

УДК 549.76:550.46:553.632

ІЗОТОПНИЙ СКЛАД СІРКИ КАЛІЙНО-МАГНІЄВИХ СОЛЕЙ ПЕРЕДКАРПАТТЯ ТА ЙОГО ГЕНЕТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ

П. Білоніжка¹, А. Вуйтович², Т. Перит³

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua

²Лабораторія мас-спектрометрії, Інститут фізики,
Університет Марії Кюрі-Склодовської
20-031 Польща, м. Люблін, пл. Кюрі-Склодовської, 1
E-mail: wujek@tytan.umcs.lublin.pl

³Польський геологічний інститут
00-975 Польща, м. Варшава, вул. Раковецька, 4
E-mail: tadeusz.peryt@pgi.gov.pl

Визначено ізотопний склад сірки в покладах калійно-магнієвих солей Передкарпаття. З'ясовано, що $\delta^{34}\text{S}$ у полігаліті, каїніті, лангбейніті, леоніті, астраханіті, калушиті (сингеніті), гіпсі коливається в межах від +16,66 до +22,06 ‰ і в середньому становить +18,23 ‰. На підставі одержаних даних і аналізу геохімії ізотопів сірки в осадовій оболонці Землі зроблено висновок про те, що поклади калійно-магнієвих солей Передкарпаття утворилися з солей морської і річкових вод.

Ключові слова: ізотопний склад сірки, калійно-магнієві солі, міоцен, геохімія, Передкарпаття.

Поклади калійно-магнієвих солей Передкарпаття мають дуже складну геологічну будову, багатий і різноманітний комплекс мінералів та високий вміст теригенного глинистого матеріалу. Палеогеографічні умови їхнього утворення остаточно не з'ясовані й упродовж багатьох років породжують дискусії. Оскільки ізотопи сірки успішно використовують для з'ясування походження сульфідних руд, самородної сірки, евапоритів [4, 6, 8–11], то ми дослідили ізотопи сірки у калійно-магнієвих солях Стебницького і Калуш-Голинського родовищ з метою в'ясування умов їхнього утворення. Об'єктами дослідження були, головню, найпоширеніші мінерали каїніт і лангбейніт, менше – полігаліт, гіпс, астраханіт, леоніт, калушит (сингеніт), які належать до другорядних та рідкісних мінералів. Аналізи виконав у лабораторії мас-спектроскопії Інституту фізики UMCS в Любліні (Польща) А. Вуйтович. Точність визначення $\delta^{34}\text{S}$ щодо стандарту метеоритної сірки становить $\pm 0,08$ ‰. Результати наведено в таблиці.

У досліджуваних солях $\delta^{34}\text{S}$ коливається в межах від +16,66 до +22,06 ‰ і в середньому дорівнює +18,23 ‰. Найбільше значення $\delta^{34}\text{S}$ зафіксовано в гіпсі. У калійно-магнієвих солях значення $\delta^{34}\text{S}$ не перевищує +18,92 ‰. Тут простежується раніше виявлена тенденція [11], що евапорити пізніших стадій галогенезу містять дещо менше важкого ізотопу сірки порівняно з гіпсом і ангідритом. Серед калійно-

магнієвих солей важко виявити якусь залежність ізотопного складу сірки від їхнього хімічного складу, віку та генетичних особливостей.

Ізотопний склад сірки калійно-магнієвих солей Передкарпаття

Номер зразка	Мінерал	$\delta^{34}\text{S}$, ‰	Номер зразка	Мінерал	$\delta^{34}\text{S}$, ‰
10	Полігаліт	+17,33	156	Лангбейніт	+17,88
20		+17,14	543		+17,83
10-Д	Каїніт	+17,30	2048		
14		+19,85	509	Астраханіт	+18,92
79		+17,36	1		+18,77
240		+17,96	170	Леоніт	+17,89
2024		+16,66	6	Калушит	+18,44
22		+18,09	5	Гіпс	
143	+18,18				

П р и м і т к и: 10 – полігаліт червоно-рожевий масивний (лінза в основі пласта каїніту). Калуш, північне каїнітове поле; 20 – полігаліт масивний (базальний прошарок в основі лангбейніт-каїнітового пласта). Стебник, пл. 19, орт 434; 10-Д – каїніт жовтий дрібнозернистий (виділення в лангбейніт-каїнітовій породі). Домбровський кар’єр; 14 – каїніт медово-жовтий зернисто-волокнистий (прожилок у лангбейніт-каїнітовій породі). Домбровський кар’єр; 79 – каїніт жовтий волокнистий (прожилок у глинистій соленосній брекчії). Стебник, пл. “Зігмунд”, орт 88/3; 240 – каїніт палевого кольору дрібнозернистий (прошарок у каїнітовій породі). Калуш, центральне поле; 2024 – каїніт сірувато-жовтий дрібнозернистий (лінзочка в каїніт-лангбейнітовій породі). Голинь, східне поле; 22 – лангбейніт ясно-рожевий крупнокристалічний. Голинь (колекція С. Кориня); 143 – лангбейніт рожевий крупнокристалічний. Стебник, пл. 16, квершлаг 16/5; 156 – лангбейніт рожевий крупнокристалічний. Домбровський кар’єр; 543 – лангбейніт рожевий з сірим відтінком. Стебник; 2048 – лангбейніт рожевий крупнокристалічний. Стебник; 509 – астраханіт ясно-жовтий з сіруватим відтінком, дрібнозернистий (прошарок у полімінеральній породі). Стебник; 1 – астраханіт безбарвний, кристали. Домбровський кар’єр, зона звірювання калійних солей; 170 – леоніт жовтий дрібнозернистий (прожилок у покладах калійних солей). Стебник; 6 – калушит, безбарвний, сіруваті кристали. Домбровський кар’єр, зона звірювання калійних солей; 5 – гіпс, безбарвний кристали. Там же.

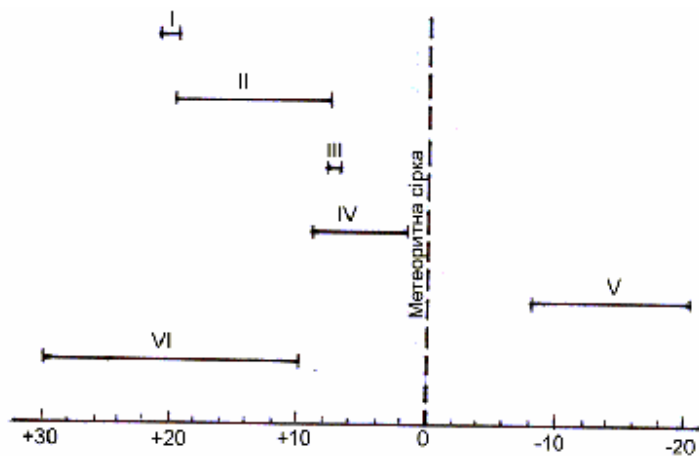
Наприклад, значення $\delta^{34}\text{S}$ у прожилках каїніту, леоніту та в кристалах шеніту, астраханіту й калушиту, які мають явно гіпергенне походження, практично такі ж, як і в масивному полігаліті, дрібнозернистому каїніті та крупнокристалічному лангбейніті, що є в корінному заляганні.

Складається враження, що ізотопний склад сірки в ропі седиментаційних міоценових басейнів Передкарпаття і в метаморфізованих розсолах, які утворилися в товщах калійно-магнієвих солей унаслідок їхньої перекристалізації та фазових перетворень на стадіях діагенезу і катагенезу, а також у розсолах вилуговування, суттєво не змінювався. Тому головним є питання про джерела вод, з яких відбувалося соленагромадження у Передкарпатському прогині.

На підставі аналізу діаграм за положенням фігуративних точок хімічного складу калійно-магнієвих солей Стебницького і Калуш-Голинського родовищ М.Г. Валяшко [3] дійшов висновку, що ропи седиментаційних басейнів цих родовищ за складом була близькою до сучасної згущеної океанічної води. Дослідження великої кількості проб води, відібраних на різних глибинах Тихого, Атлантичного і Північ-

ного Льодовитого океанів [10], свідчать про те, що сульфат океанічної води дивовижно однорідний за ізотопним складом сірки, і його значення $\delta^{34}\text{S}$ коливається близько +20 ‰. Це означає, що в океанах є величезний резервуар сульфатної сірки однорідного ізотопного складу.

На підставі поширеного погляду щодо морського походження калійно-магнієвих солей Передкарпаття необхідно з'ясувати, які ж чинники впливають на збагачення сульфатів морської води легким ізотопом сірки. Зокрема, визначено, що $\delta^{34}\text{S}$ атмосферних осадів становить +7,3 ‰, води Москва-ріки – (+1,9)–(+4,7), річок східної частини Європи – (+3,4)–(+8,9), Азовського моря – (+17,8), Каспійського моря – (+9,8), а затоки Кара-Богаз-Гол – (+7,7) ‰ [5]. Ці дослідження свідчать про те, що сульфати внутрішніх морів, атмосферних осадів і вод суші порівняно з океанічною водою значно збагачені легким ізотопом сірки (див. рисунок).



Ізотопний склад сірки сульфатів вод атмосфери, гідросфери та осадових порід [5]:

I – сульфати сучасного Світового океану; *II* – сульфати внутрішніх морів;

III – сульфати атмосферних осадів; *IV* – сульфати вод суші; *V* – вторинні сульфати із порід;

VI – сульфати давніх океанів.

Саме впливом стоків річкових вод пояснюють збагачення легким ізотопом сірки вод внутрішніх морів. А це пов'язано з розчиненням атмосферними водами вторинних сульфатів осадових порід, які утворилися внаслідок окиснення сульфідів заліза – піриту й марказиту [4, 8]. За даними [5], у вторинних сульфатах майкопської світи $\delta^{34}\text{S}$ змінюється в межах від –8,2 до –21,2 ‰.

Збагачення ж легким ізотопом сірки сульфідів заліза, розсіяних в осадових породах, зумовлено процесами мікробіологічної сульфат-редукції. Щодо цього значний інтерес становлять результати дослідження А.А. Махнача та ін. [7] ізотопного складу сірки в піриті й ангідриті з девонських і пермських галогенних відкладів Прип'ятського прогину та Прикаспійської западини. Ці вчені з'ясували, що в аутигенному піриті, виділеному із кам'яної солі Прип'ятського прогину і Прикаспійської западини, $\delta^{34}\text{S}$ у середньому становить +3,9 та –9,9 ‰, відповідно, тоді як у пла-

стовому ангідриті з тих же відкладів середнє значення $\delta^{34}\text{S}$ становить +22,8 і –13,5 ‰, відповідно.

Аналіз геохімії ізотопів сірки в осадовій оболонці Землі взагалі, і в калійно-магнієвих солях Стебницького і Калуш-Голинського родовищ зокрема, дає підставу зробити висновок про те, що соляні поклади в Передкарпатті утворилися з морської води і поверхневих континентальних вод. Річкові води надходили з гірських споруд Карпат і Волино-Подільської плити Східноєвропейської платформи. Вони принесли в солеродні басейни велику кількість теригенного піщано-глинистого матеріалу і сульфат-іони, що утворилися, головню, у процесі денудації флішу Карпат, особливо в результаті хімічного звітрювання бітумінозних порід мелінітової серії, сильно збагачених піритом [1].

Про вплив річкових вод на формування покладів калійно-магнієвих солей Передкарпаття свідчать також геологічні літолого-мінералогічні та інші геохімічні дослідження [1, 2].

1. *Білоніжка П.М.* Глинистые минералы как индикаторы геологической обстановки соленакпления в Предкарпатском прогибе // Геол. и геох. горючих ископаемых. 1992. № 1. С. 95–101.
2. *Білоніжка П.М.* Про походження калійно-магнієвих солей Передкарпаття // Геол. і геох. горючих копалин. 1996. № 3–4. С. 91–97.
3. *Валяшко М.Г.* Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., 1962.
4. *Гриненко В.Л., Гриненко Л.Н.* Геохимия изотопов серы. М., 1974.
5. *Еременко Н.А., Панкина Р.Г.* Вариации $\delta^{34}\text{S}$ в сульфатах современных и древних морских водоемов Советского Союза // Геохимия. 1971. № 1. С. 81–91.
6. *Лазаренко Е.К., Мамчур Г.П.* Вопросы генезиса серных месторождений в связи с изучением изотопного состава серы и углерода // Минерал. сб. 1968. № 22. Вып. 3. С. 219–227.
7. *Махнач Л.А., Михайлов Н.Д., Колосов И.Л.* и др. Изотопный состав серы акцессорных пиритов из каменной соли бассейнов хлоридного и сульфатного типов // Калийные соли Беларуси: состояние освоения месторождений, перспективы развития, проблемы. Минск, 1999. С. 91–93.
8. *Панкина Р.Г., Мехтиева В.Л., Гриненко В.А., Чурмантеева М.Н.* Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов вод некоторых районов Предкавказья в связи с их генезисом // Геохимия. 1966. № 9. С. 1087–1094.
9. *Рай Р., Омото Х.* Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М., 1977. С. 195–212.
10. *Тод Г.Г., Монстер Я.* Распространенность изотопов серы в эвапоритах и древних океанах // Химия земной коры. М., 1964. Т. 2. С. 589–600.
11. *Хефс Й.* Геохимия стабильных изотопов / Пер. с англ. М., 1983.

**ISOTOPIC COMPOSITION OF SULPHUR
FROM PRECARPATHIAN POTASSIUM-MAGNESIUM SALTS
AND ITS GENETIC SIGNIFICANCE**

P. Bilonizhka¹, A. Wójtowicz², T. Peryt³

¹*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskogo st. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

²*Mass Spectrometry Laboratory, Institute of Physics,
Maria Curie-Skłodowska University
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, PL – 20-031 Lublin, Poland
E-mail: wujek@tytan.umcs.lublin.pl*

³*Polish Geological Institute
Rakowiecka 4, PL – 00-975 Warszawa, Poland
E-mail: tadeusz.peryt@pgi.gov.pl*

Isotopic composition of sulphur in evaporate minerals from the Precarpathian potassium-magnesium salt deposits (polyhalite, kainite, langbeinite, leonite, astrakhanite, kalussite (syngenite) and gypsum showed that the $\delta^{34}\text{S}$ values range from 16.66 to 22.06 ‰ and the average value is 18.23 ‰. Those data combined with the principles of sulphur isotope behaviour in the sedimentary crust indicate that the Precarpathian potassium-magnesium salts were formed from brines derived from seawater and river waters.

Key words: sulphur isotopes, potassium-magnesium salts, Miocene, geochemistry, Carpathian Foredeep.

Стаття надійшла до редколегії 19.10.2004
Прийнята до друку 15.11.2004