeprowadzonych przez H a ł a s a [4] oraz C z e r m i ń s k i e g o i O s m ó l s k i e g o [2], wynika, że siarczany strontu oraz baru rudy siarkowej są silnie wzbogacone w ciężki izotop siarki. Podobne wartości  $\delta^{34}\text{S}$  miały jony  $\text{SO}_4^{2-}$  w roztworze, w którym przebiegały procesy redukcji bakteryjnej. Ponieważ podczas procesu redukcji bakteryjnej następuje wymiana tlenu między wodą i pośrednimi produktami reakcji [15], przy ustalonym składzie izotopowym tlenu wody powinna wystąpić korelacja między  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanu. Korelacja ta rzeczywiście istnieje. Jednym z punktów, przez który powinna przechodzić prosta korelacji, jest punkt odpowiadający  $\delta^{34}\text{S} = +20$  ‰ (względem wzorca meteorytowego) i  $\delta^{18}\text{O} = -13,6$  ‰ (względem SMOW). Są to średnie wartości delta siarki i tlenu dla niezredukowanych siarczanów ewaporatów, pochodzących z tego samego złoża co badane celestyny. Z badań M i z u t a n i e g o [15] wynika, że stosunek frakcjonowania izotopowego siarki do frakcjonowania tlenu podczas reduk-

dzi bakteryjnej w wodzie o wartości  $\delta^{18}\text{O} = -7\text{‰}$  wynosi około 3:1. Podobną wartość otrzymano dla nachylenia prostej  $\delta^{34}\text{S} - \delta^{18}\text{O}$  w przypadku badanych celestynów, co nasuwa przypuszczenie, że redukcja siarczanów nastąpiła w wodach o wartości  $\delta^{18}\text{O}$  równej ok.  $-7\text{‰}$ . Wartość ta jest w doskonałej zgodności z wartością  $\delta^{18}\text{O}$  tych wód, przewidywaną w oparciu o skład izotopowy tlenu wapni i siarki rudy siarkowej (H a ł a s, S ł o w i k o w s k a, Ż u k [5]). Wyraźnie odbiega składem izotopowym tlenu od pozostałych próbek nr 19. Jest to gips występujący na granicy wapni i siarki. Dotychczas nie znano jego pochodzenia. Niska wartość  $\delta^{18}\text{O} = +9,98\text{‰}$  sugeruje, że gips ten powstał w wyniku utleniania siarki, czyli że jest to tzw. gips wtórny.

Próbka nr 23, to próbka siarczanu oceanicznego pobranego z okolic  $16^{\circ}\text{N}$   $30^{\circ}\text{W}$  Atlantyku. Siarczan ten można potraktować jako wzorzec składu izotopowego tlenu i siarki w siarczanie, ponieważ został dokładnie przebadany przez kilku uczonych [10, 12]. Wartości  $\delta^{18}\text{O}$  zmieniają się w granicach od  $+9,3$  do  $+10,5\text{‰}$  względem wzorca SMOW. Wartość  $\delta^{18}\text{O}$  przebadanego siarczanu (próbka nr 23) wynosi  $+9,88 \pm 0,08\text{‰}$ , a więc zawiera się w środku przedziału zmienności siarczanu oceanicznego. Probka nr 24 jest siarczanem pochodzącym z wody bałtyckiej pobranej w dniu 6 XII 1976 r. (Sopot, molo). Jak widać z tab. 1, siarczan bałtycki ma niemal identyczny skład izotopowy tlenu z siarczanem oceanicznym.

Próbki od nr 25 do 29, to siarczany wód mineralnych z utworów jurajskich. Sądząc po składzie izotopowym siarki, siarczany te w różnym stopniu ulegały procesom redukcji bakteryjnej. Istnienie korelacji między  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  (ryc. 5) świadczy o tym, że siarczany wyjściowe (przed redukcją) w każdej z wód posiadały zbliżone składy izotopowe, mimo pochodzenia wód z różnych rejonów Polski.

Dotyczy to także samych wód. Wody wyjściowe miały również zbliżone składy izotopowe tlenu. Jest mało prawdopodobne, aby punkty reprezentujące skład izotopowy próbek siarczanów, mających różne początkowe składy izotopowe tlenu oraz siarki i rozpuszczonych w wodach o pierwotnie różnym składzie izotopowym tlenu, znalazły się na jednej linii korelacji. Najbardziej zredukowanym siarczanem jest siarczan z próbki nr 28, najmniej - siarczan z próbki nr 26. Duża zmiana składu izotopowego siarki, w porównaniu z niewielką zmianą składu izotopowego tlenu (duży kąt nachylenia prostej korelacji do osi  $\delta^{18}\text{O}$ ), nasuwa przypuszczenie, że woda, w której nastąpiła

redukcja, miała silnie ujemną wartość  $\delta^{18}\text{O}$  (ok.  $-20\text{‰}$ ). Przypuszczenie to opiera się na konfrontacji wykresu korelacji w próbkach nr 25-29 z wykresami utworzonymi na podstawie wyników badań Mizutani i Raftera [15]. Zmiany  $\delta^{34}\text{S}$  są bardzo duże (od 14,1 do 79,0 ‰), natomiast zmiany  $\delta^{18}\text{O}$  niewielkie (od 15,29 do 19,02 ‰). To właśnie sugeruje, że wody, o których mowa, miały kiedyś silnie ujemną  $\delta^{18}\text{O}$ , czyli że pochodzą ze śniegów lub lodów. Dowgiało [3] uważa, że solanki występujące w utworach jurajskich są wodami reliktowymi (tzn., że pochodzą także z okresu jurajskiego), w różnym stopniu rozcieńczonymi przez wody infiltracyjne. Wyniki badań izotopów tlenu w siarczanach sugerują, że procesy redukcji siarczanów miały miejsce w wodzie pochodzenia polodowcowego. Wartości  $\delta^{18}\text{O}$  dla wód pobranych z odwiertów w Kołobrzegu i Ciechocinku wynoszą ok.  $-5\text{‰}$  [1], co świadczy o tym, że do badanych zbiorników podziemnych dość szybko, w geologicznej skali czasu, następuje dopływ wód infiltracyjnych. Prawdopodobieństwo występowania obecnie reliktowych wód jurajskich jest więc znikome. Jednoznaczne rozstrzygnięcie tego interesującego zagadnienia będzie możliwe po przeprowadzeniu dalszych badań składu izotopowego tlenu w wodach oraz siarki i tlenu w siarczanach.

Próbki nr 30-37, to próbki siarczanów pochodzących z wód mineralnych i gruntowych. Ich skład izotopowy zawiera się w dość szerokim przedziale. Najbardziej wzbogacone w  $\delta^{18}\text{O}$  są próbki nr 33 i 34. Prawdopodobnie siarczany uległy w nich procesom redukcji bakteryjnej. Próbkami, w których siarczan powstał przez utlenienie siarczków lub siarkowodoru, mają skrajnie małe wartości  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanów. Typowymi przykładami są tu próbki nr 30 i 36, w których  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanów spada odpowiednio do  $-1,29\text{‰}$  i  $+0,83\text{‰}$ . W pozostałych wodach (próbki nr 31, 35 i 37) procesy utleniania siarkowodoru i redukcji siarczanów występują jednocześnie, bez istotnej przewagi jednego nad drugim. Wartości  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanów rozpuszczonych w tych wodach przybierają wartości pośrednie między  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanów ulegających utlenianiu lub redukcji.

Zaobserwowane wartości delta w siarczanach wód gruntowych można interpretować na podstawie modelu Lloyda [10], zaproponowanego w celu wyjaśnienia składu izotopowego siarczanów zbiorników morackich i oceanicznych. W modelu tym podstawowym założeniem jest istnienie dostatecznie szybkich procesów utleniania i redukcji siarczanów wobec szybkości reakcji wymiany izotopowej

tlenu w układzie siarczan-woda. Bezpośrednim wnioskiem, wynikającym z tego modelu, jest ten, że skład izotopowy siarczanów w stanie ustalonym, w zbiornikach wodnych, zależy od składu izotopowego tlenu tych wód. Zakładając  $\delta^{18}\text{O}$  tlenu wód, Lloyd otrzymał wartość  $+9,1$  ‰ na skład izotopowy tlenu w siarczanach zbiorników morskich, co zgadza się z obserwowaną wartością równą około  $+9,7$  ‰. Podstawiając do tego modelu średnią wartość  $\delta^{18}\text{O}$  wód gruntowych, równą ok.  $-7$  ‰, otrzymujemy wartość  $\delta^{18}\text{O}$  siarczanów rozpuszczonych w wodzie, w stanie ustalonym, równą ok.  $+5$  ‰. Dla wód gruntowych z Lublina (nr 31) i Siembidów (nr 37) zauważamy dobrą zgodność uzyskiwanych wyników z wartością przewidywaną według powyższego modelu.

Woda ze źródła <sup>1</sup>Róża <sup>2</sup> w Horyńcu (próbka nr 35) charakteryzuje się podwyższoną koncentracją siarczanu, wynikającą z kontaktu tych wód z siarczanami ewaporatów miocenkich. Dlatego też  $\delta^{18}\text{O}$  jest wyższa niż przewidywana w modelu Lloyda i stosunkowo blika średniej wartości  $\delta^{18}\text{O}$  ewaporatów miocenkich ( $+13,6$  ‰).

\*

Próbki 11-17 pochodzą z kolekcji doc. dra hab. Cz. Harańczyka, próbki zaś 25-30 - ze zbiorów doc. dra hab. J. Dowgiałła. Autorzy wyrażają podziękowanie wymienionym osobom za udostępnienie próbek.

#### PIŚMIENICTWO

1. Cortecci G., Dowgiałło J.: J. of Hydr. 24, 271-282, (1975).
2. Czermiński J., Osmałski T.: Kwart. Geol. 18, 334-357 (1974).
3. Dowgiałło J.: Prz. Geol. 21, 282-284 (1975).
4. Hałas S.: Badanie procesów prowadzących do rozdziału izotopów siarki na przykładzie złóż siarki rodzimej w Tarnobrzegu, UMCS, Lublin 1974 (praca doktorska).
5. Халас С., Словицковская И., Лук В.: Изотопный состав сероносных известняков Тарнобжега, [в:] Тезисы докладов VI Всесоюзно о симпозиума по стабильным изотопам в геохимии, Москва 1976.
6. Hałas S.: Isotopenpraxis 13, 321-324 (1977).

7. Hałas S.: J. Phys. E (Sci. Instrum.) 12, 418-420, 1979.
8. Jackson M.C., Young W. A. B.: Rev. Sci. Instrum. 44, 32-34 (1973).
9. Kusakabe M., Robinson B. W.: Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1033-1044 (1976).
10. Lloyd R. M.: Science 156, 1228-1231 (1967).
11. Lloyd R. M.: J. Geophys. Res. 73, 6099-6109 (1969).
12. Longinelli A., Craig H.: Science 156, 56-59 (1967).
13. Mizutani Y., Rafter T. A.: N. Z. J. Sci. 12, 54-59 (1969).
14. Mizutani Y.: Geochem. J. 5, 69-77 (1971).
15. Mizutani Y., Rafter T. A.: Geochem. J. 6, 183-191 (1973).
16. Rafter T. A.: N. Z. Sci. 10, 493-510 (1967).
17. Sakai H.: Earth and Planetary Sci. Lett. 15, 201-205 (1972).
18. ТеЙс Р.В.: Геохимия 28-33 (1976).

### РЕЗЮМЕ

В этой работе представлены результаты исследований изотопного состава кислорода в сульфатах. Был проведен изотопный анализ 37 образцов различных природных сульфатов:  $\text{SO}_4^{2-}$  океанских, морских, минеральных и грунтовых вод,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4$ . Химическая обработка образцов в виде  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$  проводилась по методу Мизутани.

В случае изотопного анализа  $\text{SrSO}_4$  в результате масс-спектрометрического измерения  $\delta^{18}\text{O}$  вносилась эмпирически установленная поправка равная - 1,17‰, которая учитывает суммарное влияние получавшейся при обработке сульфата стронция добавки  $\text{SO}_2$ .

Значение  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  сульфат-иона вод Балтийского моря и Атлантического океана совпадает с литературными данными (+ 9,88‰ и + 9,80‰, соответственно). У сульфатов грунтовых и минеральных вод результаты величин  $\delta^{18}\text{O}$  колеблются в более широких пределах: от -1,99‰ до 1,90‰. У сульфат-иона вод из юрского горизонта, которых величины  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ . Из наклона прямой регрессии сделан вывод, что юрские сульфаты подверглись частичному восстановлению в воде ледникового происхождения.

В общем установлено, что воды у которых в настоящее время происходит восстановление сульфатов содержат  $\text{SO}_4^{--}$  заметно обогащенные кислородом - 18. Крайне обогащенным легким изотопом является  $\text{SO}_4^{--}$  образовавшийся в результате окисления сульфидов (напр.: Машковице:  $\delta^{18}\text{O} = +1,29\%$ ,  $\delta^{34}\text{S} = -20,7\%$ ).

Грунтовые воды содержат сульфаты со средним изотопным составом, значение  $\delta^{18}\text{O}$ , которых на несколько ‰ меньше, чем у морской воды, что объясняется как результат одновременных процессов восстановления и окисления, происходивших главным образом в почвах, а затем в воде изотопически более легко, чем морская вода. Сульфаты миоценовых и пермских эвапоритов проявляют более сходный изотопный состав, со средним значением  $\delta^{18}\text{O} = +18,3\%$ . Это свидетельствует о том, что в обоих бассейнах, пермском и третичном, сульфаты имели близкое современному содержание кислорода - 18. Обогащение более тяжелым изотопом кислорода в ок. 4‰ является изотопным эффектом кристаллизации.

Целестины тернобжегского серного месторождения содержат повышенное значение  $\delta^{18}\text{O}$  коррелирующееся с  $\delta^{34}\text{S}$ . По наклону прямой регрессии сделан вывод, что  $\text{SO}_4^{--}$  целестинов происходит от растворенных сульфатов миоценовых эвапоритов, которые подверглись бактериальному восстановлению в воде с  $\delta^{18}\text{O} \approx -7\%$ , а затем в воде метеорного происхождения. В серной руде было найдено небольшое количество гипсов, образовавшихся в результате окисления элементарной серы ( $\delta^{18}\text{O} = +9,98\%$ , что ярко отличается как от целестинов, так и от первичных миоценовых гипсов и ангидритов).

#### S U M M A R Y

The results of the measurements of oxygen isotopic composition in sulfates, performed for the first time in Poland, are presented. The isotopic studies have been carried out on 37 samples of various sulfates:  $\text{SO}_4^{--}$  ocean and sea waters, ground - and mineral - waters,  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{SrSO}_4$ . Preparations of  $\text{BaSO}_4$  and  $\text{SrSO}_4$  samples were made using the method given by Mizutani. In the last case an empirically determined correction, of  $-1.17\%$ , in mass-spectrometrically measured  $\delta^{18}\text{O}$  value was introduced. It includes summarized effect caused by undesirable  $\text{SO}_2$  production during reduction.

The obtained  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  of +9.88 ‰ and +9.86 ‰, for  $\text{SO}_4^{--}$  of the Baltic and Atlantic waters, respectively, are in good agreement with literature data. In contrast to these, mineral and ground waters show a wide spread of the  $\delta^{18}\text{O}$  values, from -1.29 ‰ to +19.01 ‰. Sulfates dissolved in waters present in Jurassic depositions, for which sulfur isotopic composition was determined previously, show a high  $\delta^{18}\text{O} - \delta^{34}\text{S}$  correlation (Fig. 5). The slope of the regression line leads us to the conclusion that dissolved Jurassic evaporate sulfates were bacterially reduced in the water of post-glacial origin. Generally, it was observed that the waters in which sulfate reduction actually takes place contain  $\text{SO}_4^{--}$  considerably enriched in oxygen - 18. On the other hand,  $\text{SO}_4^{--}$  produced in sulfide oxidation are extremely depleted of heavy isotope, for instance, sample No. 30 of  $\delta^{18}\text{O} = -1.29$  ‰ and  $\delta^{34}\text{S} = -20.7$  ‰. Ground-water sulfates are of intermediate isotopic composition. They are depleted of several per mil in comparison to sea-water sulfates, which was interpreted as the result of both oxidation and reduction processes simultaneously occurring mainly in soil (these water are depleted of several per mil in comparison to sea-water).

Evaporate sulfates of the Miocene and Zechstein ages show similar isotopic composition, the  $\delta^{18}\text{O}$  values being spread in a narrow range near the mean of +13.6 ‰ (Fig. 4). This means that both Tertiary and Permian basins show oxygen isotopic composition similar to that of contemporary sea-water sulfates, the observed enrichment in heavy isotope of about 4 ‰ being an isotope fractionation effect caused by crystallization.

Celestines present in native sulfur deposits near Tarnobrzeg show enrichment in heavy isotopes with correlated  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  values. The slope of the regression line leads us to the conclusion that celestine sulfates originate from dissolved evaporites of the Miocene age, which have been bacterially reduced in water of  $\delta^{18}\text{O} \approx -7$  ‰, i.e. in fresh water and not in sea water. A small quantity of gypsum of  $\delta^{18}\text{O} = +9.98$  ‰, which contrasts with isotopic composition of celestines and evaporites, was also observed in native sulfur ore. This sulfate is probably the product of the oxidation of sulfur.





The content of  $^{238}\text{U}$  ranges from 4.10  $\cdot 10^{-6}$  and 4.20  $\cdot 10^{-6}$  g/g in the  $\text{CaCO}_3$  of the matrix and is about 10% (approximately) less in sand agglomerated with siliceous earth. In contrast to these values, and ground material with a  $^{238}\text{U}$  content of 4.20  $\cdot 10^{-6}$  g/g, the  $^{238}\text{U}$  content in  $^{238}\text{U}$   $\cdot 10^{-6}$  g/g is higher than that in matrix, probably because of the presence of  $^{238}\text{U}$  in the sand. The slope of the regression line is 0.12, which indicates that the ground material is enriched with  $^{238}\text{U}$  in the same way as the sand. Generally, it was observed that the values in which matrix enrichment is higher than in sand,  $^{238}\text{U}$  enrichment is higher in sand. On the other hand,  $^{238}\text{U}$  enrichment in matrix is higher than in sand in the case of  $^{238}\text{U}$   $\cdot 10^{-6}$  g/g. The  $^{238}\text{U}$  content in the sand is 4.10  $\cdot 10^{-6}$  g/g, which is lower than the  $^{238}\text{U}$  content in the matrix, 4.20  $\cdot 10^{-6}$  g/g. The  $^{238}\text{U}$  content in the sand is 4.10  $\cdot 10^{-6}$  g/g, which is lower than the  $^{238}\text{U}$  content in the matrix, 4.20  $\cdot 10^{-6}$  g/g. The  $^{238}\text{U}$  content in the sand is 4.10  $\cdot 10^{-6}$  g/g, which is lower than the  $^{238}\text{U}$  content in the matrix, 4.20  $\cdot 10^{-6}$  g/g.

Enrichment of the matrix and sand with  $^{238}\text{U}$  is probably connected with the  $^{238}\text{U}$  values being higher in a certain range than in the case of  $^{238}\text{U}$   $\cdot 10^{-6}$  g/g. This means that both matrix and sand are enriched with  $^{238}\text{U}$ . Enrichment of the matrix is due to enrichment with water, the enrichment in sand is due to enrichment with  $^{238}\text{U}$ .

Enrichment of the matrix and sand with  $^{238}\text{U}$  is probably connected with the  $^{238}\text{U}$  values being higher in a certain range than in the case of  $^{238}\text{U}$   $\cdot 10^{-6}$  g/g. This means that both matrix and sand are enriched with  $^{238}\text{U}$ . Enrichment of the matrix is due to enrichment with water, the enrichment in sand is due to enrichment with  $^{238}\text{U}$ .

**ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA**

Nakład 575+25 egz., f. B5. Ark. wyd. 9, ark. druk. 8,5. Pap. offset. III, B1, 90 g. Podpisano do druku w czerwcu 1979 r. Wydrukowano w sierpniu 1979 r. Cena zł 27,—

Tłoczono w Oficynie Drukarskiej UMCS w Lublinie, nr zam. 102/79. M-7/154



Biblioteka Uniwersytetu  
MARIII CURIE-SKŁODOWSKIEJ  
w Lublinie

16364 | 33

CZASOPISMA

1978

Adresse:

UNIWERSYTET MARIII CURIE-SKŁODOWSKIEJ

BIURO WYDAWNICTW

Plac Marii

Curie-Skłodowskiej 5

20-031 LUBLIN

POLOGNE

Cena zł 27,-