

Zapis izotopowy zmian środowiskowych podczas depozycji gipsów badeńskich w Koberżicach koło Opawy

Tadeusz Marek Peryt*, Stanisław Hałas**, Stanislav Karoli***, Danuta Peryt****

Isotopic record of environmental changes during deposition of Badenian (Middle Miocene) gypsum at Koberžice near Opava (Czech Republic)

S u m m a r y. The Badenian gypsum in Koberžice (Fig. 1–3) section which is characterized in a separate paper (Peryt et al., 1997), shows a considerable variation of $\delta^{18}\text{O}$ (10.39–13.91‰) and $\delta^{34}\text{S}$ (18.04–23.90‰), and especially in the lower part of the profile. The variation and the lack of directional changes in the profile (Fig. 2) are related to the open character of the basin (cf. Peryt et al., 1997). The lower part of the section which is mostly composed of crystalline gypsum, is characterized by slightly lower $\delta^{34}\text{S}$ and slightly higher $\delta^{18}\text{O}$ values when compared to the upper part of gypsum section which is mostly built of laminated gypsum and gypsiferous claystones with gypsum breccia intercalations (cf. Fig. 4).

Izotopy stałe są bardzo czułymi i specyficznymi wskaźnikami zewnętrznych parametrów danego systemu i z tego względu zastosowanie geochemii izotopów stałych do badań sedimentologicznych ewaporatów dostarcza szczegółowych informacji o warunkach depozycji i diagenety (Longinelli, 1979/1980; Pierre, 1988). Jest przy tym rzeczą zasadniczą, aby badanie geochemiczne było poprzedzone innymi badaniami, umożliwiającymi dokładne określenie i poznanie kontekstu sedimentologicznego ewaporatów.

Jedną z cech środowisk ewaporatowych jest duża zmienność w roztworach takich parametrów, jak: zasolenie, temperatura, pH, Eh czy zawartość rozpuszczonego tlenu. Parametry te są głównie uwarunkowane dostawą roztworu, utratą wody w wyniku ewaporacji oraz aktywnością biologiczną. Inną cechą charakterystyczną środowisk ewaporatowych jest umiejscowienie reakcji wczesnodiagenetycznych w środowisku interstycjalnym, kiedy przez utwory ewaporatowe migrują roztwory allochtoniczne lub gdy ma miejsce aktywność bakteryjna. Co więcej, podobnego typu wzajemne oddziaływanie skała–roztwór zachodzi podczas późnej diagenety w wyniku migracji roztworów (Pierre, 1988).

Jeden z dobrze poznanych profili gipsów badeńskich odsłania się w Koberżicach koło Opawy (ryc. 1). Profil ten — szczególnie ważny dla regionalnych rozważań sedimentacji gipsów badeńskich w zbiorniku przedkarpacim z następujących względów. Po pierwsze, jest to najbardziej na zachód położony profil gipsów badeńskich. Po drugie, w odsłonięciu w Koberżicach stwierdzono obecność kilku poziomów, korelowanych z wcześniej wyróżnionymi na obszarze Poniżnia, co pozwala na bardziej precyzyjne porównanie historii zmian zasolenia w obu częściach zbiornika przedkarpacim.

Po trzecie, w Koberżicach sedimentacja gipsów zachodziła na stoku, co predestynowało to odsłonięcie do badań lateralnych, paleogeograficznie uwarunkowanych zmian wartości $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w siarczanie. Należy tu dodać, iż podczas opróbowania profilu gipsów w Koberżicach szczególną uwagę zwrócono na tę część profilu, w której wcześniej na Poniżniu stwierdzono wyraźną anomalię izotopową (Hałas i in., 1996).

Wykonane badania były finansowane przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (poz. pl. 2.14.0100.00.0). Autorzy dziękują dyrekcji GYPS-TREND s.r.o. w Koberżicach za umożliwienie pracy w kamieniołomie



Ryc. 1. Mapa lokalizacyjna
Fig. 1. Location map

Przyczyny zmian izotopowych w siarczanych sedimentacyjnych

Wahania wartości $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w siarczanych wynikają ze wzajemnego oddziaływania procesów nieorganicznych i organicznych, wpływających na izotopowy bilans mas związków siarki. Reakcje te obejmują rozpuszczanie–wytrącanie minerałów siarczanych z jednej strony i utlenianie–redukcję związków siarki, warunkowane przez aktywność biologiczną — z drugiej strony (Pierre & Fontes, 1978; Pierre, 1988).

Proces rozpuszczania–wytrącania jest szczególnie wyraźny w basenach zamkniętych lub częściowo zamkniętych. Ponieważ roztwory nie są dostarczane nieprzerwanie, siarczany już wytrącone mogą ulec przejściowemu rozpuszczeniu przez rozcieńczone wody i ponownie ulec wytrąceniu. Wynikiem jest stopniowy spadek wartości $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ z czasem (typowy wzór efektu zbiornikowego — Holser & Kaplan, 1966; Pierre, 1988), co np. stwierdzono w dolnej części profilu gipsów badeńskich w Borkowie na Poniżniu (Hałas i in., 1996).

Bakteryjne wytrącanie–redukcja związków siarki ma największy wpływ na zmienność wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ siar-

*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

**Instytut Fizyki UMCS, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

***Geological Survey of Slovak Republic, Werferova 1, 04011 Košice, Słowacja

****Instytut Paleobiologii PAN, ul. Twarda 51/55, 00-818 Warszawa

czanów, gdyż mikroorganizmy preferują lekkie odmiany izotopowe podczas metabolizmu (Pierre, 1988).

Parafiniuk i in. (1994, str. 476) stwierdzili dość dużą jednorodność składu izotopowego siarczanów mioceńskich zapadliska przedkarpacciego: wartości $\delta^{34}\text{S}$ wahały się od 19 do 25‰, najczęściej wynosiły 22–23‰. Są to wartości typowe dla mioceńskich siarczanów morskich (Claypool i in., 1980).

Charakterystyka odsłonięcia

Badania terenowe, prowadzone w ciągu pięciu lat (1991–1996), umożliwiły prześledzenie — w miarę postępującej eksploatacji w kamieniołomie w Kobeřicach — związków geometrycznych pomiędzy poszczególnymi kompleksami, a także boczne zmiany facjalne.

W najniższej części profilu gipsów w Kobeřicach występują wielokryształiczne zrosty gipsowe (gipsy szklicowe), które w części zachodniej kamieniołomu są wykształcone w subfacji masywnej. W kierunku wschodnim subfacja ta jest stopniowo zastępowana przez subfację szkieletową; obie subfacje zostały po raz pierwszy wyróżnione przez Bąbla (1996) na obszarze Ponidzia.

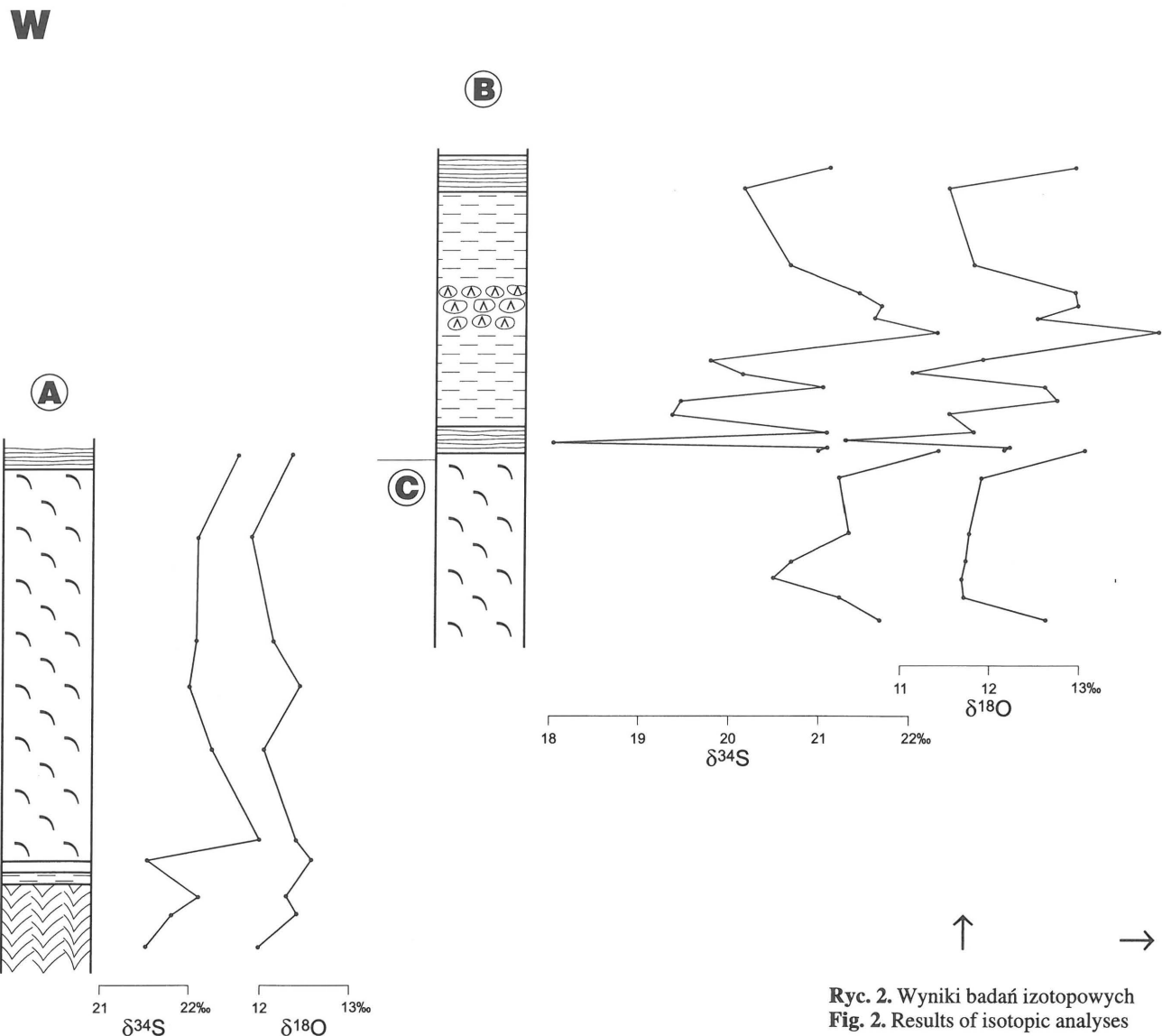
Górna część gipsów szklicowych wykazuje wyraźny relief krasowy. Stwierdzono deniwelacje dochodzące do 1 m, a także obecność jam krasowych, wypełnionych materiałem ilastym i niekiedy także zawierającym duże bloki gipsów

szklicowych. Miąższość ilów wynosi na ogół kilkadziesiąt centymetrów. Powyżej występuje warstwa (10–32 cm) gipsu alabastrowego (ryc. 2, 3), przy czym w niektórych miejscach w kamieniołomie obserwuje się 2–3 poziomy alabastrów.

Nad alabastrami występuje seria ilów, miejscami z poziomami gruzłów gipsu. W ilach występują stożki zbudowane z gipsów szablastych. Zaobserwowano wyraźny wzrost miąższości stożków bądź ich amalgamatów w kierunku zachodniej części kamieniołomu. Orientacja gipsów szablastych jest stała (bieg 170° , upad $10\text{--}20^\circ$ — Peryt i in., 1997), z wyjątkiem jednego (zredukowanego) skrzydła stożków. Powyżej ilów z gipsami szablastymi występują dolne gipsy laminowane, a następnie — ility gipsonośne (5,3 m) z przewarstwieniem brekcji masywnej w środkowej części. Nad nimi znajdują się górne gipsy laminowane (z pseudomorfozami po kryształach halitu) o miąższości od 75 cm na krańcu zachodnim do 4,5 m na krańcu wschodnim, przykryte laminowanymi iltami gipsonośnymi i brekcjami masywnymi (ryc. 3). Utwory te — to głównie debryty, powstałe w dość głębokim środowisku (Peryt i in., 1997).

Procedury analityczne

Próbki do badań izotopowych pochodziły: (1) z zachodniej części kamieniołomu, gdzie opróbowano dolną część profilu, (2) ze środkowej części, gdzie pobrano próbki prze-



Ryc. 2. Wyniki badań izotopowych
Fig. 2. Results of isotopic analyses

de wszystkim wokół granicy kompleksu iłów ze stożkami zbudowanymi z gipsów szablastych oraz wyżej leżących gipsów laminowanych przykrytych iłami gipsonośnymi, i (3) ze wschodniej części, gdzie pobrano próbki z wielokryształicznych zrostów gipsowych (ryc. 2, 3).

Podobnie jak podczas badań gipsów Borkowa (Hałas i in., 1996), roztwór siarczanu uzyskany w wyniku rozpuszczenia gipsu w wodzie destylowanej, po przefiltrowaniu, zakwaszono HCl do pH=1 i wytrącono BaSO₄, używając

roztworu BaCl₂. Wytrącony osad przepłukano wodą w celu usunięcia jonu Cl⁻, odwirowano i wysuszono w temperaturze 110°C. Z przygotowanego siarczanu baru wydzielono siarkę i tlen, stosując odrębne procedury analityczne. Do analizy izotopów siarki przygotowano SO₂, wykorzystując redukcję NaPO₃ siarczanem baru w temperaturze 850°C (Hałas & Wołacewicz, 1981). Do analizy izotopów tlenu przygotowano CO₂ metodą Mizutaniego (1971) w osobnej linii próżniowej, gdzie BaSO₄ jest redukowany za pomocą grafitu w 1000°C w łożdce platynowej. Produktem reakcji jest głównie CO, dlatego zastosowano konwertor, by uzyskać CO₂. Wydajność reakcji wynosi ponad 95%, dlatego też tlen mierzony w spektroskopii masowej ma taki sam skład izotopowy jak materiał wyjściowy.

Skład izotopowy siarki i tlenu mierzono spektrometrem masowym z podwójnym układem dozującym i trzema kolektorami. Dokładność pojedynczego oznaczenia zarówno δ³⁴S, jak i δ¹⁸O w danej próbce wynosi 0,05‰. Wartości δ³⁴S i δ¹⁸O podano — odpowiednio — w skalach CDT i VSMOW.

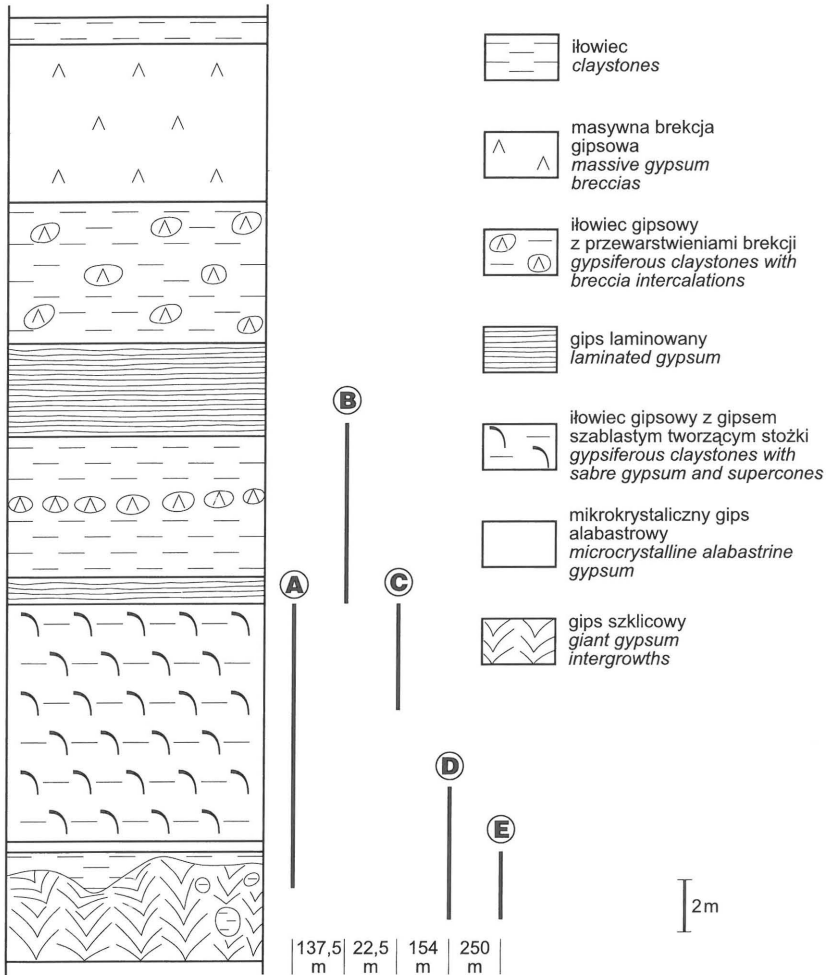
Wyniki

Wyniki analiz są podane na ryc. 2 i 4; na ryc. 4 uwzględniono także wyniki trzech wcześniej wykonanych pilotowych analiz (Peryt i in., 1997).

W Koberlicach stwierdzono dość znaczne wahania wartości δ¹⁸O (10,39–13,91‰) i δ³⁴S (18,04–23,90‰) w profilu, przede wszystkim w dolnej części gipsów (ryc. 2, 4).

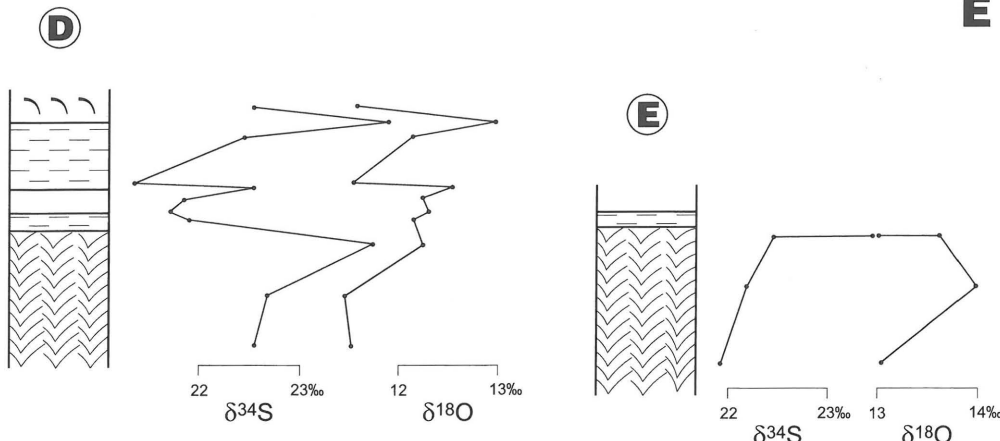
W zbiornikach izolowanych często obserwuje się stopniowy spadek zawartości cięższych izotopów w jonie siarczanowym solanki zbiornika, co jest tłumaczone wyczerpywaniem się ciężkiego izotopowo jonu SO₄²⁻ w wyniku krystalizacji. Taką właśnie tendencję stwierdzono w Borkowie (Hałas i in., 1996). W Koberlicach brak takiego kierunku zmian; tylko w dolnej (ale nie w najniższej) części gipsów szablastych oraz nad brekcją masywną, leżącą w obrębie iłowców między dolnymi i górnymi gipsami laminowanymi, obserwuje się spadek wartości δ³⁴S i δ¹⁸O. W wielokryształicznych zrostach gipsowych, jak również w górnej części gipsów szablastych widać tendencję zgoła przeciwną (ryc. 2).

W obrębie wielokryształicznych zrostów gipsowych miejscami występują gruzły; wartości δ nie różnią się w sposób zasadniczy od wartości δ typowych dla wielokryształicznych zrostów gipsowych. Z jednej strony potwierdza to wniosek Parafiniuka i in. (1994), że procesy diagenetyczne obserwowane w badeńskich skałach siarczanowych, obejmujące zarówno anhidryzację, jak i procesy związane z powstawaniem złóż siarki, nie wpłynęły



Ryc. 3. Profil serii gipsów badanu w Koberlicach i położenie opróbowanych miejsc (A–E — zob. ryc. 2) oraz odległość między nimi

Fig. 3. Badanian gypsum section at Koberlice quarry and location of sampled sites (A–E — see Fig. 2) as well as the distance between the sampled sites



znacząco na zmianę wartości δ , z drugiej zaś strony uwypukla znaczenie badań izotopowych dla interpretacji środowiskowych (por. Longinelli, 1979/1980).

Nad wielokryształicznymi zrostami gipsowymi widać — przypadające na powstanie warstwy alabastrowej oraz najniższej części gipsów szablasy — ogólne obniżenie obu wartości δ . Najpierw stwierdza się — w porównaniu z górną częścią wielokryształicznych zrostów gipsowych — spadek wartości δ związany z alabastrem, a później ich lekki wzrost. Następny wyraźny spadek jest związany z najniższą częścią dolnych gipsów laminowanych. Ogólnie wartości δ w górnej części są niższe niż w części dolnej profilu gipsów (por. ryc. 4).

Interpretacja i porównania

Cechą charakterystyczną profilu gipsów badeńskich w Kobeřicach są znaczne wahania obu wartości δ oraz brak ukierunkowanych zmian długookresowych (ryc. 2). Świadczy to o otwartości zbiornika i mieszanii wód z oceanem światowym, przy czym fakt istnienia dość dużych oscylacji w obrębie określonego przedziału wartości może być odzwierciedleniem okresów chwilowego zwiększenia stopnia izolacji zbiornika ewaporacyjnego, ewentualnie zmiany tempa szybkości tworzenia się osadów. Obserwowana zmienność zawartości izotopów siarki i tlenu pozostaje w zgodzie z koncepcją dość szybkich zmian warunków hydraulicznych w zbiorniku (por. Peryt i in., 1997).

Wartości $\delta^{18}\text{O}$ zmieniają się zależnie od stopnia ewaporacji i rozcieńczenia (Pierre & Fontes, 1979). Dopływ świeżych wód wzbogaconych w tlen 18 promuje aktywność bakteriologiczną (czego odbiciem może być wzrost $\delta^{34}\text{S}$ —

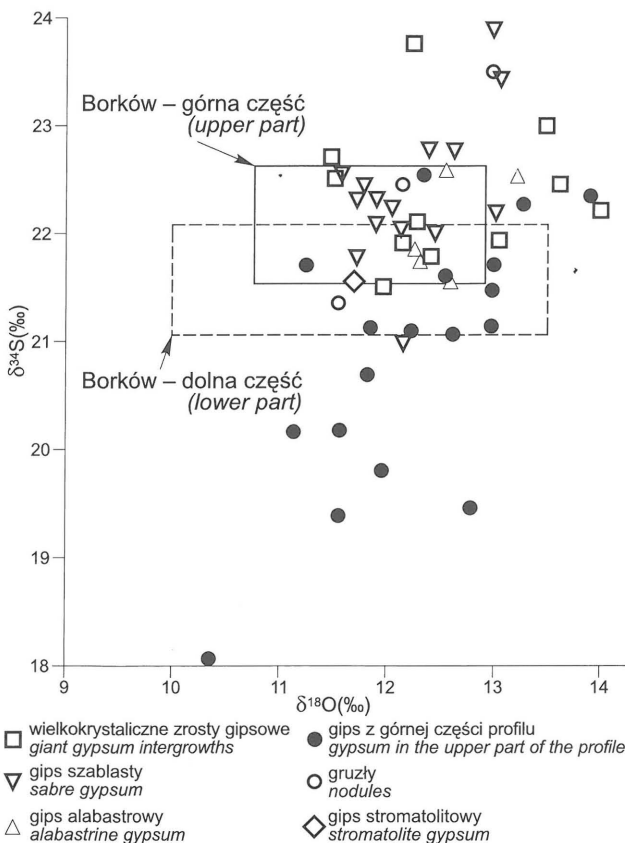
por. Ricchiuto & McKenzie, 1978). W niektórych basenach marginalnych (np. basen Caltanissetta na Sycylii), część siarczków jest utleniana i magazynowana w formie siarki rodzimej zubożonej w ^{34}S . Pozostały siarczan jest bardzo wzbogacony w ciężkie izotopy i w efekcie w basenie Caltanissetta wartości $\delta^{34}\text{S}$ wahają się głównie w zakresie 18–22‰ i są wyraźnie niższe od równowiekowych siarczanów z innych basenów (Pierre, 1982, Fig. 79). Należy dodać, że w basenie Caltanissetta w górnej części sekwencji 4. zaobserwowano spadek $\delta^{34}\text{S}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ (Pierre, 1982, Fig. 81), spowodowany dostawą siarczków o genezie bakteryjnej.

W Kobeřicach — w porównaniu z innymi profilami gipsów badeńskich zapadliska przedkarpackiego — obserwuje się dość znaczne wahania wartości δ . Hałas i in. (1996) w profilu Borkowa stwierdzili, że z wyjątkiem interwału z anomalią izotopową wartość $\delta^{34}\text{S}$ waha się w granicach 21–22,5‰, a $\delta^{18}\text{O}$ od 11 do ponad 13‰. Podobne wartości ($\delta^{18}\text{O}$: 11,27–13,65‰; $\delta^{34}\text{S}$: 21,25–23,52‰) Kasprzyk (1996) podała dla profilu gipsów w otworze Wiazownica 1 (południowe obrzeżenie Gór Świętokrzyskich). Siarczany środkowej części badeńskiego zbiornika ewaporatowego w Wieliczce i Bochni cechują wartości $\delta^{18}\text{O}$ =11,7–13,2‰ i $\delta^{34}\text{S}$ =20,7–24,0‰ (Bukowski & Szaran, 1997), chociaż w jednej próbce została stwierdzona wartość $\delta^{18}\text{O}$ =10,41‰ i $\delta^{34}\text{S}$ =18,78‰.

Zdaniem Kasprzyk (1996), w badanym przez nią otworze nie ma wyraźnego zróżnicowania składu izotopowego w zależności od litologii; podobnie uważają Parafiniuk i in. (1994). Inaczej jest w Borkowie, gdzie gipsy dolnej części profilu (zbudowanej głównie z gipsów krystalicznych) dość wyraźnie różnią się nieco wyższą wartością $\delta^{34}\text{S}$ i nieco niższą wartością $\delta^{18}\text{O}$ od gipsów górnej części profilu (Hałas i in., 1996, ryc. 4). W Kobeřicach także stwierdzono związek litologii i wartości δ , przy czym w odróżnieniu od Borkowa obserwuje się zgoła odmienną tendencję w profilu (por. ryc. 4).

Literatura

- BĄBEL M. 1996 — V Krajowe Spotkanie Sedymentologów. Mat. konfer., B1-B26, Warszawa.
- BUKOWSKI K. & SZARAN J. 1997 — Prz. Geol., 45: 816–818.
- CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H. & ZAK I. 1980 — Chem. Geol., 28: 199–260.
- HAŁAS S., JASIONOWSKI M. & PERYT T.M. 1996 — Prz. Geol., 44: 1054–1056.
- HAŁAS S. & WOŁĄCEWICZ W. 1981 — Anal. Chem., 53: 685–689.
- HOLSER W.T. & KAPLAN I.R. 1966 — Chem. Geol., 1: 93–135.
- KASPRZYK A. 1996 — Posiedzenia naukowe PIG, 52: 76–78.
- LONGINELLI A. 1979/1980 — Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 29: 95–124.
- MIZUTANI Y. 1971 — Geochem. Jour., 5: 69–77.
- PARAFINIUK J., KOWALSKI W. & HAŁAS S. 1994 — Geol. Quarterly, 38: 473–496.
- PERYT T.M., KAROLI S., PERYT D., PETRICHENKO O.I., GEDL P., NARKIEWICZ W., DURKOVICOVA J. & DOBIESZYŃSKA Z. 1997 — Slovak Geol. Mag. (w druku).
- PIERRE C. 1982 — Teneurs en isotopes stables (^{18}O , ^2H , ^{13}C , ^{34}S) et conditions de genèse des évaporites marines: application à quelques milieux actuels et au Messinien de la Méditerranée. Thèse, Université de Paris-Sud.
- PIERRE C. 1988 — [In:] B.C. Schreiber (ed.), Evaporites and Hydrocarbons, 300–344, Columbia University Press, New York.
- PIERRE C. & FONTES J.C. 1978 — Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 42 (1): 635–650.
- PIERRE C. & FONTES J.-Ch. 1979 — Bull. Mus. Natn. Hist. Nat., Paris, 4e serie, 1, sect. C: 3–18.
- RICCHIUTO T.E. & MCKENZIE J.A. 1978 — Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 42 (1): 657–660.



Ryc. 4. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{34}\text{S}$ w zależności od typów litologicznych gipsów z Kobeřic
Fig. 4. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ values depending on gypsum types in Kobeřice