

SKŁAD IZOTOPÓW TLENU I SIARKI W BADEŃSKICH SIARCZANACH WYSTĘPUJĄCYCH W ZŁOŻU SOLNYM ZBUDZA (SŁOWACJA)

The isotopic composition of oxygen and sulfur of Badenian
sulphates from the Zbudza Salt Deposit (Slovakia)

Alicja KASPRZYK¹ & Krzysztof BUKOWSKI²

¹Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Świętokrzyski; ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce

²Akademia Górniczo-Hutnicza; al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;

e-mail: buk@agh.edu.pl

Treść: W złożu solnym Zbudza (basen wschodniosłowacki) gipsy i anhydryty występują w formie pojedynczych gruzłów i warstw gruzłowych, cienkich lamin, klastów i spoiwa typu matriks w obrębie utworów chlorkowych i silikoklastycznych. W celu poznania warunków, w jakich miała miejsce krystalizacja siarczanu, wykonano analizy izotopowe tlenu i siarki w 10 próbkach anhydrytów z otworów wiertniczych zlokalizowanych w środkowej części basenu wschodniosłowackiego. Z wyjątkiem dwóch próbek wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ zawierają się w wąskich przedziałach zmienności ($\delta^{18}\text{O}$: 12.34–13.15‰; $\delta^{34}\text{S}$: 22.08–24.45‰). Są to wartości porównywalne do uzyskanych dla badeńskich anhydrytów w zapadlisku przedkarpackim oraz występujących w złożach solnych Wieliczki i Bochni. Podobny skład izotopowy wykazują również gipsy mioceńskie w zapadlisku przedkarpackim na obszarze Polski, Czech i Ukrainy.

Słowa kluczowe: geochemia, skład izotopowy, anhydryt, miocen, basen wschodniosłowacki

Abstract: In the Zbudza salt deposit (East Slovakian Basin) sulphates occur in the form of singly nodules or layers of nodular anhydrite, in the form of laminated anhydrite and gypsum, anhydritic breccia and type of matrix in the siliciclastics. Oxygen and sulphur isotope contents of the anhydrite were determined in 10 point samples taken from wells P-6 and P-7 located in the middle part of East Slovakian Basin. With the exception of two samples the oxygen and sulphur isotope compositions of analyzed anhydrite samples show a narrow spectrum scatter of δ -values ($\delta^{18}\text{O}$: 12.34–13.15‰; $\delta^{34}\text{S}$: 22.08–24.45‰). Overall, these results correspond well to the isotopic composition of Badenian anhydrites in the Carpathian Foredeep and associated with halite in Wieliczka and Bochnia salt deposits. Similar $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ were also documented for the Badenian primary gypsum deposits in the Carpathian Foredeep in Poland, Czech Republic and Ukraine.

Key words: geochemistry, isotopic composition, anhydrite, Miocene, East Slovakian Basin

WSTĘP

Skład izotopowy tlenu i siarki w jonie siarczanowym współczesnych wód oceanicznych jest stały i od miocenu zasadniczo niezmienny: $\delta^{18}\text{O} = 9.5 \pm 0.5\%$ vs SMOW (*Standard Mean Ocean Water*); $\delta^{34}\text{S} = 20.0 \pm 0.5\%$ vs CDT (*Canon Diablo Troilite*) (Thode *et al.* 1961, Lloyd 1967, 1968, Longinelli & Craig 1967). Wartości δ odzwierciedlają stan równowagi izotopowej w środowisku wodnym, który jest kontrolowany przez bilans masowy odmian siarki utlenionej i zredukowanej (Claypool *et al.* 1980, Zak *et al.* 1980). Lokalne odchylenia składu izotopowego tlenu i siarki to efekt frakcjonacji izotopowej związanej głównie z krystalizacją minerałów siarczanowych, procesami bakteryjnej redukcji siarczanów i zmianami bilansu wodnego w zbiorniku (np. Pierre 1988).

Podczas krystalizacji następuje frakcjonowanie izotopów tlenu (znaczne) i siarki (niewielkie). Produkt reakcji – minerały siarczanowe (głównie gips lub anhydryt) są w porównaniu z solanką macierzystą wzbogacone w ciężki izotop tlenu o 3.5‰ i siarki o 1.65‰, a siarczan rezydualny, tj. pozostały w roztworze, jest izotopowo zubożony (Thode & Monster 1965, Lloyd 1968).

Skład izotopowy solanki macierzystej można oszacować, znając wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ minerału siarczanowego. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ zmieniają się w zależności od stopnia ewaporacji i rozcieńczenia wód. Badania współczesnych środowisk ewaporacyjnych wskazują na duże znaczenie procesów biogeochemicznych w cyklu redukcyjno-utleniającym siarki (np. Pierre 1985). Produkt bakteryjnej redukcji siarczanów wykazuje obniżone wartości δ , podczas gdy siarczan pozostały w roztworze jest wyraźnie wzbogacony w ciężkie izotopy tlenu i siarki. Skład izotopowy tlenu w siarczanie powstałym jako produkt utleniania zredukowanych odmian siarki odzwierciedla skład izotopowy wody w środowisku reakcji. W przeciwieństwie do procesów związanych z bakteryjną redukcją i utlenianiem związków siarki, procesy dehydratacji i rehydratacji siarczanów nie powodują niszczenia jonu siarczanowego i dlatego też nie pociągają za sobą frakcjonacji izotopowej tlenu i siarki; dowodzą tego liczne badania izotopowe gipsów i anhydrytów różnych formacji ewaporatowych (Pierre 1988 wraz z literaturą).

Procesy syngedymenacyjne i wczesnodiagenetyczne w środowisku ewaporacyjnym, takie jak rozpuszczanie i rekrytalizacja minerałów siarczanowych, bakteryjna redukcja siarczanów, dostawa świeżych wód itp., mogą spowodować znaczne zmiany składu izotopowego minerałów siarczanowych. Badania składu izotopowego tlenu i siarki w minerałach siarczanowych są bardzo pomocne przy interpretacji warunków fizykochemicznych w środowisku krystalizacji, ewolucji diagenetycznej siarczanów i ich udziale w cyklu redukcyjno-utleniającym siarki, i dlatego są one niezbędne i komplementarne dla badań sedimentologicznych (np. Longinelli 1979, Pierre 1988). Skład izotopowy siarczanów (gipsów i anhydrytów) współwystępujących z utworami chlorkowymi w złożach solnych jest ważnym źródłem informacji o genezie soli i udziale procesów rozpuszczania i rekrytalizacji wcześniej powstałych utworów ewaporatowych (recycling, Nielsen 1972) w formowaniu się złóż solnych (Holser 1979, Taberner *et al.* 2000).

PRZEDMIOT BADAŃ

Złoże soli kamiennej Zbudza jest zlokalizowane we wschodniej Słowacji około 8 km na NW od miejscowości Michalovce. Zostało odkryte pod koniec lat 50. XX w. (podczas poszukiwań złóż ropy naftowej i gazu ziemnego) i udokumentowane przez Janáčka (1959), do tej pory jednak nie było przedmiotem eksploatacji. Wiercenia poszukiwawcze oraz badania geologiczne prowadzono tutaj z przerwami w latach 60. oraz 90. XX w. (m.in. Gašpariková 1963, Slávik 1967, Karoli *et al.* 1997, Galamay & Karoli 1997). Stwierdzono, że występująca tutaj seria ewaporatowa jest wieku miocenijskiego (środkowy baden) i chronologicznie odpowiada badeńskiej serii solonośnej z zapadliska przedkarpacciego tworzącej m.in. złoża w Wieliczce i Bochni. Horyzont ewaporatowy zdefiniowany jako formacja ze Zbudzy (Vass & Čverčko 1985) składa się z soli kamiennych, gipsów i anhydrytów oraz skał ilasto-solnych występujących na obszarze około 350 km² (Fig. 1). Facja chlorkowa zlokalizowana została głównie w lokalnych depresjach w centralnej części basenu wschodniosłowackiego (Vass *et al.* 2000).

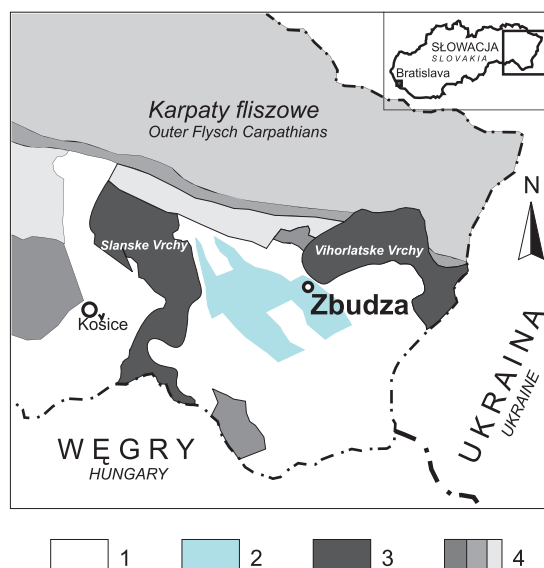


Fig. 1. Schematyczna mapa basenu wschodniosłowackiego z zaznaczeniem występowania badeńskich ewaporatów formacji ze Zbudzy (wg Karoli *et al.* 1997, Bukowskiego *et al.* 2007): 1 – neogen basenu wschodniosłowackiego, 2 – solonośna formacja ze Zbudzy, 3 – neogeneńskie skały wulkaniczne, 4 – osady starsze od Neogenu (nierozdzielone)

Fig. 1. Schematic map of East Slovakian Basin with the location of Badenian evaporites of the Zbudza Formation (after Karoli *et al.* 1997, Bukowski *et al.* 2007): 1 – Neogene of East Slovakian Basin, 2 – The salt-bearing Zbudza Formation, 3 – Neogene volcanics, 4 – Pre-Neogene units (undivided)

Formacja ze Zbudzy w rejonie badań osiąga miąższość od 100 do 140 m i składa się z czystych lub zailonych soli kamiennych z przewarstwieniami silikoklastów (iłowców, mułowców i lokalnie piaskowców i zlepieńców solnych). Skałom solnym powszechnie

towarzyszą kilkumetrowej miąższości przewarstwienia skał anhydrytowych i anhydrytowo-solnych. Anhydryty występują w formie gruzłów o średnicy do kilku centymetrów, rozmieszczonych pojedynczo lub w skupieniach i warstwach gruzłowych, oraz w formie lamin o grubości do 1.5 cm, brekcji i spoiwa typu matrix w obrębie utworów solnych i silikoklastycznych. Gruzły anhydrytowe w tym złożu były interpretowane jako klasty oraz formy wczesnodiagenetyczne powstałe w wyniku krystalizacji anhydrytu z solanek rezydualnych (Karoli *et al.* 1999).

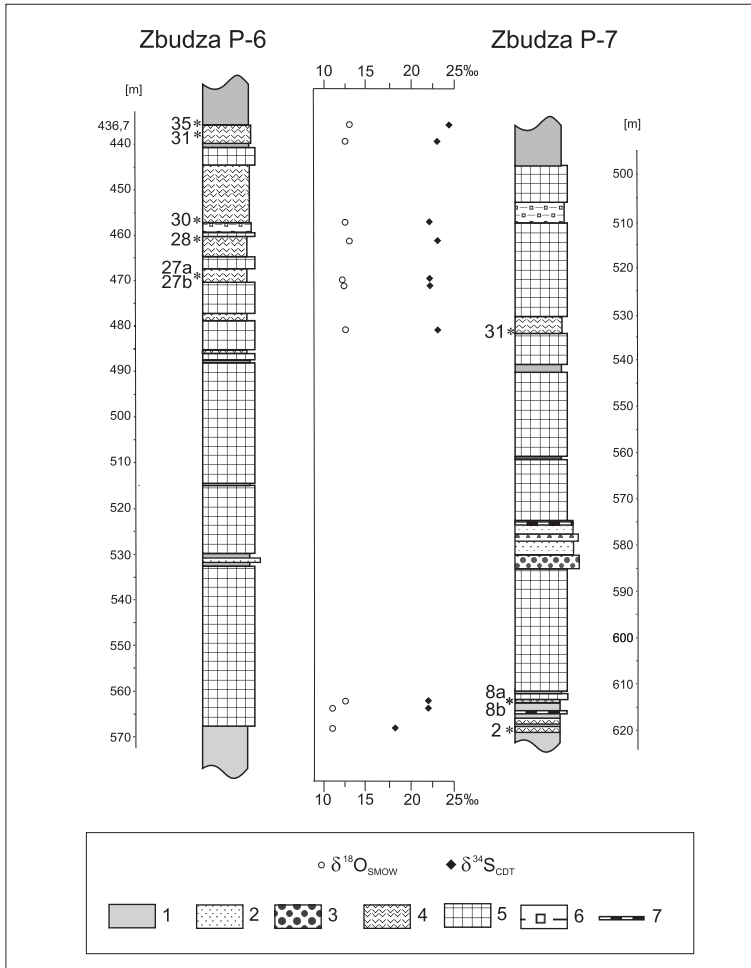


Fig. 2. Schematyczne profile litologiczne badanych otworów wiertniczych z zaznaczeniem miejsca pobrania próbek anhydrytów: 1 – ilowce i mułowce, 2 – piaskowce, 3 – zlepieńce, 4 – anhydryty, 5 – sól kamienna, 6 – zubry, 7 – tufity

Fig. 2. Schematic lithological profiles of studied boreholes with an indication of the place of sampling of anhydrites: 1 – claystone and mudstone, 2 – sandstone, 3 – conglomerate, 4 – anhydrite, 5 – rock salt, 6 – mixed clay-salt rock (zuber), 7 – tuffite

W celu poznania składu izotopowego tlenu i siarki w anhydrytach złoża solnego Zbudza oraz uzyskania nowych, bardziej szczegółowych danych mających implikacje środowiskowe, wykonano badania izotopowe anhydrytów w reprezentatywnych dwóch otworach wiertniczych P-6 i P-7 (Fig. 2), zlokalizowanych w środkowej części basenu wschodnio-słowackiego (Bukowski *et al.* 2003, 2007).

Badania izotopowe anhydrytów współwystępujących z utworami chlorkowymi w badeńskich złożach solnych regionu karpackiego dotychczas były prowadzone w bardzo wąskim zakresie (Claypool *et al.* 1980, Parafiniuk *et al.* 1994, Bukowski & Szaran 1997, Galamay 1997, Parafiniuk & Hałas 1997, Cendón *et al.* 2004). Przy czym jedynie Galamay (1997) zbadał skład izotopowy siarki w trzech próbkach anhydrytu pobranych ze złoża Zbudza. próbki zostały pobrane z otworu Ep-2, położonego we wschodniej części złoża, a uzyskane wartości zawierają się w wąskim przedziale $\delta^{34}\text{S} = 21.77\text{--}21.98\text{‰}$ i odpowiadają wartościom charakterystycznym dla mioceńskich siarczanów o morskiej genezie (Claypool *et al.* 1980).

Do badań opisywanych w niniejszym artykule wytypowano dziesięć próbek pobranych z gruzłów jasnoszarego anhydrytu mikrokrystalicznego, pojedynczych lub w skupieniach i warstwach gruzłowych w obrębie utworów chlorkowych (P-7/31, P-6/27, P-6/28, P-6/30) i iłowców (P-7/8a, P-7/8b) oraz z laminowanej skały mułowcowo-anhydrytowej (P-7/2) i brekcji anhydrytowej (P-6/31, P-6/35), rozmieszczonych w różnej części sukcesji utworów solnych (Fig. 2, 3).

Wstępne obserwacje mikroskopowe (wykonane na jednej próbce P-6/31) wyraźnie wskazują na występowanie wśród siarczanów kilku generacji mineralnych. Anhydryt regenerowany powstały w wyniku odwodnienia pierwotnych kryształów gipsu występuje w formie wrzecionowatej, prostokątnej lub rombowej (Fig. 4), zachowuje czasami pierwotną morfologię kryształów gipsu. W agregatach anhydrytu gruzłowego (nodularnego) wydłużone (listewkowate) kryształy często układają się równolegle do powierzchni pojedynczej kongregacji. Gips może występować w formie stosunkowo dużych zbliźniaczonych kryształów (być może powstałych w wyniku ponownego przeobrażenia z anhydrytu) lub w postaci drobnokrystalicznych agregatów tworzących wtórne wypełnienia pustek i szczelin w skale (Fig. 4A).

Wyniki wykonanych badań izotopowych zestawiono w tabeli 1. Zmiany składu izotopowego badanych próbek w sukcesji utworów solnych oraz porównanie wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ anhydrytów formacji Zbudza z wartościami charakterystycznymi dla morskich siarczanów mioceńskich i wynikami wcześniej wykonanych badań izotopowych anhydrytów badeńskich regionu karpackiego ukazuje figura 5.

Pomiary składu izotopowego tlenu i siarki w 10 próbkach anhydrytów badeńskich formacji Zbudza wykonała dr J. Szaran w Instytucie Fizyki Uniwersytetu M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie na 3-kolektorowym spektrometrze mas z dwukanałowym układem dozującym metodą opisaną przez Mizutani (1971). Uzyskane wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ reprezentują względną różnicę w ‰ między stosunkami izotopowymi ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ i $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) próbki i wzorca; wartości te określano w skalach SMOW dla tlenu i CDT dla siarki.

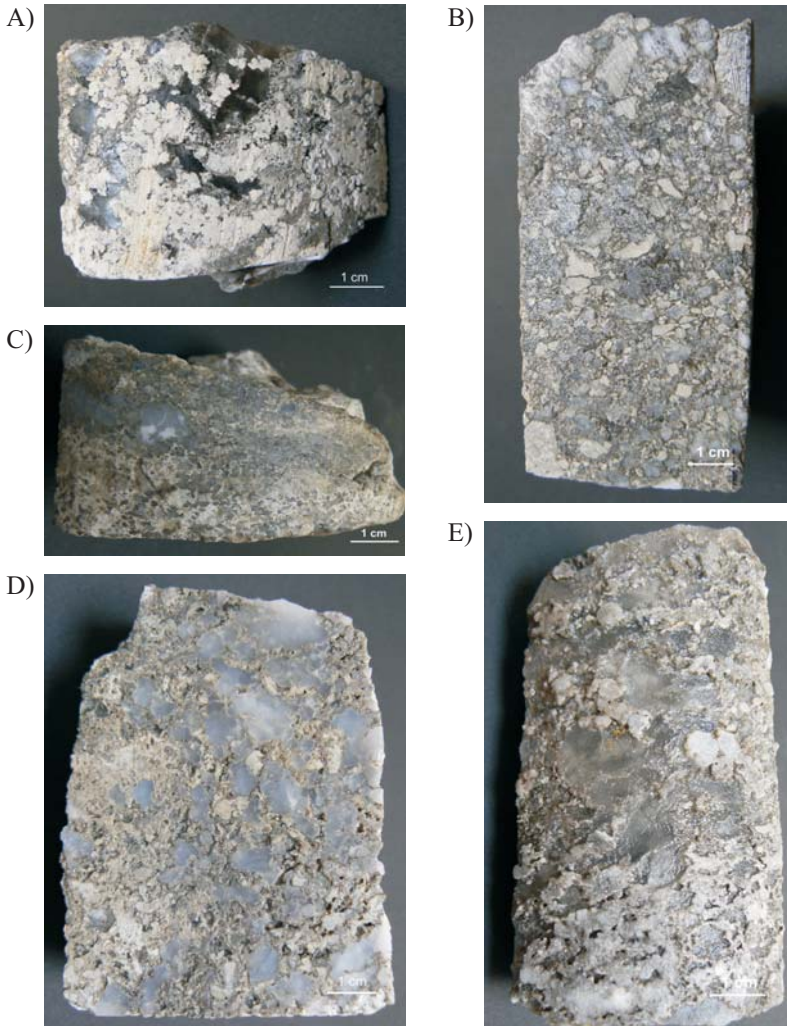


Fig. 3. Fotografie różnych typów litologicznych badanych próbek anhydrytów ze złoża Zbudza: A) anhydryt nodularny, impregnowany ilem oraz solą kryształową (próbka nr P-7/31); B) brekcja anhydrytowa zawierająca liczne okruchy skał węglanowych, matrix ilaste, typu *clast supported* (P-6/31); C) zlepniac anhydrytowy składający się z gęsto upakowanych drobnych (5–10 mm) gron anhydrytu oraz bardzo drobnych (rzędu 0.1 mm) ksenomorficznych kryształów halitu, matrix ilaste (próbka P-6/35); D) anhydryt gruzłowy, masywny poprzerastrany ilem (P-6/28); E) anhydryt nodularny z solą wypełniającą pory (około 50%) oraz klastami halitu (P-6/27)

Fig. 3. Photographs of different lithological types studied anhydrite samples from the Zbudza salt deposit: A) nodular anhydrite with clay and crystal halite (sample P-7/31); B) anhydritic breccia with frequent grains of carbonate rocks and clay matrix, clast supported type (sample P-6/31); C) anhydritic conglomerate composed of densely packed small (5–10 mm) nodules of anhydrite and very small (about 0.1 mm) xenomorphic crystals of halite, clay matrix (sample P-6/35); D) massive nodular anhydrite with clay (sample P-6/28); E) nodular anhydrite with halite pore fill (about 50%) and halite clasts (sample P-6/27)

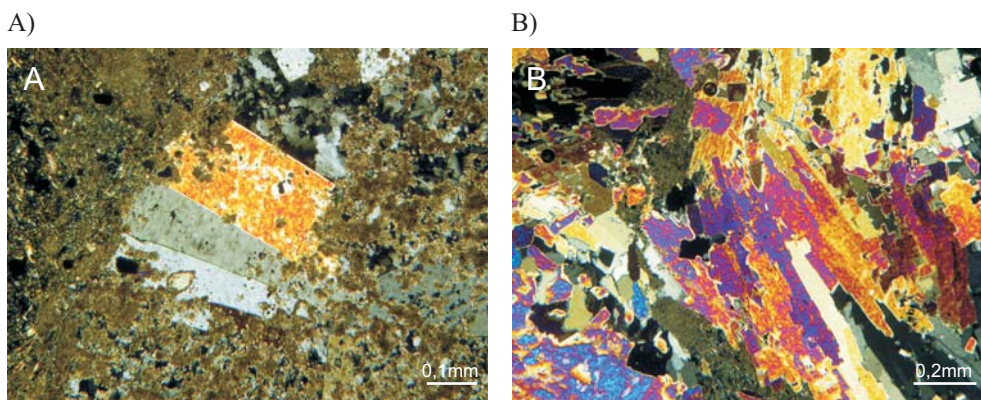


Fig. 4. Mikrofotografie brekcji anhydrytowej (próbka nr P-6/31). Nikole skrzyżowane: A) regularny kryształ anhydrytu oraz bliźniak gipsu występujący w obrębie skały węglanowej przesyconej wtórnym gipsem; B) anhydryt o wysokich barwach interferencyjnych tworzący wydłużone zrosty kryształów

Fig. 4. Photomicrographs of anhydrite breccia (sample P-6/31). Crossed polars: A) the regular crystal anhydrite and twin crystal of gypsum occurring within porous carbonates, with occur secondary gypsum; B) anhydrite with high interference colors forming elongated intergrowths of crystals

WYNIKI

Na podstawie wykonanych badań izotopowych nie stwierdzono istotnych zmian składu izotopowego tlenu i siarki w zbadanych próbkach anhydrytów (Tab. 1). Wyjątek stanowi próbka P-7/2 wykazująca stosunkowo niskie wartości $\delta^{18}\text{O} = 11.170$ i $\delta^{34}\text{S} = 18.24\%$ oraz próbka P-7/8b o niskiej wartości $\delta^{18}\text{O} = 11.16\%$. W pozostałych próbkach wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ zawierają się w wąskich przedziałach zmienności, odpowiednio od 12.34‰ do 13.15‰ oraz od 22.08‰ do 24.45‰ (Tab. 1). Wartości średnie dla wszystkich próbek wynoszą $12.34 \pm 0.47\%$ oraz $22.22 \pm 0.87\%$, odpowiednio dla tlenu i siarki, współczynnik korelacji wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ wynosi 0.56. Są to wartości porównywalne do uzyskanych dla różnych odmian litologicznych anhydrytów (gruzłowych, konkretyjnych, masywnych, trzewiowych, laminowanych, brekcji) w zapadlisku przedkarpackim oraz w złożach solnych Wieliczki i Bochni (Claypool *et al.* 1980, Parafiniuk & Hałas 1997, Bukowski & Szaran 1997, Peryt *et al.* 1998, 2002, Kasprzyk 2003) (Fig. 5). Podobny skład izotopowy wykazują gipsy miocenijskie w zapadlisku przedkarpackim na obszarze Polski, Czech i Ukrainy (np. Parafiniuk *et al.* 1994, Hałas *et al.* 1996, Kasprzyk 1997, Peryt *et al.* 1997, Peryt 2001), a także morskie siarczany miocenijskie innych formacji ewaporatowych (Claypool *et al.* 1980). Jest interesujące, że wartości średnie $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ dla anhydrytów formacji Zbudza są niemalże identyczne z uzyskanymi dla gipsów badeńskich północnej peryferyjnej części zapadliska przedkarpackiego ($\delta^{18}\text{O} = 12.21\%$, $\delta^{34}\text{S} = 22.21\%$, Kasprzyk 1997) i bliskie wartościom δ ($\delta^{18}\text{O} = 12.5 \pm 0.5\%$, $\delta^{34}\text{S} = 21.65 \pm 0.5\%$), określającym skład izotopowy morskich siarczanów miocenijskich (Paytan *et al.* 1998, Zak *et al.* 1980) (Tab. 1). Uwzględniając wszystkie wyniki badań, należy stwierdzić, że większość wartości $\delta^{34}\text{S}$ i znacznie mniejsza część wartości $\delta^{18}\text{O}$ leżą poza granicami tych przedziałów (Fig. 5).

Tabela (Table) 1

Skład izotopowy anhydrytów ze złoża soli Zbudza
Isotopic composition of anhydrites from the Zbudza salt deposit

Otwór/ nr próbki <i>Borehole/ Sample</i>	Głębokość <i>Depth</i> [m]	Typ anhydrytu <i>Anhydrite type</i>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ [‰]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ [‰]
P-7/31	533.5	Anhydryt gruzłowy, zailony z solą kryształową (Fig. 2A) <i>Nodular anhydrite with clay matrix and crystal halite (Fig. 2A)</i>	12.58	22.95
P-7/8a	612.6	Anhydryt gruzłowy (nodularny) z iłem o teksturze laminowanej lub płomieniowej i drobnymi klastami halitu oraz okrucami skał osadowych <i>Nodular anhydrite with clay laminae/flame structures and fine clasts of halite and sedimentary rocks</i>	12.47	22.08
P-7/8b	612.6		11.16	22.19
P-7/2	619.5	Anhydryt drobnolaminowany iłem z uwęglonym detrytusem roślinnym <i>Finely laminated anhydrite with clay and carbonized floral remains</i>	11.17	18.28
P-6/35	436.7	Zlepieniec anhydrytowy z ilastym matriks (Fig. 2C) <i>Anhydritic conglomerate with clay matrix (Fig. 2C)</i>	12.94	24.45
P-6/31	437.0	Brekcja anhydrytowa (Fig. 2B) <i>Anhydritic breccia (Fig. 2B)</i>	12.44	22.92
P-6/30	457.0	Anhydryt gruzłowy, masywny <i>Massive nodular anhydrite</i>	12.34	22.08
P-6/28	461.1	Anhydryt gruzłowy masywny poprzerastany iłem (Fig. 2D) <i>Massive nodular anhydrite with clay (Fig. 2D)</i>	13.15	22.92
P-6/27a	469.9	Anhydryt gruzłowy z solą wypełniającą pory (Fig. 2E) <i>Nodular anhydrite with halite pore fill (50%) and halite clasts (Fig. 2E)</i>	12.40	22.10
P-6/27b	469.9		12.34	22.21

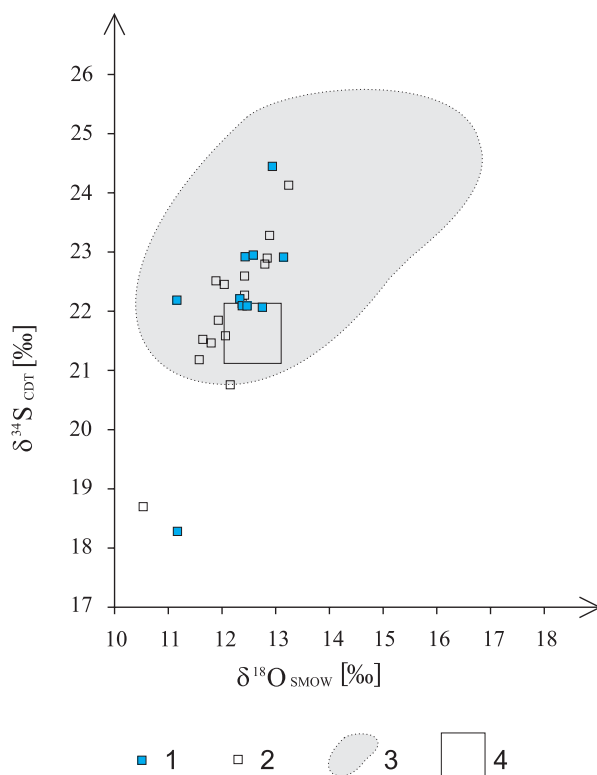


Fig. 5. Wykres wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ anhydrytów ze złoża soli Zbudza. Na wykresie oznaczono także skład izotopowy badeńskich anhydrytów z kopalni soli Wieliczka i Bochnia (dane z: Bukowski, Szaran 1997): 1 – formacja ze Zbudzy (P6-P7) – basen wschodniosłowacki, 2 – Wieliczka, Bochnia – zapadlisko przedkarpackie (Bukowski & Szaran 1997), 3 – zakres wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ dla badeńskich anhydrytów pobranych z otworów wiertniczych w zapadlisku przedkarpackim (dane z: Peryt *et al.* 2002, Kasprzyk 2003), 4 – zakres wartości dla mioceńskich gipsów osadzonych z morskich solanek (Zak *et al.* 1980, Paytan *et al.* 1998)

Fig. 5. Plot of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ values measured from the anhydrite in the Zbudza salt deposit. Isotopic compositions for Badenian anhydrite from Wieliczka and Bochnia salt mines in the Carpathian Foredeep, Poland are also shown (data from Bukowski & Szaran 1997): 1 – Zbudza Fm. (P6-P7) – East Slovakian Basin, 2 – Wieliczka, Bochnia – Carpathian Foredeep (Bukowski & Szaran 1997), 3 – the range of values $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ for Badenian anhydrites taken from boreholes located in the Carpathian Foredeep (data from: Peryt *et al.* 2002, Kasprzyk 2003), 4 – the range of values for Miocene gypsum deposited from marine brines (Zak *et al.* 1980, Paytan *et al.* 1998).

Większość uzyskanych wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ jest zgrupowanych wokół wartości 12.5‰ i 22.5‰, odpowiednio dla tlenu i siarki (Fig. 5). Jednakże kilka próbek (P-6/28, P-6/31, P-6/35) wykazuje większe wzbogacenie izotopowe tlenu i siarki niż wynikałoby to z frakcjonacji izotopowej podczas krystalizacji, co prawdopodobnie wskazuje na częściową bakteryjną redukcję siarczanów lub ich rozpuszczanie i rekrytalizację podczas depozycji lub wczesnej diagenety.

Mimo że niewielka liczba zbadanych próbek uniemożliwia szczegółowe prześledzenie trendu zmian wartości δ , to jednak wyniki badań wykazują charakterystyczne prawidłowości. Brak jest wyraźnego zróżnicowania składu izotopowego badanych próbek anhidrytów w zależności od ich położenia w sukcesji utworów solnych (Fig. 2).

Niemniej względnie niskie wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$, znacznie odbiegające od wartości charakteryzujących morskie siarczany, wykazują anhidryty gruzłowe ilaste (P-7/2; P-7/8b) w obrębie łożysk w najniższej części sukcesji utworów ewaporatowych w otw. P-7 (Fig. 2). W otworze tym anhidryty wykazują większą zmienność składu izotopowego tlenu i siarki w porównaniu z położonym w jego sąsiedztwie (ok. 150 m na N) otw. P-6; odchylenie standartowe wartości δ w otw. P-7 i P-6 wynosi odpowiednio 0.68‰ i 0.28‰ dla tlenu oraz 1.55‰ i 0.65‰ dla siarki.

W profilu pionowym wartości δ dla tlenu i siarki wykazują podobny trend zmian, aczkolwiek brak jest jakichkolwiek ukierunkowanych zmian długookresowych (Tab. 1, Fig. 2). Wyjątek stanowi jedna próbka (P-7/8b) znacznie zubożona izotopowo w ^{18}O , ale nieco wzbogacona w ^{34}S w porównaniu ze składem izotopowym morskich siarczanów.

Anomalne wartości δ zarejestrowane dla tej i kilku innych próbek (P-6/35; P-6/31; P-6/28; P-6/27b; P-7/31) prawdopodobnie rejestrują zmiany frakcjonacji izotopowej obu pierwiastków, kontrolowane przez warunki utleniająco-redukcyjne w środowisku sedymentacyjnym. Zmiany te wydają się związane z kinetyką procesów bakteryjnej redukcji siarczanów i z wymianą izotopową tlenu między solanką a utlenionymi związkami siarki (np. Pierre 1988).

INTERPRETACJA WYNIKÓW

Wyniki przeprowadzonych badań izotopowych jednoznacznie wskazują na morskie pochodzenie jonu siarczanowego (por. Claypool *et al.* 1980). Względnie duża jednorodność składu izotopowego jest typowa dla siarczanów miocenijskich zapadliska przedkarpackiego (por. Parafiniuk *et al.* 1994, Bukowski & Szaran 1997, Kasprzyk 1997, Peryt *et al.* 1998, Peryt *et al.* 2002). Zubożenie w ^{18}O w najniższej części sukcesji utworów solnych w otworze P-7 prawdopodobnie rejestruje wpływ lokalnych warunków paleogeograficznych w czasie krystalizacji siarczanów i ich diagenety.

Brak ukierunkowanych zmian wartości δ świadczy o otwartości zbiornika ewaporacyjnego i mieszaniu się wód z oceanem światowym. Niewielkie zróżnicowanie wartości δ w anhidrytach formacji Zbudza najprawdopodobniej odzwierciedla:

- wahania potencjału redukcyjno-utleniającego w środowisku sedymentacyjnym,
- procesy rozpuszczania i rekrytalizacji i/lub
- dostawę siarczanu izotopowo lżejszego z innego źródła.

Wyraźnie zubożone izotopowo (o ok. 1‰ w tlenie i 3‰ w siarce) w stosunku do morskich siarczanów miocenijskich są anhidryty ilaste w najniższej części sukcesji utworów ewaporatowych (próbka P7/2) (Fig. 2), co sugeruje, że ich powstanie wiązało się z dostawą jonu siarczanowego wzbogaconego w lekkie izotopy tlenu i siarki z innego źródła (np. dopływ wód kontynentalnych zawierających utlenione związki siarki) bądź z procesami prowadzącymi do zubożenia jonu siarczanowego wód zbiornika w izotopy ciężkie.

Jednym z takich procesów mogła być powolna krystalizacja siarczanów w warunkach okresowej izolacji zbiornika ewaporacyjnego, tzw. „efekt zbiornikowy” (*reservoir effect*, Pierre 1988) w czasie (lub po) depozycji utworów chlorkowych, bądź też zmiana tempa przyrostu osadów uniemożliwiająca aktywizację procesów redukcyjno-utleniających związków siarki (Rouchy *et al.* 1995). Występowanie anhydrytów zubożonych izotopowo w najniższej części sukcesji utworów ewaporatowych formacji Zbudza raczej wyklucza taką interpretację. Istnieją przesłanki aby stwierdzić, że zubożone izotopowo anhydryty formacji Zbudza najprawdopodobniej pochodzą z solanek powstałych w wyniku rozpuszczania pierwotnie osadzonych soli przez wody dopływające do basenu z ładu. Za taką hipotezą przemawia obecność uwęglonych szczątków roślinnych w próbce P7/2 lub stwierdzona bardzo niska zawartość bromu (5.8 ppm – próbka P7/9) w halicie występującym bezpośrednio powyżej anhydrytu w dolnej części profilu serii ewaporatowej (Bukowski *et al.* 2007). Tak ekstremalnie niska zawartość bromu w solach jest charakterystyczna dla wtórnych solanek powstałych z rozpuszczania wcześniej osadzonych pierwotnych soli przez wody pochodzenia niemorskiego/kontynentalnego (Holser 1979). Podobnie stwierdzone niskie wartości δ ($\delta^{18}\text{O} = 10.41\%$, $\delta^{34}\text{S} = 18.78\%$, Fig. 5) w jednej próbce anhydrytów gruzłowych, pochodzącej z zębów w złożu Bochnia (Bukowski & Szaran 1997) były wiązane z procesami rozpuszczania i rekrystalizacji siarczanów przy udziale wód mniej zasolonych.

Podwyższone wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ w kilku próbkach (szczególnie w próbce P6/35) w porównaniu z wartościami typowymi dla morskich siarczanów miocenów (Fig. 5) to efekt frakcjonacji izotopowej w czasie bakteryjnej redukcji siarczanów lub rozpuszczania i rekrystalizacji, prowadzącej do wzbogacenia gipsów w ciężkie izotopy tlenu i siarki (por. Longinelli 1979, Pierre 1985, 1988). W przeciwieństwie do siarki, skład izotopowy tlenu zależy głównie od wartości $\delta^{18}\text{O}$ wody, w środowisku której redukcja siarczanów miała miejsce (Fritz *et al.* 1989).

Przy uwzględnieniu frakcjonacji izotopowej w czasie krystalizacji siarczanu skład izotopowy solanki macierzystej anhydrytów w złożu Zbudza określają wartości $\delta^{18}\text{O} \approx 8.840\%$ i $\delta^{34}\text{S} \approx 20.57\%$, które są porównywalne ze składem izotopowym siarczanu współczesnych wód oceanicznych (Claypool *et al.* 1980) i prawie identyczne z wartościami ($\delta^{18}\text{O} \approx 8.71\%$ i $\delta^{34}\text{S} \approx 20.56\%$) oszacowanymi dla wód badeńskiego zbiornika ewaporacyjnego zapadliśka przedkarpackiego (Kasprzyk 1997).

WNIOSKI

Wyniki wykonanych badań wskazują na morskie pochodzenie solanek, z których krystalizowały siarczany współwystępujące z utworami chlorkowymi formacji Zbudza. Siarczany te tworzyły się w basenie otwartym, przy stałej dostawie wód morskich i względnie stabilnych warunkach fizykochemicznych. Przedstawiony powyżej skład izotopowy anhydrytów odpowiada wartościom charakterystycznym dla siarczanów miocenów (Holser 1979, Claypool *et al.* 1980) i sugeruje, że siarczany krystalizowały bezpośrednio z solanki morskiej o wysokim zasoleniu. Jedynie stwierdzone w najniższej części utworów solnych w otw. P-7 niskie wartości δ prawdopodobnie rejestrują wpływ wód kontynentalnych zubożonych izotopowo.

Niewielka ilość analiz uniemożliwia stwierdzenie jakiegokolwiek regularnego trendu zmian lub wyraźnej zależności między składem izotopowym a pozycją stratygraficzną badanych skał. Wzrost zawartości ciężkich izotopów w kilku próbkach anhidrytów gruzłowych i brekcji anhidrytowej (Tab. 1) to efekt frakcjonacji izotopowej w procesach bakteryjnej redukcji siarczanów lub ich rozpuszczania i rekrytalizacji w środowisku depozycji. Na słuszność drugiej z tych hipotez może wskazywać współczynnik korelacji wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ równy 0.55, wyższy od współczynnika (0.47) określonego dla bezpośredniej krystalizacji siarczanu z wody morskiej, ale zasadniczo różniący się od wartości (2.5–4) przypisywanym procesom bakteryjnej redukcji siarczanów (Rouchy *et al.* 1995). Można więc przypuszczać, że krystalizacja anhidrytu zachodziła jedynie częściowo i epizodycznie w warunkach redukcyjnych sprzyjających aktywności mikrobialnej.

Redepozycja utworów chlorkowych i siarczanowych była zjawiskiem pospolicie występującym w badeńskich basenach ewaporatowych regionu karpackiego (Kolasa & Ślącza 1985, Peryt & Kasprzyk 1992, Peryt & Jasionowski 1994, Ślącza & Kolasa 1997, Kasprzyk & Ortí 1998, Peryt 2000, Peryt *et al.* 2002). W odniesieniu do badeńskiego basenu zapadliska przedkarpackiego Cendón *et al.* (2004) wykazali na podstawie wykonanych badań geochemicznych i modelowań ewolucji solanki duży udział w formowaniu się utworów ewaporatowych procesów rozpuszczania przez wody kontynentalne wcześniej powstałych utworów siarczanowych i rekrytalizacji siarczanu w czasie depozycji utworów chlorkowych. O udziale tych procesów w tworzeniu sukcesji ewaporatowej formacji Zbudza świadczy obecność rudytów i arenitów halitowych oraz brekcji solnych (Karoli *et al.* 1999, Bukowski *et al.* 2007).

Wykorzystanie wskaźników geochemicznych, takich jak skład izotopowy ($\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$) siarczanów współwystępujących z utworami chlorkowymi w obrębie formacji ewaporatowych, jest pomocne w rozpoznaniu procesów rozpuszczania i rekrytalizacji, prowadzących do wzbogacenia jonu siarczanowego solanki macierzystej w ciężkie izotopy tlenu i siarki (Nielsen 1972, Utrilla *et al.* 1992). W przypadku formacji Zbudza procesy te miały miejsce w obrębie tego samego basenu ewaporacyjnego i dlatego też ich jednoznaczna identyfikacja jest utrudniona. Niemniej, uwzględniając frakcjonację izotopową w czasie krystalizacji/rekrytalizacji minerałów siarczanowych (1.65‰ dla siarki, 3.5‰ dla tlenu, Pierre 1988), należy uznać za mało prawdopodobne, aby źródłem jonu siarczanowego dla anhidrytów gruzłowych były wcześniej powstałe badeńskie osady siarczanowe peryferyjnej części basenu ewaporatowego, częściowo poddane procesom rozpuszczania i rekrytalizacji w czasie ich redepozycji w głębszej części zbiornika.

Anhidryty powstałe z solanek rezydualnych w stadium wczesnej diagenety, w warunkach częściowej izolacji zbiornika ewaporacyjnego, są izotopowo zubożone (np. Rouchy *et al.* 1995). Anhidryty gruzłowe formacji Zbudza generalnie wykazują skład izotopowy odpowiadający morskim siarczanom mioceniowym (Fig. 5). Tym samym, przyjęta przez niektórych autorów (np. Karoli *et al.* 1999) koncepcja przyjmująca wczesnodiagenetyczną krystalizację anhidrytu z solanek rezydualnych nie znajduje tu potwierdzenia. Niemniej jest prawdopodobne, że oscylacje wartości δ w anhidrytach rejestrują epizody częściowej izolacji zbiornika ewaporacyjnego od wpływu otwartego morza lub zwiększonej dostawy wód kontynentalnych wzbogaconych w lekkie izotopy tlenu i siarki, występujące na prze-

mian z okresami zwiększonego dopływu świeżych wód morskich bogatych w tlen-18 i promujących działalność bakteriologiczną podwyższającą udział ciężkich izotopów siarki w solance. Procesom tym mogły towarzyszyć zmiany tempa depozycji, warunkujące ich aktywację i przebieg (Rouchy *et al.* 1995).

Podsumowując, można stwierdzić, że skład izotopowy tlenu i siarki anhidrytów współwystępujących z utworami chlorkowymi formacji Zbudza wskazuje na morskie pochodzenie solanek, z których krystalizowały siarczany. Gruzły anhidrytowe najprawdopodobniej tworzyły się w obrębie utworów chlorkowych w czasie lub po ich depozycji w zbiorniku ewaporacyjnym, gdzie okresowo panujące warunki beztlenowe sprzyjały bakteryjnej redukcji siarczanów.

Biorąc pod uwagę brak istotnej ewolucji składu izotopowego, można sądzić, że siarczany tworzyły się w basenie otwartym, w warunkach stałego połączenie z oceanem światowym. Wyniki przeprowadzonych badań izotopowych nie dostarczają wyraźnych dowodów wskazujących na procesy rozpuszczania wcześniej powstałych utworów siarczanowych i ich redepozycję/rekrystalizację w głębszej części basenu ewaporacyjnego, jak to przyjmują Karoli *et al.* (1999) dla basenu wschodniosłowackiego oraz Cendón *et al.* (2004) i Peryt *et al.* (2002) dla badeńskiego basenu zapadliska przedkarpackiego.

Publikacja dofinansowana z badań statutowych AGH nr 11.11.140.562.

LITERATURA

- Bukowski K. & Szaran J., 1997. Zawartość izotopów tlenu i siarki w anhidrytach z serii solonośnej Wieliczki i Bochni. *Przegląd Geologiczny*, 45, 816–818.
- Bukowski K., Czapowski G., Karoli S. & Bąbel M., 2007. Sedimentology and geochemistry of the Middle Miocene (Badenian) salt-bearing succession from East Slovakian Basin (Zbudza Formation). W: Schreiber B.C., Lugli S. & Bąbel M. (Eds), *Evaporites Through Space and Time*, Geological Society, London, *Special Publications*, 285, 247–264.
- Bukowski K., Czapowski G., Karoli S. & Kotulak P., 2003. Badenian evaporitic-clastic succession in the East Slovakian basin (Zbudza FM, the well P-7). *Mineralia Slovaca*, 35, 53–55.
- Cendón D.I., Peryt T.M., Ayora C., Pueyo J.J. & Taberner C., 2004. The importance of recycling processes in the Middle Miocene Badenian evaporite basin (Carpathian fore-deep): Paleoenvironmental implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 212, 141–158.
- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H. & Zak I., 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28, 199–260.
- Fritz P., Basharmal G.M., Drimme R.J., Ibsen J. & Quireshi R.M., 1989. Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial reduction of sulphate. *Chemical Geology*, 79, 99–105.

- Galamay A.R., 1997. Pochodzenie soli badeńskich regionu karpackiego. *Przegląd Geologiczny*, 45, 1012–1017.
- Galamay A.R. & Karoli S., 1997. Geochemical peculiarities of Badenian salts from East-Slovakian basin. *Slovak Geological Magazine*, 3, 187–192.
- Gašpariková V., 1963. Mikrobiostratigrafické pomery okolia ložiska Zbudza. *Geologické Práce, Správy. Ust. D. Štúra*, 29, 105–110.
- Hałas S., Jasionowski M. & Peryt T., 1996. Anomalia izotopowa w badeńskich gipsach Poniżnia. *Przegląd Geologiczny*, 44, 1054–1056.
- Holser W.T., 1979. Trace elements and isotopes in evaporites. W: Burns R.G. (Ed.), *Marine Minerals, Mineralogical Society of America Short Course Notes*, 6, 295–346.
- Janáček J., 1959. *Solne ložisko Michalovce*. Archív Solivary a.s. (manuskrypt).
- Karoli S., Janočko J., Kotuľák P. & Verdon P., 1997. Sedimentology of Karpatian evaporites in the East-Slovakian Basin (Slovakia). *Slovak Geological Magazine*, 3, 201–211.
- Karoli S., Kotuľák P., Verdon P., Czapowski G. & Janoko J., 1999. *In situ* formed and re-deposited Badenian halite deposits in the East Slovakian Neogene Basin, Slovakia. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 387, 33–34.
- Kasprzyk A., 1997. Oxygen and sulphur isotope composition of Badenian (Middle Miocene) gypsum deposits in southern Poland: a preliminary study. *Geological Quarterly*, 41, 53–60.
- Kasprzyk A., 2003. Sedimentological and diagenetic patterns of anhydrite deposits in the Badenian evaporite basin of the Carpathian Foredeep, southern Poland. *Sedimentary Geology*, 158, 167–194.
- Kasprzyk A. & Orti F., 1998. Palaeogeographic and burial controls on anhydrite genesis: a case study from the Badenian basin in the Carpathian Foredeep (southern Poland, western Ukraine). *Sedimentology*, 45, 889–907.
- Kolasa K. & Ślącza A., 1985. Sedimentary Salt megabreccia exposed in the Wieliczka Mine (Fore-Carpathian Depression). *Acta Geologica Polonica*, 35, 221–230.
- Lloyd R.M., 1967. Oxygen 18 composition of oceanic sulfate. *Science*, 156, 1228–1231.
- Lloyd R.M., 1968. Oxygen isotope behaviour in the sulfate-water system. *Journal of Geophysical Research*, 73, 6099–6110.
- Longinelli A., 1979. Isotope geochemistry of some Messinian evaporites: paleoenvironmental implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 29, 95–123.
- Longinelli A. & Craig H., 1967. Oxygen-18 variations in sulfate ions in sea-water and saline lakes. *Science*, 156, 1431–1438.
- Mizutani Y., 1971. An improvement in the carbon-reduction method for the oxygen isotopic analysis of sulphates. *Geochemical Journal*, 5, 69–77.
- Nielsen H., 1972. Sulphur isotopes and the formation of evaporite deposits. W: Richter-Bernburg G. (Ed.), *Geology of Saline Deposits, Earth Sciences*, 7, 91–102.
- Parafiniuk J. & Hałas S., 1997. Sulfur- and oxygen-isotope composition as the genetic indicator for celestite from the Miocene evaporites of the Carpathian Foredeep. *Slovak Geological Magazine*, 3, 131–134.

- Parafiniuk J., Kowalski W. & Hałas S. 1994. Stable isotope geochemistry and genesis of the Polish native sulphur deposits – a review. *Geological Quarterly*, 38, 473–496.
- Paytan A., Kastner M., Campbell D. & Thiemens M.H., 1998. Sulfur isotopic composition of Cenozoic seawater sulfate. *Science*, 282, 1459–1462.
- Peryt T.M., 2000. Resedimentation of basin-centre sulphate deposits: Middle Miocene Badenian of Carpathian Foredeep, southern Poland. *Sedimentary Geology*, 134, 331–342.
- Peryt T.M., 2001. Gypsum facies transitions in basin-marginal evaporites: middle Miocene (Badenian) of West Ukraine. *Sedimentology*, 48, 1103–1119.
- Peryt T.M. & Jasionowski M., 1994. In situ formed and redeposited gypsum breccias in the Middle Miocene Badenian of southern Poland. *Sedimentary Geology*, 94, 153–163.
- Peryt T.M. & Kasprzyk A., 1992. Earthquake-induced resedimentation in the Badenian (middle Miocene) gypsum of southern Poland. *Sedimentology*, 39, 235–249
- Peryt T.M., Hałas S., Karoli S. & Peryt D., 1997. Zapis izotopowy zmian środowiskowych podczas depozycji gipsów badeńskich w Kobericach koło Opawy. *Przegląd Geologiczny*, 45, 807–810.
- Peryt T.M., Peryt D., Szaran J., Hałas S. & Jasionowski M., 1998. O poziomie anhidrytowym badenu w otworze wiertniczym Ryszkowa Wola 7 k. Jarosławia (SE Polska). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 379, 61–78.
- Peryt T.M., Szaran J., Jasionowski M., Hałas S., Peryt D., Poberezhskyy A., Karoli S. & Wójtowicz A., 2002. S and O isotopic composition of the Middle miocene Badenian sulfates in the Carpathian Foredeep. *Geologica Carpathica*, 53, 6, 391–398.
- Pierre C., 1985. Isotopic evidence for the dynamic redox cycle of dissolved sulphur compounds between free and interstitial solutions in marine salt pans. *Chemical Geology*, 53, 191–196.
- Pierre C., 1988. Applications of stable isotope geochemistry to the study of evaporites. W: Schreiber B.C. (Ed.), *Evaporites and Hydrocarbons*, Columbia University Press, New York, 300–344.
- Rouchy J.M., Pierre C. & Sommer F., 1995. Deep-water resedimentation of anhydrite deposits in the Middle Miocene (Belayim Formation) of the Red Sea, Egypt. *Sedimentology*, 42, 267–282.
- Slávik J., 1967. Gips und Anhydrit aus den Salzführenden Formationen des Miozäns der Ostslowakei. *Geologický Sborník*, 18, 1, 65–77.
- Ślącza A. & Kolasa K., 1997. Resedimented salt in the Northern Carpathian Foredeep (Wieliczka, Poland). *Slovak Geological Magazine*, 3, 135–155.
- Taberner C., Cendón D.I., Pueyo J.J. & Ayora C., 2000. The use of environmental markers to distinguish marine vs. Continental deposition and to quantify the significance of recycling in evaporite basins. *Sedimentary Geology*, 137, 213–240.
- Thode H.G. & Monster R.J., 1965. Sulfur isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas. In: Fluids in subsurface environments, *American Association of Petroleum Geologists Memoris*, 4, 367–377.

- Thode H.G., Monster R.J. & Dunford H.B., 1961. Sulfur isotope geochemistry. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 26, 159–174.
- Utrilla R., Pierre C., Ortí F. & Pueyo J.J., 1992. Oxygen and sulphur isotope compositions as indicators of the origin of Mesozoic and Cenozoic evaporites from Spain. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 102, 229–244.
- Vass D. & Čverčko J., 1985. Litostratigrafické jednotky neogénu východoslovenskej nížiny. *Geologické Práce, Správy*, Bratislava, 82, 111–116.
- Vass D., Elečko M., Janočko J., Karolí S., Pereszlenyi M., Slávik J. & Kaličiak M. 2000. Paleogeography of the East-Slovakian Basin. *Slovak Geological Magazine*, 6, 377–407.
- Zak I., Sakai H. & Kaplan I.R., 1980. Factors controlling the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ isotope ratios of ocean sulfates, evaporites and interstitial sulfates from modern deep-sea sediments. W: *Isotope marine geochemistry*, Uchida Rokakuho, Tokyo, 339–373.

Summary

Deposits of Zbudza Formation accumulated in local depressions of the eastern part of East-Slovakian Basin and they cover an area of ca 350 km² (Fig. 1). This evaporite horizon is of Badenian (Middle Miocene) age and was discovered in several places during the gas-oil exploration in the nineteen fifties but it proved economically viable only in the Michalovce region. Salt-bearing series (100–140 m thick) was detected at depths ranging from 440 m to 530 m and in all studied profiles (Fig. 2) contain pure or clayey halites interbedded with siliciclastics (laminated siltstones and claystones, sandstones and conglomerates) and sulphates (anhydrite and gypsum).

Sulphates occur in the form of nodules (to several centimeters across), arranged singly or in layers of nodular anhydrite, in the form of laminated anhydrite and gypsum, anhydritic breccia and type of matrix in the siliciclastics (Figs 3, 4).

Oxygen and sulphur isotope content of the anhydrite was determined in 10 point samples taken from wells P-6 and P-7 (Fig. 2). Both $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were analyzed by a dual inlet and triple collector mass spectrometer analyzing SO_2 and CO_2 gases, respectively. SO_2 was extracted by the method developed in the Lublin laboratory, whereas CO_2 was prepared by the method described by Mizutani (1971).

With the exception of two samples (P-7/2, P-7/8b – Tab. 1) the oxygen and sulphur isotope compositions of analyzed anhydrite samples show a narrow spectrum scatter of δ -values from 12.34 to 13.15‰ SMOW for oxygen and from 22.08 to 24.45‰ CDT for sulphur (Tab. 1, Fig. 5). Average values are respectively $12.34 \pm 0.47\%$ and $22.22 \pm 0.87\%$. Overall, these results correspond well to the isotopic composition of Badenian anhydrites in the Carpathian Foredeep and associated with halite in Wieliczka and Bochnia salt deposits (Claypool *et al.* 1980, Parafiniuk & Hałas 1997, Bukowski & Szaran 1997, Peryt *et al.* 1998, 2002, Kasprzyk 2003). Similar $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ were also documented for the Badenian primary gypsum deposits in the Carpathian Foredeep in Poland, Czech Republic and Ukraine (e.g. Parafiniuk *et al.* 1994, Hałas *et al.* 1996, Kasprzyk 1997, Peryt *et al.* 1997, 2002, Peryt 2001, Cendón *et al.* 2004).



WSPOMNIENIE O ALICJI KASPRZYK

Alicja Kasprzyk urodziła się 18 kwietnia 1956 roku w Stalowej Woli. Po ukończeniu szkoły średniej w 1975 roku rozpoczęła studia na Wydziale Geologiczno-Poszukiwawczym AGH. Podczas studiów była wyróżniającą się studentką i studiowała w trybie indywidualnym. Egzamin dyplomowy zdała z wynikiem bardzo dobrym i uzyskała tytuł zawodowy magistra inżyniera w specjalności geologia poszukiwawcza – geologia górnicza złóż chemicznych i rud. Pracę dyplomową pt. *Utworthy ewaporatowe zatoki kajetanowskiej w Górach Świętokrzyskich* napisała pod kierunkiem prof. Aleksandra Garlickiego.

Po ukończeniu studiów podjęła pracę w Oddziale Świętokrzyskim Państwowego Instytutu Geologicznego w Kielcach. Z instytucją tą była związana całe swoje życie zawodowe od najniższego stanowiska stażysty, później asystenta, wreszcie po obronie pracy doktorskiej – adiunkta. Stopień doktora nauk przyrodniczych w dziedzinie geologii uzyskała w Państwowym Instytucie Geologicznym 30 marca 1993 r., pisząc rozprawę doktorską pt. *Charakterystyka litologiczna i sedymentacyjna gipsów miocenijskich południowego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (między Nidą a Wisłą)*. Promotorem pracy był prof. Tadeusz Peryt, a recenzentami: prof. Aleksander Garlicki i prof. Stanisław Lorenc.

W następnych latach Alicja Kasprzyk prowadziła badania ewaporatów, w szczególności zajmowała się sedymentacją i geochemią gipsów i anhydrytów występujących w zapadlisku przedkarpackim. Odbyła szereg podróży zagranicznych m.in. do USA i kilkakrotnie do Hiszpanii. W Hiszpanii miała oddanych przyjaciół, z którymi prowadziła wspólnie badania.

Pod koniec lat 90. z rozpoznaniem nowotworu szpiku kostnego po raz pierwszy znalazła się w szpitalu. Przez następne lata pomimo choroby i cierpienia nie przerwała ani na chwilę pracy naukowej. Publikowała w najlepszych światowych czasopismach poświęconych sedymentologii, w miarę możliwości uczestniczyła w konferencjach naukowych, do końca pracowała w Oddziale Świętokrzyskim PIG. Ostatecznie przegrała z chorobą. Alicja Kasprzyk zmarła 19 marca 2009 r. Na kielecki cmentarz odprowadziła ją rodzina, przyjaciele i koledzy z Państwowego Instytutu Geologicznego, Polskiej Akademii Nauk i Akademii Górniczo-Hutniczej.

Krzysztof Bukowski

Spis wybranych publikacji dr inż. Alicji Kasprzyk

- 1989 Litologia osadów siarczanowych miocenu w rejonie staszowskim. *Kwartalnik Geologiczny*, 33, 2, 241–268
- 1989 Mineralizacja strontowa i jej związek z litofacjalnym wykształceniem osadów chemicznych miocenu w okolicach Solca, Staszowa i Żurawicy. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 362, 97–118 (wspólnie z T. Osmólskim)

- 1989 Zawartość strontu w miocenijskich skałach gipsowych w rejonie staszowskim. *Przegląd Geologiczny*, 4, 201–207
- 1989 Gypsum ooids from the Middle Miocene (Badenian) evaporites of southern Poland. *Acta Geologica Polonica*, 40, 3–4, 215–239 (wspólnie z M. Bąblem)
- 1990 Analiza litofacyjna utworów siarczanowych badenu południowego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 4, 213–223
- 1991 Badania pierwiastków śladowych w złożach soli i surowców chemicznych. *Przegląd Geologiczny*, 11–12, 520–527 (wspólnie z A. Garlickim i A. Szybistem)
- 1992 Charakterystyka litofacyjna poziomów anhydrytowych cechsztynu perykliny Żar. *Przegląd Geologiczny*, 4, 233–241
- 1992 Stratygrafia i historia sedymentacji cechsztynu niecki północnosudeckiej. *Przegląd Geologiczny*, 8, 457–467
- 1992 Carbonate-evaporite sedimentary transitions in the Badenian (middle Miocene) basin of southern Poland. *Sedimentary Geology*, 76, 3/4, 257–271 (wspólnie z T.M. Perytem)
- 1993 Earthquake-induced resedimentation in the Badenian (middle Miocene) gypsum of southern Poland. *Sedimentology*, 39, 2, 235–249 (wspólnie z T.M. Perytem)
- 1993 Lithofacies and sedimentation of the Badenian (Middle Miocene) gypsum in the northern part of the Carpathian Foredeep, southern Poland. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 63, 1–3, 33–84
- 1993 Prawidłowości występowania strontu w gipsach miocenijskich południowego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 6, 416–421
- 1993 Stromatolitic facies in the Badenian (middle Miocene) gypsum deposits of southern Poland. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie – Abhandlungen*, 187, 3, 375–395
- 1994 Cykliczność sedymentacji utworów ewaporatowych badenu Zapadliska Przedkarpackiego. *Przegląd Geologiczny*, 5, 349–356
- 1994 Distribution of strontium in the Badenian (Middle Miocene) gypsum deposits of the Nida area, southern Poland. *Kwartalnik Geologiczny*, 38, 3, 497–512
- 1995 Correlation of sulphate deposits of the Carpathian Foredeep at the boundary of Poland and Ukraine. *Kwartalnik Geologiczny*, 39, 1, 95–108
- 1995 Gypsum-to-anhydrite transition in the Miocene of southern Poland. *Journal Sedimentary Research A: Sedimentary Petroleum Processes*, A65, 2, 348–357
- 1995 Zechstein Anhydrites NW of the Holy Cross Mts (Upper Permian, central Poland): facies and palaeogeography. *Kwartalnik Geologiczny*, 39, 4, 489–512
- 1996 Basal Anhydrite and Screening Anhydrite (Zechstein, Upper Permian) in Poland. Bulletin of the Polish Academy of Sciences. *Earth Sciences*, 44, 3, 131–139 (wspólnie z T.M. Perytem i G. Czapowskim)
- 1996 Upper Werra Anhydrite (Zechstein, Upper Permian) in Poland. Bulletin of the Polish Academy of Sciences. *Earth Sciences*, 44, 3, 121–129 (wspólnie z T.M. Perytem i L. Antonowiczem)
- 1997 Oxygen and sulphur isotope composition of Badenian (Middle Miocene) gypsum deposits in southern Poland: a preliminary study. *Kwartalnik Geologiczny*, 41, 1, 53–60

-
- 1998 Isotopic composition of the crystallization water of gypsum in the Badenian of the northern Carpathian Foredeep: a case study from the cores Przyborów 1 and Strzegom 143. *Kwartalnik Geologiczny*, 42, 3, 301–310 (wspólnie z B. Jasińską)
- 1998 Palaeogeographic and burial controls on anhydrite genesis: a case study from the Badenian basin in the Carpathian Foredeep (southern Poland, western Ukraine). *Sedimentology*, 45, 889–907 (wspólnie z F. Ortim)
- 1998 Strontium geochemistry of Miocene primary gypsum: Messinian of Southeastern Spain and Sicily and Badenian of Poland. *Journal Sedimentary Research*, 68, 1, 63–79 (wspólnie z L. Rosellim, F. Ortim, E. Playa, T.M. Perytem)
- 1999 Facies, depositional environments and diagenesis of Badenian anhydrites in the Carpathian Foredeep, Poland. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 387, 117–118
- 1999 Gypsum-Anhydrite genetic relations in the Badenian basin of the Carpathian Foredeep. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 387, 118–120
- 1999 Sedimentary evolution of Badenian (Middle Miocene) gypsum deposits in the northern Carpathian Foredeep. *Kwartalnik Geologiczny*, 43, 4, 449–465
- 2003 Sedimentological and diagenetic patterns of anhydrite deposits in the Badenian evaporite basin of the Carpathian Foredeep, southern Poland. *Sedimentary Geology*, 158, 167–194
- 2005 Diagenetic alteration of Badenian sulphate deposits in the Carpathian Foredeep Basin, Southern Poland: processes and their succession. *Geological Quarterly*, 49, 3, 305–316
- 2005 Modele genetyczne badeńskich anhydrytów w zapadlisku przedkarpackim na obszarze Polski. *Przegląd Geologiczny*, 1, 47–54
- 2005 Warunki anhydrytyzacji gipsów badeńskich w zapadlisku przedkarpackim. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 417, 5–26
- 2007 Sulphur, oxygen and strontium isotope compositions of Middle Miocene (Badenian) calcium sulphates from the Carpathian Foredeep, Poland: palaeoenvironmental implications. *Geological Quarterly*, 51 (3), 285–294 (wspólnie z J.J. Pueyo, S. Hałasem, J.M. Fuenlabrada)