

## SKŁAD IZOTOPOWY WĘGLA WAPIENI DEWOŃSKICH I TRZECIORZĘDOWYCH

UKD. 553.661.1.06:550.43:[546.22+546.26].02:552.541+552.53+552.576.2

Wapienie morskie tak organogenne, jak i wytrącone na drodze nieorganicznej cechuje wysoka zawartość izotopu  $^{13}\text{C}$  i małe wahania stosunku  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  mieszczące się w granicach kilku dziesiątych części procenta. Z tego względu wapieni morskich używa się jako wzorców podczas analizy izotopowej węgla. Na spektrometrze mas określa się względną różnicę stosunku izotopowego  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  wzorca i próbki

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ próbki} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ wzorca}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ wzorca}}$$

z dokładnością dziesiątych części %.

Na świecie powszechnie przyjęto wzorzec PDB zaproponowany przez Craiga (1), dla którego  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1123,72 \cdot 10^{-5}$ . Wygodnie jest, jeśli posiada się wzorzec laboratoryjny niewiele różniący się składem izotopowym od wzorca międzynarodowego, gdyż wtedy wartości  $\delta^{13}\text{C}$  można obliczać z uproszczonego wzoru:

$$\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C} (\text{próbka} - \text{wzorzec}) + \delta^{13}\text{C} (\text{wzorzec-PDB})$$

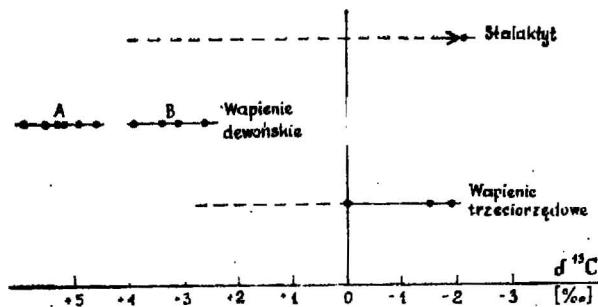
Aczkolwiek badania składu izotopowego wapieni morskich były przeprowadzone przez nas pod kątem znalezienia wzorca laboratoryjnego do analizy izotopowej węgla, to jednak wyniki tych pomiarów okazały się dość interesujące również z geologicznego punktu widzenia. Przedstawione w tabeli oraz na rysunku wartości  $\delta^{13}\text{C}$  przebadanych próbek zostały określone względem próbki R-1, przyjętej za wzorzec. Przede wszystkim rzuca się w oczy znaczna różnica stosunków izotopowych wapieni dewońskich i trzeciorzędowych, w skrajnych przypadkach (próbki R-2 i S-38-C), dochodząca do 8%. Podobną wartość różnicy podaje Galimow (2), jednak z zestawienia podanego przez tego autora wynika, że przedziały wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla wapieni dewońskich i trzeciorzędowych nakładają się, czego w naszym przypadku nie zaobserwowano, prawdopodobnie z powodu zbyt małej liczby przebadanych wapieni trzeciorzędowych.

## WYNIKI POMIARÓW

Próbka	Charakterystyka	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
R-1	Pardysówka k. Józefowa, wapień muszlowy, krawędź Roztocza, trzeciorzęd	0,00 wz. labor.
R-2	Szopowe, wapień muszlowy, Roztocze centralne, trzeciorzęd	-1,9
R-3	jak wyżej	-1,5
S-30-C	Skiby, kalcyt grubokrystaliczny o zabarwieniu wiśniowym, dewon	+3,1
S-31-C	Skiby, kalcyt grubokrystaliczny, dewon	+3,4
S-32-C	Okówianka, dewon	+3,9
S-33-C	Ołowianka, wapień naciekowy (stalaktyt)	-2,1
S-34-C	Ostrówka, wapień szary, strop poziomu górnego, dewon	+4,5
S-35-C	Ostrówka, wapień szary, spąg poziomu górnego, dewon	+5,5
S-36-C	Ostrówka, wapień szary, strop poziomu dolnego, dewon	+5,3
S-37-C	Ostrówka, wapień szary, 4 m powyżej spągu, poziom dolny dewon	+4,9
S-38-C	Ostrówka, wapień szary, 3 m powyżej spągu, poziom dolny, dewon	+5,9
S-39-C	Ostrówka, wapień szary, spąg poziomu dolnego, dewon	+5,2
S-40-C	Ostrówka, kalcyt grubokrystaliczny, strop poziomu dolnego, dewon	+2,6

Przypuszczalnie zakres  $\delta^{13}\text{C}$  tych wapieni uległ przesunięciu o kilka ‰ w stronę wzbogacenia w izotop ciężki.

Drugą cechą charakterystyczną wapieni dewońskich jest to, że wartości  $\delta^{13}\text{C}$  wapieni szarych oraz próbek kalcytu grubokrystalicznego skupiają się w dwu oddzielnych grupach. Zjawisko to jest w chwili obecnej trudne do jednoznacznego wyjaśnienia. Rozrzut wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w obu rodzajach wapieni jest nieduży, co w ogólności cechuje wapienie o wysokim stopniu diagenety. Wapienie trzeciorzędowe, które są słabo zdiagenezowane wykazują większy rozrzut  $\delta^{13}\text{C}$ , który jest związany ze zróżnicowaniem warunków powstawania muszli i szkieletów organizmów zwierzęcych. Diagenetyza jest procesem prowadzącym do homogenizacji składu izotopowego.



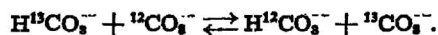
Względna zawartość izotopu  $^{13}\text{C}$  w wapieniach dewońskich i trzeciorzędowych.

A — wapienie szare, B — kalcyt grubokrystaliczny.

Relative  $\text{C}^{13}$  isotope content of Devonian and Tertiary limestones.

A — gray limestones, B — coarse crystalline calcite.

Próbka wapienia naciekowego (stalaktytu) jest o około 6‰ wzbogacona w izotop lekki w stosunku do skały macierzystej. Źródłem lekkiego izotopu węgla w zjawiskach krasowych jest  $\text{CO}_2$  rozpuszczony w wodzie deszczowej pochodzenia atmosferycznego ( $\delta^{13}\text{C} \approx -8‰$ ) lub organicznego — wydzielanego przez organizmy w glebie ( $\delta^{13}\text{C} \approx -25‰$ ). Roztwór dwuwęglanu wapnia, z którego wytrąca się wapień naciekowy, zawiera w jednakowych ilościach węgiel skały macierzystej oraz węgiel wzbogacony w izotop lekki. Zatem wartość  $\delta^{13}\text{C}$  w  $\text{HCO}_3^-$  jest równa średniej arytmetycznej  $\delta^{13}\text{C}$  skały macierzystej i rozpuszczonego  $\text{CO}_2$ . W procesie powtórnego wytrącania  $\text{CaCO}_3$  zachodzi jego wzbogacenie w  $^{13}\text{C}$  o 4‰ w stosunku do węgla w  $\text{HCO}_3^-$  wskutek reakcji wymiany izotopowej



## SUMMARY

Isotope  $\text{C}^{13}$  content in Devonian limestones appears to be higher than in Tertiary ones. On the basis of difference in carbon isotope content these limestones may be separated into two groups: (1) grey limestones, richer in  $\text{C}^{13}$  isotope, and (2) coarse-crystalline calcites. Stalactite sample from Devonian limestones is impoverished in  $\text{C}^{13}$  by about 6‰. Tertiary limestones appears more differentiated in isotopic composition.

Przeprowadzając teraz rozumowanie dla stalaktytu S-33-C w kierunku odwrotnym widzimy, że  $\delta^{13}\text{C}$  w  $\text{HCO}_3^-$ , z którego on powstał wynosiła około  $-4‰$ . Przyjmując dla skały macierzystej  $\delta^{13}\text{C} \approx +4‰$  (por. próbka S-32-C) otrzymujemy, że  $\delta^{13}\text{C}$  rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla wynosiła około  $-8‰$ , co jest wartością charakterystyczną dla  $\text{CO}_2$  atmosferycznego. Przyjęcie innego punktu odniesienia do obliczania wartości  $\delta^{13}\text{C}$  spowoduje odpowiednie przesunięcie  $\delta^{13}\text{C}$  stalaktytu. Maksymalne wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla wapieni naciekowych podawane w literaturze (2) wynoszą  $-2,8‰$ , zatem punkt odniesienia może ulec przesunięciu tylko w stronę wapieni dewońskich (ryc.). Spowoduje to, że oszacowana wyżej  $\delta^{13}\text{C}$  rozpuszczonego  $\text{CO}_2$  ulegnie przesunięciu w stronę wzbogacenia w izotop lekki, w takim przypadku część  $\text{CO}_2$  może być pochodzenia glebowego. Porównanie posiadanego wzorca laboratoryjnego z międzynarodowym wzorcem PDB pozwoli na uściślenie wyciągniętych tu wniosków:

1. Wapienie trzeciorzędowe Roztocza są wzbogacone w izotop lekki w porównaniu z dewońskimi — charakteryzują się większą niejednorodnością składu izotopowego w związku ze słabo zaawansowaną diaogenezą tych skał.

2. Wapienie dewońskie mają zróżnicowany skład izotopowy zależnie od charakteru ich wykrystalizowania.

3. W czasie formowania stalaktytu gleba przykrywająca wapień była słabo rozwinięta.

## LITERATURA

1. Craig H. — Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1957, V. 12, No. 1/2.
2. Galimow E. M. — *Geochemia stabilnych izotopow wlietnoda*. Izd. „Niedra”, Moskwa, 1968.
3. Моок W. G. — Carbon-13 in natural waters. ASTI 69, Band 1, 98, DAW zu Berlin, 1970.

## РЕЗЮМЕ

Девонские известняки отличаются более высоким содержанием изотопа  $^{13}\text{C}$  по сравнению с третичными. По изотопному составу углерода они подразделяются на две группы: серые известняки (с повышенным содержанием  $^{13}\text{C}$ ) и крупнокристаллические кальциты. В образце stalaktита в девонских известняках содержание  $^{13}\text{C}$  было меньше на 6‰. Третичные известняки характеризуются более разнообразным изотопным составом.