

SKŁAD IZOTOPOWY WĘGLA I TLENU Z WYŻYNY LUBELSKIEJ

UKD 546.26.02:552.541:551.763/78(438—11 Wyżyna Lubelska)

Skład izotopowy węgla i tlenu wapieni osadowych ma zastosowanie jako dodatkowy parametr geologiczny, pozwalający wraz z kryteriami paleontologicznymi i petrograficznymi na badanie środowiska, w którym zostały odłożone skały osadowe. Keith i Weber (4), badając skład izotopowy C i O pięciuset próbek wapieni różnego pochodzenia i wieku geologicznego, opracowali kryterium izotopowe pozwalające na zaklasyfikowanie środowiska jako pełnomorskiego lub śródlądowego. Z badań tych autorów wynika, że wapienie osadzone w zbiornikach śródlądowych wykazują większe zawartości lekkich izotopów ^{12}C i ^{16}O niż morskie. Te ostatnie wykazują mniejsze wahania składu izotopowego.

Średni skład izotopowy węgla wapieni osadowych pozostawał praktycznie stały w różnych okresach geologicznych, natomiast średni skład izotopowy tlenu wykazuje tendencję wzrostu zawartości ^{16}O z rosnącym wiekiem geologicznym. Według najnowszych oszacowań przeprowadzonych przez Veizera i Hoefsa (6), również i średni skład izotopowy węgla wykazuje analogiczną tendencję, jednakże w znacznie mniejszym stopniu. Publikacja ta stanowi szczegółowe opracowanie niemal wszystkich dotychczasowych badań stosunków izotopowych $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ i $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ w osadowych skałach węglanowych.

W Polsce pierwsze badania skał węglanowych były przeprowadzone przez lubelską grupę spektrometrii mas w latach 1971—1972 (2). Obecne badania wybra-

nych próbek wapieni Wyżyny Lubelskiej mają na celu znalezienie różnic w składzie izotopowym wapieni trzeciorzędowych i kredowych. Obie warstwy wapieni osadowych występują na południowej krawędzi Wyżyny Lubelskiej i stanowią skałę wodonośną wód gruntowych. Wody gruntowe zawierają znaczne ilości rozpuszczonego węgla, którego wiek może być trzeciorzędowy lub kredowy. Jeśli rozpuszczanie przebiega w warunkach tzw. układu zamkniętego (1), to można rozstrzygnąć, który węgiel został rozpuszczony przez wodę. Problem ten jest niezmiernie interesujący z punktu widzenia hydrogeologii.

WYBÓR PRÓBEK DO BADAŃ IZOTOPOWYCH I PREPARATYKA

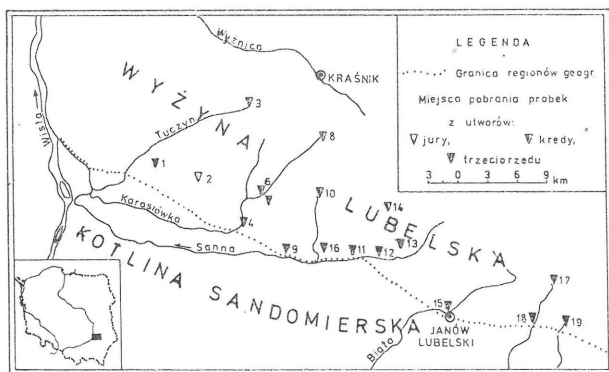
Większość próbek do badań izotopowych pochodzi z południowej krawędzi Wyżyny Lubelskiej, gdzie występują dwie warstwy węglanów: trzeciorzędowe i kredowe, o zróżnicowanych miąższościach. Miejsca pobrania próbek wapieni zaznaczono na mapce (ryc.), a ich opis podano w tab.I. próbki pobrano z warstw wodonośnych, ponadto zbadano kilka próbek wapieni trzeciorzędowych z Roztocza oraz kredowych z Chełma Lubelskiego i Kazimierza Dolnego. Wszystkie próbki przeznaczone do analizy izotopowej nie wykazywały wyraźnych objawów wietrzenia, rekrytalizacji i odbarwienia.

Tabela I

SKŁAD IZOTOPOWY WĘGLA I TLENU WYBRANYCH PRÓBEK WAPIENI WYŻYNY LUBELSKIEJ

Nr próbki	Lokalizacja* i opis próbki	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	Z
Trzeciorzęd				
2193	Kamienna Góra (1), wapień rafowy, torton	-1,82	-8,11	119,6
2196	Zdziechowice (4), wapień drobnolitotamniowy, torton dolny	-0,76	-1,43	125,0
2198	Łychów (7), wapień drobnolitotamniowo-detrytyczny, torton	-1,85	-4,58	121,2
2202	Stojeszyn (11), wapień drobnolitotamniowy, torton	-1,17	-1,35	124,2
2203	Dąbie (12), wapień drobnolitotamniowo-detrytyczny, torton	-0,08	-2,07	127,1
2204	Lute (13), wapień detrytyczny z ilem zielonym, sarmat dolny	+0,03	-2,91	125,9
2206	Janów Lubelski (15), wapień drobnolitotamniowo-detrytyczny, marglisty, torton	-0,58	-2,39	124,9
2207	Potoczek (16), wapień detrytyczny, marglisty, torton	-0,24	-1,62	125,9
2208	Branew (17), wapień rafowy, torton górny	-1,78	-4,50	121,2
2209	Krzemień (18), wapień drobnomuszlowo-detrytyczny, sarmat dolny	+2,60	+0,23	132,7
2210	Dzwola (19), wapień rafowy, serpulowy, sarmat	-0,11	-1,87	126,2
2222	Pardysówka k/Józefowa, wapień litotamniowo-detrytyczny, miocen	-5,20	-4,17	114,5
2223	Szopowe (Roztocze Centralne) wapień rafowy, miocen	-5,50	-3,83	114,1
2224	jak wyżej, lecz inny okaz	-2,42	-2,62	121,0
Kreda				
2195	Olbięcín (3), opoka szara, twarda, kampan	+2,14	-4,75	129,3
2197	Łychów (6), opoka marglista, turon	+1,60	-2,47	129,3
2199	Rzeczyca Książa (8), opoka twarda, kampan	+1,98	-2,37	127,7
2200	Lysaków (9), opoka kredowa, turon	+2,04	-2,68	127,8
2201	Potok Stany (10), margiel kredowy, omszer	+1,99	-2,92	127,5
2205	Zerajec (14), opoka, santon	+1,95	-2,69	127,6
1772	Kazimierz Dolny, kamieniołom, opoka kreda górna	+1,43	-1,12	127,2
1278	Chełm Lubelski, opoka kredowa	+1,4		
Jura				
2194	Szolmin (2), wapień dolomitowy	+2,34	+6,45	126,5

* Numery lokalizacyjne podane w nawiasach są naniesione na mapkę (ryc. 1).



Lokalizacja próbek do badań izotopowych.
Location of samples for isotopic studies.

Próbki o masie kilkuset gramów homogenizowano wstępnie w dużym moździerzu porcelanowym, a następnie małą porcją — w moździerzu agatowym. Dokładnie roztarte próbki węgla traktowano 100% kwasem ortofosforowym w opróżnionych naczyniach szklanych w temperaturze 25°C (3). Wydzielony tą metodą dwutlenek węgla poddawano analizie izotopowej.

ANALIZA IZOTOPOWA

Skład izotopowy węgla i tlenu zbadano stosując zmodyfikowany spektrometr mas MI-1305. Na spektrometrze mas mierzono wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$, które są zdefiniowane wzorem

$$\delta [\text{‰}] = \left(\frac{R_{\text{próbki}}}{R_{\text{wzorca}}} - 1 \right) \cdot 1000,$$

gdzie R oznacza stosunek izotopowy $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ lub $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Jako wzorzec stosowano wapień trzeciorzędowy z Roztocza (oznaczony symbolem R-1), którego skład izotopowy w międzynarodowej skali PDB odpowiada wartościom: $\delta^{13}\text{C} = -4,66\text{‰}$ i $\delta^{18}\text{O} = -3,7\text{‰}$ (5). Średni błąd kwadratowy wyniku analizy izotopowej przeprowadzanej dwukrotnie, $\sigma \approx 0,12\text{‰}$.

OTRZYMANE WYNIKI

Przebadano 14 próbek wapieni trzeciorzędowych z obszaru Roztocza i południowej krawędzi Wyżyny Lubelskiej oraz 8 próbek wapieni kredowych zebranych z różnych miejsc wyżyny (tab. I). Obie grupy próbek wyraźnie różnią się składem izotopowym węgla. Średnie wartości $\delta^{13}\text{C}$ dla próbek trzeciorzędowych i kredowych wynoszą odpowiednio: $-1,4\text{‰}$ i $+1,8\text{‰}$. Pierwsza grupa charakteryzuje się znacznym zróżnicowaniem składu izotopowego węgla, druga — niewielkim, mimo że próbki reprezentują większy obszar. Różnica między tymi średnimi, wynosząca 3,2‰, powinna w zauważalny sposób wpływać na wartości $\delta^{13}\text{C}$ węglanów rozpuszczonych w wodach gruntowych.

SUMMARY

Isotopic composition of carbon and oxygen of sedimentary limestones may be used as geological parameter supplementing paleontological and petrographic criteria in reconstruction of sedimentary environment. In Poland, such studies of carbonate rocks were initiated by the Lublin mass spectrometry group in 1971—1972. The present studies, covering selected samples of limestones from the Lublin Highland, were aimed at tracing differences in isotopic composition of Tertiary and Cretaceous limestones. The studies covered sedimentary limestone layers occurring at the southern margin of the Lublin Highland and representing groundwater aquifer. The paper presents the results obtained.

Tabela II

ZAOBSERWOWANE ZAKRESY WAHAŃ $\delta^{13}\text{C}$ I $\delta^{18}\text{O}$ WAPIENI RÓŻNEGO WIEKU WYSTĘPUJĄCYCH NA OBSZARZE POLSKI

Wiek	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]
trzeciorzęd	$-5,50 \div +2,60$ śr. $-1,35$	$-8,11 \div +0,23$ śr. $-2,94$
kreda	$+1,43 \div +2,14$ śr. $+1,84$	$-4,75 \div -1,12$ śr. $-2,71$
jura	$+2,34$	$-6,45$
dewon	$-2,1 \div +1,2^*$	

* Wg (2) z poprawką $-4,7\text{‰}$ na skład izotopowy wzorca laboratoryjnego R-1.

Skład izotopowy tlenu jest dość podobny dla obu grup wapieni i charakteryzuje się podobnym zakresem wahań. W ostatniej kolumnie tab. I podano wartości Z obliczone ze wzoru Keitha i Webera (4):

$$Z = 2,048 (\delta^{13}\text{C} + 50) + 0,498 (\delta^{18}\text{O} + 50).$$

Wartości Z dla wapieni jurajskich i młodszych stanowią kryterium odróżniania wapieni morskich od słodkowodnych. Jeżeli $Z > 120$, wapień są pochodzenia pełnomorskiego, jeśli natomiast $Z < 120$, to wapień są pochodzenia słodkowodnego. Jak widać z tab. I, wszystkie próbki kredowe są — zgodnie z powyższym kryterium — pełnomorskie, trzeciorzędowe zaś mają charakter pośredni (płytki zbiornik morski rozcieńczony wodami lądowymi).

W tabeli II podano zestawienie zaobserwowanych zakresów wahań wartości delta dla wapieni różnego wieku na obszarze Polski. Zakresy te pokrywają się z przedziałami wahań składu izotopowego węgla i tlenu stwierdzonymi przez innych autorów dla próbek pobranych z różnych miejscowości na świecie (6).

Większość próbek wapieni zbadanych w tej pracy pochodzi z kolekcji dr Bronisława Jańca. Za udostępnienie tych próbek autorzy są mu głęboko wdzięczni.

LITERATURA

- Deines P., Langmuir D., Harmon R. S. — Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. *Geochim. et Cosmochim.* 1974 Acta 38.
- Hałas S., Lis J., Szaran J., Żuk W. — Skład izotopowy węgla wapieni dewońskich i trzeciorzędowych. *Prz. Geol.* 1973 nr 5.
- Hałas S., Szaran J. — Informacja o metodzie analizy izotopowej węgla i siarki. *Mat. Elektroniczne* 1974 nr 5.
- Keith M. L., Weber J. N. — Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochim. et Cosmochim.* 1964 Acta 28.
- Stiehl G. — Informacja ustna.
- Veizer J., Hoefs J. — The nature of $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ and $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. *Geochim. et Cosmochim.* 1976 Acta 40.

РЕЗЮМЕ

Изотопный состав угля и кислорода в осадочных известняках играет роль добавочного геологического параметра, который позволяет — вместе с палеонтологическими и петрографическими критериями — на исследование среды седиментации осадочных пород. В Польше первые исследования карбонатных пород были проведены любельской группой спектроскопии масс в 1971/1972 г. Целью современных исследований избранных образцов известняков Любельской Возвышенности является определение разниц в изотопном составе третичных и меловых известняков. Исследованиям были подвергнуты осадочные известняки выступающие на южном крае Любельской Возвышенности, представляющие собой водоносную породу грунтовых вод. В статье приведены результаты этих исследований.