

## Skład izotopowy siarki zawartej w źródłach mineralnych\*)

Badania składu izotopowego siarki pobranej ze źródeł mineralnych na terenie Polski rozpoczęto w 1969 r. w Zakładzie Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie. Zmierzono skład izotopowy siarki z wód niektórych źródeł mineralnych Przedkarpacia, Sudetów i Kujaw. Pomiary składu izotopowego przeprowadzono na spektrometrze mas MI-1305 metodą dwukolektorową opisaną dokładnie w pracy [1]. Wyniki pomiarów  $\delta^{34}\text{S}$  zamieszczono w tabeli.

### DYSKUSJA O OTRZYMANYCH WYNIKACH

Źródłem jonów siarczanowych  $\text{SO}_4^{2-}$  i siarkowodoru większość przebadanych wód są złoża siarczanów /ewaporaty mioceneskie, dla których  $\delta^{34}\text{S} \approx +20\%$  [2] /.

$\delta^{34}\text{S}$  siarczanów rozpuszczonych w wodzie Zdroju Głównego w Krzeszowicach niewiele odbiega od  $\delta^{34}\text{S}$  zbadanych siarczanów ewaporatów mioceneskich. Zachodzi prawdopodobnie bardzo powolna redukcja siarczanów, o których występowaniu w rowie krzeszowickim pisze K. Bogacz [3].

Wody źródlane Swoszowic charakteryzują się dużą koncentracją zarówno jonu siarczanowego, jak i siarkowodoru. Mała wartość  $\delta^{34}\text{S}$  jonu  $\text{SO}_4^{2-}$  /poniżej  $+20\%$ / przy dużej zawartości w wodzie siarkowodoru, którego wartość  $\delta^{34}\text{S}$  jest ujemna, wskazuje na fakt, że obecne w wodzie  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  mogły powstać w wyniku redukcji siarczanów, dla których  $\delta^{34}\text{S}$  była niższa od  $+20\%$ . Badania składu izotopowego siarki jonu  $\text{SO}_4^{2-}$  z odwiertu Mateczny w Podgórzu - Kraków /niewiele odległym od Swoszowic/ wykazały wartość  $\delta^{34}\text{S} = +17,8\%$ , przy czym woda zawiera znikome ilości siarkowodoru i w wyniku bardzo słabej redukcji jonu  $\text{SO}_4^{2-}$  mógł się on tylko bardzo nieznacznie wzbogacić w izotop  $^{34}\text{S}$ . Można by przyjąć, że  $\delta^{34}\text{S}$  siarczanów pierwotnych w okolicach Krakowa wynosi ok.  $+17\%$ . Przy takim założeniu jon  $\text{SO}_4^{2-}$  w wodach źródeł swoszowickich byłby wzbogacony w izotop  $^{34}\text{S}$  o  $3\%$ , siarkowódór zaś zubożony o  $21\%$  /w porównaniu z siarczanem wyjściowym/. Z ułożenia bilansu izotopów otrzymalibyśmy, że 1/7 siarki rozpuszczonego w wodzie siarczanu wyjściowego została zredukowana do siarkowodoru. Taki sam wynik otrzymujemy obliczając ilości siarki zawartej w wodzie /obecnie/ w postaci  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  /1 litr wody zawiera ok. 60 mg siarki w postaci  $\text{H}_2\text{S}$  i ok. 420 mg - w postaci  $\text{SO}_4^{2-}$  /. Zgodność tych dwu bilansów wskazywałaby na to, że ani  $\text{H}_2\text{S}$ , ani  $\text{SO}_4^{2-}$  nie są z wody odprowadzane.

Celem uzyskania pewności powyższych rozważań wskazane byłoby przebadanie siarki siarczanów ewaporatów najbliższych okolic Krakowa. Gdyby okazało się jednak,

\*/ Referowano w Warszawie dnia 6 czerwca 1972 r. na Konwersatorium Analizy Spektralnej Emisyjnej, poświęconym Spektrometrii Mas.

że siarko siarczanów ewaporatów tych okolic ma wartość  $\delta^{34}\text{S}$  ok. +20‰, to niska zawartość izotopu  $^{34}\text{S}$  w wodach źródeł swoszewickich i odwiertu Mateczny można tłumaczyć domieszką wód zawierających związki siarki o małej wartości  $\delta^{34}\text{S}$ .

Źródła siarkowe występujące na terenie Buska /4o, 8a, 13, 16/ mają bardzo zbliżone wartości  $\delta^{34}\text{S}$  jonu  $\text{SO}_4^{--}$  /różnica  $\leq 1\text{‰}$ /, co świadczy o kontakcie wód z tym samym złożem siarczanów. Pomiar składu izotopowego siarki ewaporatów miocenijskich z okolic Buska dają wartość  $\delta^{34}\text{S} = +20\text{‰}$  [2]. Składu zaś izotopowego dla jonu  $\text{SO}_4^{--}$  ze źródeł mineralnych na terenie Buska  $\delta^{34}\text{S}$  ok. +27‰. Wzbogacenie jonów  $\text{SO}_4^{--}$  w izotop ciężki  $\delta^{34}\text{S}$  wynosi +7‰. Jednocześnie dla  $\text{H}_2\text{S}$  rozpuszczonego w tych samych wodach znaleziono  $\delta^{34}\text{S} = -7\text{‰}$ . Zubożenie w izotop ciężki siarkowodoru jest znaczne, bo aż -27‰. Z ułożenia bilansu izotopów wynikałoby, że około 1/4 siarki siarczanów rozpuszczonych w wodzie została zredukowana, przy czym proces redukcji przebiegał z niezbyt dużą prędkością /rozdziel izotopów siarki między  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{SO}_4^{--}$  jest charakterystyczny dla bakteryjnej redukcji siarczanów i wynosi aż 34‰/ w obecności dużej ilości siarczanów ewaporatów miocenijskich. Jednakże obecnie stosunek ilości siarki zawartej w siarkowodorze do zawartej w postaci  $\text{SO}_4^{--}$  jest około 1 : 12. Jak widać, stwierdza się brak znacznych ilości powstałego podczas redukcji siarczanów siarkowodoru.

Wody źródła siarkowego w Owczarach pod względem składu izotopowego siarki siarczanów są zbliżone do wód źródeł Buska.

Dla źródła Zdrój Solecki uzyskano nietypową /dodatnią/ wartość  $\delta^{34}\text{S}$  siarki siarkowodoru równą +10,6‰, co świadczy o intensywnym procesie redukcji.  $\delta^{34}\text{S}$  jonu  $\text{SO}_4^{--}$  wynosi +32‰, a więc widać, że jeśli wyjściowy siarczan miał  $\delta^{34}\text{S} = +20\text{‰}$ , to ponad połowa siarki powinna być zredukowana do siarkowodoru. Obecnie ilość siarki zawartej w  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{SO}_4^{--}$  mają się do siebie jak 1 : 12. Z powyższych obliczeń wynika, że brak jest znacznych ilości lekkiego izotopu siarki  $^{32}\text{S}$  w wypływającej wodzie źródlanej.

Wody źródła Róża II w Horyńcu zawierają ok. 28 mg/l  $\text{H}_2\text{S}$  i 72 mg/l  $\text{SO}_4^{--}$ . Stosunek zawartości siarki w  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{SO}_4^{--}$  wynosi 1 : 1, z bilansu zaś izotopów wynika, że stosunek ten powinien wynosić ok. 1 : 14 /przy założeniu, że źródłem siarki zawartej w wodzie są siarczany ewaporatów miocenijskich i że żaden ze związków siarki nie został nigdzie odprowadzony/. Tym razem stwierdzamy niedomiar ciężkiego izotopu siarki, co może być spowodowane wychwytywaniem tego izotopu przez niektóre pierwiastki bądź, podobnie jak w okolicach Krakowa, domieszką wód zawierających związki siarki o małej wartości  $\delta^{34}\text{S}$ .

Wody źródła nr 11 i 16 w Ciechocinku zawierają jon  $\text{SO}_4^{--}$ , dla którego  $\delta^{34}\text{S} = +36\text{‰}$ ; mimo że woda pobierana jest z różnych głębokości /414 m i 1364 m/. Identyczny skład izotopowy siarki siarczanów obu źródeł może wskazywać na to samo pochodzenie siarczanów rozpuszczonych w wodzie. Zbliżoną do ostatniej wartość  $\delta^{34}\text{S}$  miały siarczany ewaporatów kambryjskich /około +30‰/[4]. Warstwy wodonośne tych dwu źródeł należą do okresu jury, a dla siarczanów ewaporatów jurajskich  $\delta^{34}\text{S}$  wynosi ok. +20‰ [4]. Można by więc sądzić, że siarczany rozpuszczone w wodach źródeł Ciechocinka mają jakiś związek z siarczanami ewaporatów kambryjskich. Istnieje też druga możliwość: siarczany rozpuszczone w wodzie są związane z ewaporatami jurajskimi. W tym przypadku widoczny jest brak znacznych ilości izotopu siarki  $^{32}\text{S}$  /obecnie wody tych źródeł zawierają minimalne ilości siarkowodoru/.

Jon siarczanowy występujący w wodzie źródła 3 E w Wieńcu /wody czerpane z poziomu jurajskiego/ ma wartość charakterystyczną dla siarczanów ewaporatów jurajskich /woda zawiera znikome ilości  $H_2S$ /.

Wody źródła w Łądku-Zdroju zawierają, w porównaniu z innymi źródłami, siarkę wzbogaconą w lekki izotop, zarówno w  $H_2S$ , jak i jonie  $SO_4^{--}$ .

Siarka rodzima pobrana przy źródłach w Horyńcu i Swoszowicach jest zubożona w izotop  $^{34}S$  w porównaniu z  $H_2S$ . Można to tłumaczyć tym, że siarkowodor zawierający izotop siarki  $^{32}S$  łatwiej ucieka z wody i jest utleniany do siarki rodzimej.

Wyznaczenie składu izotopowego siarki w jonach siarczanów zawartych w wodzie oraz w  $H_2S$  rozpuszczonym w wodzie może wyjaśnić pochodzenie wód źródłanych, jak też być wskaźnikiem szybkości procesów redukcji siarczanów.

Dokładniejsze ilościowe opracowanie wyników wymaga dodatkowych badań.

#### WYNIKI BADAŃ $\delta^{34}S$ SIARKI ZAWARTEJ W NIEKTÓRYCH ŹRÓDŁACH MINERALNYCH NA TERENIE POLSKI

Miejscowość, dane o źródle	Zawartość [mg/l]		$\delta^{34}S$ [‰]		S
	$H_2S$	$SO_4^{--}$	$H_2S$	$SO_4^{--}$	
Krzeszowice Zdrój Główny głębokość 3m, pH=6,3	6,1	1520		+23,6	
Swoszowice Zdrój Główny głębokość 10m, pH=6,5	69,9	1320	-5,1	+19,5	-9,1
Źródło Napoleon pH=6,5	58,4	1264	-2,8	+19,9	
Podgórze, Kraków, Odwiert Mateczny, głębokość 32 m	3,7	1405		+17,8	
Busko Źródło nr 4a głębokość 65m, pH=6,2	33,9	2080		+27,5	
Źródło nr 8a głębokość 50m, pH=6,3	33,6	1895	-6,1	+27,1	
Źródło nr 13 głębokość 55m, pH=6,2	44,1	1612		+28,1	
Źródło nr 16 głębokość 129m, pH=6,3	46,7	1880	-7,0	+27,4	
Owczory k. Buska Źródło siarkowe pH=6,4	10,0	1813		+24,2	
Solec Zdrój Solecki głębokość 121m, pH=6,7	86,2	3098	+10,6	+32,0	
Horyniec Źródło Różo II głębokość 20 m	28,5	72	-6,7	+22,2	-8,3
Ciechocinek Źródło nr 11 głębokość 414m, pH=7,1		1360		+36,1	

1	2	3	4	5	6
Źródło nr 16 głębokość 1364m, pH=6,3	3,2	518		+35,9	
Wieniec Źródło nr 3E głębokość 131 m, pH=7,1	1,6	1722		+20,3	
Lądek Zdrój Źródło Chrobry	2,0	17	-15,6	+12,1	

Średni błąd kwadratowy oznaczenia  $\delta^{34}\text{S}$  wynosi  $\pm 0,5\%$ .

#### Literatura

1. Hałas S., Szaran J.: Uwagi o metodzie analizy izotopowej węgla i siarki, /przygotowano do druku/.
2. Żuk W., Hałas S., Lis J., Szaran J.: Skład izotopowy siarki rodzimej ze złóż tarnobrzeskich /przygotowano do druku w Przeglądzie Geologicznym/.
3. Bogacz K.: O występowaniu siarki w rowie krzeszowickim, Przegląd Geologiczny, 6, 272, 1965.
4. Holser W.T., Kaplan I.R.: Isotope geochemistry of sedimentary sulfates, Chem. Geol., 1, 93, 1966.