### Grzegorz Leśniak

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

# Analiza izotopów $\delta^{13}C_{PDB}$ oraz $\delta^{18}O_{PDB}$ w cementach piaskowców karpackich

Na podstawie analiz petrograficznych wybrano 23 próbki piaskowców karpackich z dominującym cementem kalcytowym. Dla wszystkich próbek zostały wykonane analizy stabilnych izotopów  $\delta^{13}C_{PDB}$  oraz  $\delta^{18}O_{PDB}$ . Analizy te wskazują, że mamy do czynienia z mieszanym źródłem węgla i tlenu. Izotopy reprezentują mieszaninę dwutlenku węgla z wody morskiej, pochodzącego z głębszych warstw osadów, z substancji organicznej oraz z wód meteorycznych. Wyliczone temperatury krystalizacji dla węglanowych minerałów diagenetycznych (kalcyt) wahają się w zakresie od 18 do 67°C, a dla kalcytów z żył kalcytowych w rejonie Dwernika osiągają temperatury 67-91°C.

### Izotope analysis of $\delta^{13}C_{PDB}$ , $\delta^{18}O_{PDB}$ in cements of the Carpathian sandstones

23 samples of the carpathian samples with predominant calcite cements were choose on the base of petrographic analyses. In the next step isotopic analyses were performed. Analyses of  $\delta^{13}C_{PDB}$ ,  $\delta^{18}O_{PDB}$  shows mixed origin of carbon and oxygen. Origins of CO<sub>2</sub> are sea water, deeper layers of sediments, diagenetic minerals (calcite) and meteoric waters. Calculated temperatures of crystallization for carbonate, diagenetic minerals (calcite) cover the range from 18 to 67°C, and for calcites from veins of calcite of Dwernik region reaches 67-91°C.

Badania izotopów pierwiastków w chemii i fizyce prowadzi się od końca XIX wieku. Pierwsze analizy izotopów w geologii rozpoczęły się w latach 30. ubiegłego wieku [8]. Po początkowych badaniach szerokiego spektrum pierwiastków (izotopów pierwiastków), analizy geologiczne skupiły się na stabilnych izotopach wodoru, węgla, tlenu i siarki. W miarę ulepszania metod badawczych pojawiły się metody pozwalające określać skład izotopowy w coraz mniejszych próbkach i z coraz większą dokładnością. Pierwsze pomiary składu izotopowego były wykonywane dla całych skał; obecnie jest możliwe wykonanie badania składu izotopowego dla pojedynczego ziarna cementu w przestrzeni porowej (metody laserowe). Izotopy stabilne są wykorzystywane w badaniach stratygraficznych, geotermometrii, określaniu pochodzenia osadów, pochodzenia/mieszania się wód porowych oraz interakcji woda-skała [7].

Oprócz izotopów stabilnych, w geologii wykorzystuje się również izotopy niestabilne (węgla, potasu, argonu, ołowiu, strontu i uranu), do ustalania wieku powstawania poszczególnych faz mineralnych.

Analiza składu izotopów stabilnych w badaniach petrologicznych koncentruje się na badaniach cementów węglanowych (kalcyt, dolomit, syderyt, ankeryt), kwarcowych oraz siarczanowych (anhydryt, gips). Wykonane analizy składu izotopowego cementów pozwalają na określenie typu wód porowych (wody porowe, meteoryczne, mieszane, morskie), z których wykrystalizowały dane cementy, określenie temperatur krystalizacji dla poszczególnych cementów oraz określenie kolejności i generacji dla poszczególnych faz mineralnych zabudowujących przestrzeń porową [7].

Próbki do przeprowadzenia analizy stabilnych izotopów tlenu i węgla wytypowano na podstawie badań petrograficznych. Wykorzystano próbki skał karpackich, zebrane do prac wykonywanych dla PGNiG S.A. oraz próbki z żył kalcytowych w piaskowcach krośnieńskich w rejonie Dwernika. Podstawowym kryterium doboru próbek do badań było:

- zawartość kalcytu > 10%,
- brak lub śladowa ilość okruchów węglanów i bioklastów,
- cement kalcytowy bez śladów rekrystalizacji.

Starano się również dobrać próbki w ten sposób, aby były zróżnicowane pod względem głębokości oraz żeby reprezentowały (o ile to możliwe) te same warstwy znajdujące się obecnie w odsłonięciach powierzchniowych. Do badań zostały wytypowane próbki z rejonu wschodnich Karpat polskich (rejon Kuźminy) oraz z Fałdu Potoka. Z pierwotnie wytypowanych 35 próbek, na podstawie oceny typów cementów, do dalszych analiz wybrano 18. Dodatkowo pobrano próbki z żył kalcytowych w piaskowcach krośnieńskich w rejonie Dwernika. Oznaczenie zawartości izotopów węgla i tlenu w kalcycie, jako  $\delta^{13}C_{PDB}$ ,  $\delta^{18}O_{PDB}$  i  $\delta^{18}O_{SMOV}$ , przeprowadzono w Instytucie Fizyki U.M.C.S w Lublinie.

### Wyniki badań

W tablicy 1 zaprezentowano otrzymane wyniki.

Dla próbek reprezentujących odwierty z rejonu wschodniego zawartość  $\delta^{13}C_{PDB}$  zawiera się w przedziale od 1,05 do –2,68‰, natomiast  $\delta^{18}O_{PDB}$  od –3,38 do –8,78‰, a  $\delta^{18}O_{SMOV}$  od 21,81 do 27,31‰.

Dla próbek reprezentujących odwierty z rejonu fałdu Potoka zawartość  $\delta^{13}C_{PDB}$  zawiera się w przedziale od 1,02 do -5,69‰, natomiast  $\delta^{18}O_{PDB}$  od -1,9 do -6,8‰, a  $\delta^{18}O_{SMOV}$  od 23,85 do 28,91‰.

Dla próbek z wychodni z rejonu wschodniego zawartość  $\delta^{13}C_{PDB}$  zawiera się w przedziale od 0,12 do –3,8‰, natomiast  $\delta^{18}O_{PDB}$  od –2,43 do –5,58‰, a  $\delta^{18}O_{SMOV}$  od 25,11 do 28,36‰. Dla próbek pochodzących z żył kalcytowych  $\delta^{13}C_{PDB}$  zawiera się w przedziale od –0,59 do -4,92‰, natomiast  $\delta^{18}O_{PDB}$  od -8,8 do -12,05‰, a dla  $\delta^{18}O_{SMOV}$  od 19,74 do 21,79‰.

Dla próbek z wychodni z rejonu fałdu Potoka zawartość  $\delta^{13}C_{PDB}$  zawiera się w przedziale od -1,75 do -3,99‰, natomiast  $\delta^{18}O_{PDB}$  od -3,42 do -5,87‰, a dla  $\delta^{18}O_{SMOV}$  od 24,81 do 27,33‰.

Skład izotopowy węgla ( $\delta^{13}C_{PDB}$ ) węglanowych minerałów diagenetycznych odpowiada pochodzeniu dwutlenku węgla, z którego te minerały powstawały. W basenie Karpackim jest wiele możliwych źródeł pochodzenia węgla.

Podstawowe źródło dwutlenku węgla to wody morskie. Jego  $\delta^{13}C_{PDB}$  oscyluje koło 0‰ [1, 3, 7]. Zmiany tej wartości w czasie geologicznym są bardzo nieznaczne.

Odwien Wychodnia	Gleb: [m]	Numer- präbki	δ <sup>15</sup> C mps [566]	S <sup>PO</sup> pon [%]	8 <sup>0</sup> Osaov [%e]
Drubobyczka-3	519,4	+712	-0.06	-4.28	26,45
Dtobobyczka-3	3545	4723	-0.38	-3,38	27,38
Dynów-i	\$565	4745	-0.68	-8,78	21,81
Kuzmma-2	4475.7	4787	-1.07	-0.19	24,4K
Kužmun+)	30,57,5	4818	0.03	5,28	25,42
Kužmina-1	4117.5	-4825	-2,68	-7.65	22,98
Kužmina-I	6404	4837	1,05	7,40	23,23
Kryg-4	1142.3	4424	P.84	6,24	24,43
Roztoki-56	2141,9	+437	-2,88	-6.80	23,85
Roztoki-58	1248,4	4438	-5,69	-1,90	28,91
Jaszczew-23	2134.7	4576	-1.02	-5,19	25,51
Równe-2	1855.5	4622	1.31	1.93	28,87
Sprynia-1	-	5011	0.12	-2,43	28,36
Wola Korzeniewska-7		3036	-0.94	-4,91	25,80
Tamawka-5		5144	-3.80	-5,58	25,11
Potok Dwernik 5 - skrzydła		\$621	-1.59	-10.79	19,74
Potok Nasiczański – przegub		3622	-3.08	-10.01	20,54
Potok Nasiczański S - skrzydło	1.1	3623	-2,50	-12.09	18,44
Fald Ouryt - S skrzydlo Dwemik	- E	5624	-0.59	-8,80	21,79
Mokre N – luska	-	5625	-4.92	-8,94	21.64
Faliszów-160		4648	-1,75	-5,87	24,81
Fzliszów-161	-	4670	-2.75	6,25	24.42
Kondratów-P122		4990	-3,09	-3.42	27,33

Tablica 1. Wyniki analizy izotopów 612C i 618O

## NAFTA-GAZ

Wody meteoryczne zawierają rozpuszczony w sobie dwutlenek węgla.  $\delta^{13}C_{PDB}$  dwutlenku węgla z wód meteorycznych może przyjmować wartości od dodatnich do ujemnych. Jest to zależne od rozpuszczanych węglanów (przez wody meteoryczne) i jest kombinacją ich  $\delta^{13}C$ . Węgiel pochodzący z rozkładu substancji organicznej posiada  $\delta^{13}C \sim -25\%$ . Atmosferyczny dwutlenek węgla posiada  $\delta^{13}C \sim -7\%$ .

Jednoznaczne określenie źródła węgla w diagenetycznych minerałach węglanowych jest bardzo trudne. Z reguły mamy do czynienia z mieszanina węgli, pochodzącą z różnych źródeł.



**Rys. 1.** Zależność  $\delta^{13}C_{PDB}$  od  $\delta^{18}O_{PDB}$ 

Na rysunku 1 zaprezentowano zależność pomiędzy  $\delta^{13}C_{PDB} a \delta^{18}O_{PDB}$ . Wartości  $\delta^{13}C$  lokują się w środkowej części wykresu. Wartości  $\delta^{13}C$ , mieszczące się w przedziale od 1,05 do –5,69‰, wskazują, że mamy do czynienia z mieszanym źródłem dwutlenku węgla. Wartości bliskie zera i powyżej zera pozwalają na stwierdzenie, że źródłem CO<sub>2</sub> dla tych próbek były wody morskie z pewnym dodatkiem wód meteorycznych (węglany pochodzenia morskiego, rozpuszczane węglany starszych warstw). W części próbek zaznacza się również wpływ węgla pochodzenia organicznego (wartości poniżej –2). Węgiel organiczny mógł pochodzić z substancji organicznej znajdującej się w mułowcach i iłowcach (skały macierzyste dla węglowodorów).

Na rysunku 2 zaprezentowano zależność  $\delta^{13}C_{PDB}$  od głębokości. Na wykresie zamieszczono dane tylko dla próbek z odwiertów. Na rysunku tym trudno zauważyć silny jednoznaczny trend. Należy jednak zwrócić tutaj uwagę na zmniejszanie się wartości  $\delta^{13}C$  wraz ze zmniejszaniem się głębokości zalegania próbek. Można to uznać za prawidłowy trend w basenie Karpackim i w sposób lo-



**Rys. 2.** Zależność  $\delta^{13}C_{PDB}$  od głębokości

giczny wytłumaczyć. Wraz z rozwojem basenu i pogrążaniem kolejnych serii osadowych, w seriach pogrążonych na większych głębokościach dochodzi do przeobrażania substancji organicznej i wydzielania się – jako jednego z produktów – CO<sub>2</sub>.  $\delta^{13}$ C tego dwutlenku węgla jest silnie ujemna i wyniku mieszania się z dwutlenkiem węgla pochodzenia "morskiego" następuje obniżenie  $\delta^{13}$ C krystalizujących minerałów węglanowych. Należy tutaj przypomnieć, że obecnie osady basenu Karpackiego są silnie sfałdowane i ponasuwane na siebie. Cementy węglanowe tworzyły się na dość wczesnym lub środkowym etapie diagenezy, co w dość znacznym stopniu utrudnia interpretację większości zdarzeń.



**Rys. 3.** Zależność  $\delta^{18}O_{PDB}$  od głębokości

Na rysunku 3 zaprezentowano zależność  $\delta^{18}O_{PDB}$ od głębokości. Na tym wykresie również trudno zauważyć jakąś korelację. Można natomiast zwrócić uwagę na fakt, że daje się zaobserwować trend zmniejszania się wartości  $\delta^{18}O$  wraz z głębokością (odchodzenie od składu wody morskiej). Rozrzut wartości dla podobnych głębokości można tłumaczyć sfałdowaniem warstw już po utworzeniu się badanych cementów weglanowych (zmiana głębokości zalegania poszczególnych warstw). Pochodzenie tlenu zawartego w CO2 można powiazać z tlenem z wody morskiej, tlenem z wody meteorycznej oraz tlenem pochodzącym ze skał osadowych [1, 3, 7]. Ponieważ wartości  $\delta^{18}$ O zawierają się w przedziale od -1,9 do -8,78 (dla wszystkich próbek od -1,9 do -12,05) możemy stwierdzić, że mamy tutaj do czynienia z tlenem o mieszanym pochodzeniu (wody meteoryczne, morskie i skały osadowe). Dokładne ustalenie typu wód dla poszczególnych próbek wymagałoby wykonania analizy izotopów wodoru w minerałach diagenetycznych powstałych na tym samym etapie diagenezy (grupy OH w minerałach ilastych). Z powodu trudności w wykonaniu takich analiz można jedynie spróbować określić, czy próbki, dla których  $\delta^{18}O_{SMOV}$  jest najwyższa, mają skład tlenu najbliższy średniej wodzie morskiej.



**Rys. 4.** Zależność  $\delta^{13}C_{PDB}$  od  $\delta^{18}O_{PDB}$  dla próbek z odwiertów (wgłębnych)

Na rysunku 4 przedstawiono zależność  $\delta^{13}C_{PDB}$  od  $\delta^{18}O_{PDB}$  dla próbek z odwiertów. Dla wszystkich próbek trudno wykreślić jeden jednoznaczny trend. Można

### artykuły

próbować wyznaczyć dwa trendy (linia czerwona i niebieska). Linia czerwona to zmniejszanie się (większa wartość ujemna)  $\delta^{13}C_{PDB}$  dla zwiększających się wartości  $\delta^{18}O_{PDB}$ , a linia niebieska to trend zwiększania się wartości  $\delta^{13}C_{PDB}$  wraz ze zwiększaniem się wartości  $\delta^{18}O_{PDB}$ . Wyrysowane trendy nie maja związku z głębokością zalegania próbek, czy też z przynależnością do konkretnych wydzieleń litostratygraficznych. Można spróbować je wytłumaczyć zmianami roztworów porowych, spowodowanych na przykład dopływem wód meteorycznych czy rozwinięciem się tektoniki i – związanych z tym procesem – dopływem nowych roztworów porowych.



**Rys. 5.** Zależność  $\delta^{13}C_{PDB}$  od  $\delta^{18}O_{PDB}$ dla próbek z wychodni warstw

Na rysunku 5 zaprezentowano zależność pomiędzy  $\delta^{13}C_{PDB}$ , a  $\delta^{18}O_{PDB}$  dla próbek z wychodni warstw. Bardzo wyraźnie zaznaczają się tutaj dwa pola punktów. Lewe pole związane jest z próbkami reprezentującymi żyły kalcytowe, natomiast pole prawe związane jest z próbkami reprezentującymi cementy węglanowe w piaskowcach. Takie zróżnicowanie pozwala nam na stwierdzenie, że oba typy kalcytu pochodzą z różnych typów roztworów porowych i powstawały prawdopodobnie w różnych temperaturach.

### Określenie paleotemperatur

Posiadając pomierzone wartości  $\delta^{13}C_{PDB}$  i  $\delta^{18}O_{PDB}$ oraz wyliczone wartości  $\delta^{18}O_{SMOW}$ , postanowiono spróbować wyliczyć temperatury krystalizacji diagenetycznych minerałów węglanowych. W celu uproszczenia i ułatwienia przeliczeń przyjęto, że w próbkach mamy do czynienia tylko z kalcytem. Pominięto udział dolomitu (zawartość dolomitu waha się w przedziale 1-8% cementów węglanowych). Wykorzystano zamieszczone w literaturze wykresy temperatury krystalizacji kalcytu w zależności od wartości  $\delta^{18}O_{PDB}$  [1, 3, 4, 7]. Wyliczone wartości zamieszczono w tablicy 2. Obliczone wartości temperatur powinno się poddać weryfikacji przy pomocy innych metod, np. pomiarami temperatur homogenizacji inkluzji w cementach węglanowych.

Odwiert Wychodnia	பென். [ரா]	Numer próbki	8 <sup>10</sup> O700 [%0]	δ <sup>03</sup> Ω <sub>solov</sub> [5ie]	Temp ["C]
Drohobyczka-3	519,4	4712	-4.28	26.45	35
Drohobyczka-J	3545	4723	3,38	27,38	29
Dynów-1	3565	4745	-8.78	21,81	67
Kuzmina-2	4475,7	4787	6.19	24,48	49
Kužmina-1	3057,5	4818	-5.28	25,42	42
Kuźmina-1	4117.5	4825	-7.65	22.98	59
Kuźmina-1	6404	4837	-7,40	23,23	58
Kryg-4	1142,3	4424	-6.24	24,43	49
Roztoki-56	2141,9	4437	-6,80	23.85	53
Roztoki-58	1248,4	4438	1.90	28.91	18
Jaszczew-23	2134.7	4576	-5.19	25,51	42
Rowne-2	1855.5	4622	1:93	26,87	19
Sprynia-1		5011	-2,43	28,36	22
Wola Korzentewska-7		5030	-4,91	25.80	05
Tamawka-5	-	5144	-5.58	25.11	45
Potok Dwernik S - skrzydło	-	5621	-10.79	19,74	82
Porok Nasiczański - przegub		5622	-10.01	20,54	70
Ponuk Nasaczański S - skrzydło	-	5623	-12,05	18.44	91
Fald Otryt - S skrzydło Dwernik	e .	5624	-8.80	21.79	67
Mokre N - łuska	-	5625	8,94	21,64	68
Faliszów-160		4648	-5,87	24.81	47
Faliszów-Ió1	-	4670	-6.25	24,42	49
Kondratow-P122	-	4990	-3.42	27,33	29

Tabilea 2. Wyliczone temperatury krystalizacji kaleyta

Wyliczone temperatury wahają się w zakresie od 18 do 67°C i jedynie dla kalcytów z żył kalcytowych w rejonie Dwernika osiągają temperatury 67-91°C. Temperatura wyliczona dla kilku próbek mieści się w przedziale 18-22°C. Są to temperatury odpowiadające temperaturze wody morskiej. Zawartość cementów węglanowych w tych próbkach to około 16-42% skały; mają one charakter podstawowy i wypełniający przestrzeń porową. Cementy te powstawały na dość wczesnym etapie diagenezy, wiec można przyjąć, że wyliczone temperatury krystalizacji odpowiadają tym procesom – temperatury osadów pogrążonych na niewielkich głębokościach.

Wyliczone temperatury rzędu  $-30-50^{\circ}$ C odpowiadają pogrzebaniu osadów do głębokości około 1,5-2 km. Cementy węglanowe w tych próbkach to głównie cementy końca wczesnej diagenezy, mogłyby się więc tworzyć na podobnych głębokościach. Biorąc pod uwagę również skład izotopowy węgla ( $\delta^{13}$ C<sub>PDB</sub>), można takie głębokości przyjąć za realne dla utworzenia się badanych cementów.

Temperatury uzyskane dla kalcytów z żył kalcytowych z rejonu Dwernika są stosunkowo wysokie (67-91°C), jednak powstawały one prawdopodobnie w wyniku działań roztworów hydrotermalnych, zatem tej wysokości temperatury są w miarę poprawne. Badania inkluzji w żyłach kalcytowych z rejonu Bystrego (rejon melanżu tektonicznego) wykonane przez Jarmołowicz-Szulc wykazały temperatury rzędu 60-80°C. Nieliczne pomiary wykazywały nawet temperatury rzędu 110°C.

Na rysunku 6 zaprezentowano zależność pomiędzy głębokością, a temperaturą krystalizacji węglanowych minerałów diagenetycznych. Trudno tutaj w sposób prosty wstawić linię trendu. Można jednak na podstawie prezentowanego wykresu stwierdzić, że wraz z głębokością zalegania wzrasta temperatura krystalizacji minerałów diagenetycznych.

### artykuły



Rys. 6. Zależność temperatury krystalizacji od głębokości

### Podsumowanie

Analizy  $\delta^{13}C_{PDB}$  oraz  $\delta^{18}O_{PDB}$  wskazują, że mamy do czynienia z mieszanym źródłem węgla i tlenu. Izotopy reprezentują mieszaninę dwutlenku węgla z wody morskiej, pochodzącego z głębszych warstw, z substancji organicznej oraz z wód meteorycznych.

Wyliczone temperatury krystalizacji dla węglanowych minerałów diagenetycznych (kalcyt) wahają się w zakresie

#### Literatura

- Ayalon A., Longstaffe F.J.: Stable isotope evidence for the origin of diagenetic carbonate minerals from Lower Jurassic Inmar Formation. Southern Israel. Sedimentology 42, 1, 147-160, 1995.
- [2] Durakiewicz T.: Electron emission controller with pulsed heating of filament. Int. J. Mass. Spectr. Ion Proc., 156, 31-40, 1996.
- [3] Emery D., Robinson A.: Inorganic geochemistry applications to petroleum geology. Blackwell Scientific Publications Oxford, 254, 1993.
- [4] Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Vrey H.C.: *Revised carbonate water isotope temperature scale*. Geol. Soc. Amer Bull., 64, 1315-1326, 1953.
- [5] Hałas S.: An automatic inlet system with pneumatic changeover valves for isotope ratio mass spectrometer. J. Phys. E: Sci. Instrum., 18, 417-420, 1979.
- [6] Hałas S., Skorzyński Z.: An unexpensive device for digital measurements of isotopic ratios. J. Phys. E: Sci. Instrum., 13, 246-349, 1980.

od 18°C do 67°C, dla kalcytów z żył kalcytowych w rejonie Dwernika osiągają temperatury 67-91°C.

Ewolucja roztworów porowych przebiegała od roztworów typu "wody morskiej", następnie wzbogacane o składniki powstajace w procesach diagenezy oraz o dopływające ze starszych skał i na końcu wzbogacane o składniki meteoryczne.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Andrzej Kostecki

- [7] Morad S.: Carbonate cementation in Sandstones. Praca zbiorowa, Blackwell Science, 511, 1998.
- [8] Polański A., Smulikowski K.: Geochemia. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 665, 1969.



Dr inż. Grzegorz LEŚNIAK – absolwent Wydziału Geologiczno-Poszukiwawczego Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Adiunkt w Instytucie Nafty i Gazu, pracownik Zakładu Geologii i Geochemii INiG. Specjalizacja zawodowa: petrografia, diageneza piaskowców i petrofizyka.