

UDK 54.027:546.21.546.26:552.5:551.791:551.794(234.323.6)=863

**Izotopska sestava kisika in ogljika v recentnem sedimentu
iz Blejskega jezera in v pleistocenski jezerski kredi
Julijskih Alp**

**The isotopic composition of oxygen and carbon of the recent
sediment from the Bled Lake and of the Pleistocene lacustrine chalk
from the Julian Alps**

Tadej Dolenec

Inštitut za geologijo pri FNT, VTOZD Montanistika, Aškerčeva 20, 61000 Ljubljana
in Inštitut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 61000 Ljubljana

Jože Pezdič

Inštitut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 61000 Ljubljana

Bojan Ogorelec in Miha Mišič

Geološki zavod Ljubljana, Parmova 37, 61000 Ljubljana

Kratka vsebina

Izotopska sestava kisika in ogljika v recentnem sedimentu iz jezerske plitvine v jugozahodnem delu Blejskega jezera kaže, da gre za kemični sediment, to je za pravo jezersko kredo, ki nastaja večinoma z izločanjem kalcita v izotopskem ravnotežju s kisikom iz jezerske vode pri temperaturi med približno 5 °C in 18 °C. Povsem drugačna izotopska sestava kisika in ogljika pa je značilna za jezersko kredo iz nekaterih slovenskih nahajališč alpskega prostora. Ta je pretežno detritičnega izvora in ima podobno izotopsko sestavo obeh prvin kot mezozojski apnenci in dolomiti, ki so njene matične kamnine.

Abstract

The isotopic composition of oxygen and carbon in the recent sediment from the SW part of the Bled Lake indicates a chemical precipitate, the so-called lacustrine chalk, which was formed mostly by precipitation of calcite in isotopic equilibrium with oxygen from the lake water at temperatures between about 5 and 18 °C. An entirely different isotopic composition of oxygen and carbon is typical for the lake chalk from some deposits in Slovenia. The latter is most probably of detrital origin, and its isotopic composition of both chemical elements is the same as that of rocks which furnished the material for its formation.

Uvod

Recentni sediment iz Blejskega jezera so sedimentološko raziskovali F. M. Molnar in sodelavci (1978). Iz osrednjih delov obeh kadunj so analizirali vzorce 15 zajemov s površja jezerskega dna ter vzorce iz dveh 45 cm globokih jeder. Ugotovili so, da pripada sediment karbonatnemu glinastemu melju, ki vsebuje v zgornjih 3 centimetrih do 10,7 % organskega ogljika. Delež karbonata v raziskanih vzorcih se giblje med 55 in 79 %, kalcit močno prevladuje nad dolomitom. Nekarbonatno komponento sestavljajo minerali glin, kremen, glinenci ter skeleti diatomej. F. M. Molnar in sodelavci (1978) sklepajo, da je recentni sediment Blejskega jezera pretežno detritičnega izvora, za del kalcita pa predvidevajo možnost avtohtonega nastanka ob udeležbi vodnih rastlin, predvsem alg. Po analizah peloda cenijo, da je sediment do globine 45 cm mlajši od 400 do 500 let.

Za boljše razumevanje značilnosti in okoliščin recentne sedimentacije v Blejskem jezeru smo sklenili jezerski sediment še nadrobno izotopsko raziskati in tako dopolniti predhodne analize, ki so jih napravili F. M. Molnar in sodelavci (1978). V ta namen smo v letu 1983 masnospektrometrično analizirali izotopsko sestavo kisika in ogljika v recentnem sedimentu na lokaciji B-10. Ta je neposredno ob obali v jugozahodnem delu Blejskega jezera, kjer raste v plitvem zalivu precej trstičja (sl. 1). Za primerjavo smo analizirali tudi vzorce pleistocenske jezerske krede iz Radovne, Srpenice, Plužne pri Bovcu, jugozahodno od Mlinega, Bohinja in Planice (sl. 2).

Vzorčevanje

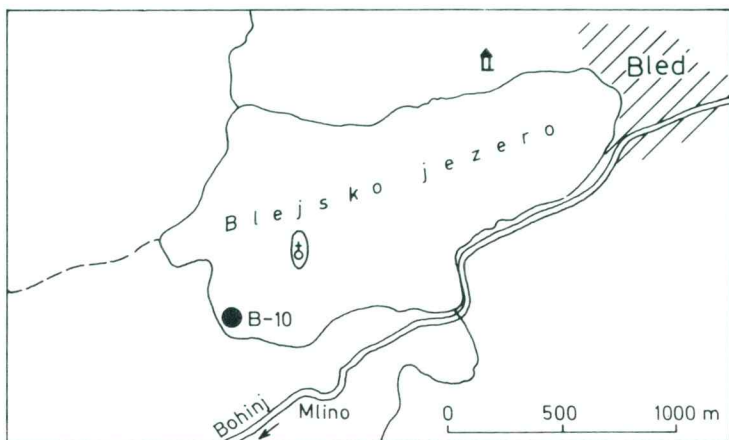
Vzorce recentnega sedimenta iz Blejskega jezera smo vzeli v profilu A-B s pomočjo steklenega valja, in sicer v globinah, 1, 2, 3 in 4 m (sl. 3). Vsi vzorci pripadajo belemu karbonatnemu blatu, ki vsebuje lupine in drobne hišice različnih polžev ter odlomke školjke *Anodonta cygnaea* (jezerska brezzobka).

Pri podvodnem kartiranju obrežnega predela jezera smo ugotovili, da doseže debelina recentnega sedimenta v profilu A-B do 60 cm. Globina vode v zalivu, kjer raste trstičje, znaša 50 do 80 cm, nato pa se v smeri proti otoku globina jezera hitro povečuje in doseže v osrednjem delu zahodne kotanje do 29,6 m. Na območju, kjer smo vzorčevali recentni sediment, smo opazili vse polno školjčnih lupin vrste *Anodonta cygnaea*, a le redke žive primerke. Razen sedimenta smo vzeli za izotopsko analizo tudi hišice različnih polžev in lupine jezerske brezzobke.

Vzorce jezerske krede iz Radovne smo vzeli iz 20 m globoke vrtine V-2, jezersko kredo iz Srpenice pa iz 23 m globoke vrtine C-8 in iz dnevnega kopa. Ostali vzorci krede so iz površinskih izdankov (jugozahodno od Mlinega, Bohinj, Planica in Plužna pri Bovcu).

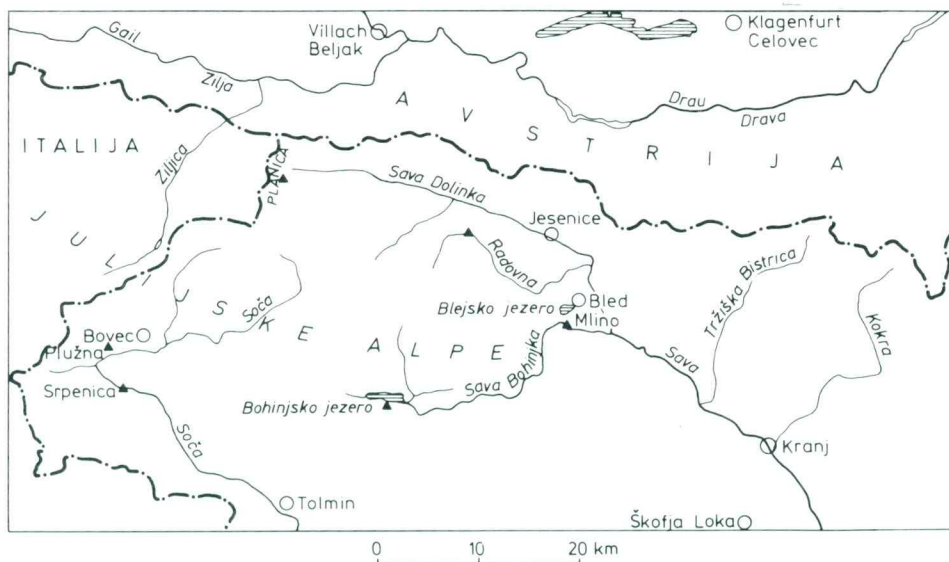
Priprava vzorcev in masnospektrometrično določevanje

Vzorce recentnega sedimenta hišice polžev in lupine školjke *Anodonta cygnaea* ter vzorce jezerske krede smo najprej posušili, nato pa zdrobili in raztopili v 100 % H_3PO_4 pri temperaturi $50 \pm 0,5$ °C. Pri reakciji med karbonati in H_3PO_4 je nastal CO_2 , ki smo mu izmerili izotopsko sestavo z masnim



Slika 1. Lokacija odvzetih vzorcev jezerske krede iz Blejskega jezera

Fig. 1. Location map of samples of lacustrine chalk from the Bled Lake



Slika 2. Lokacije odvzetih vzorcev pleistocenske jezerske krede Julijskih Alp

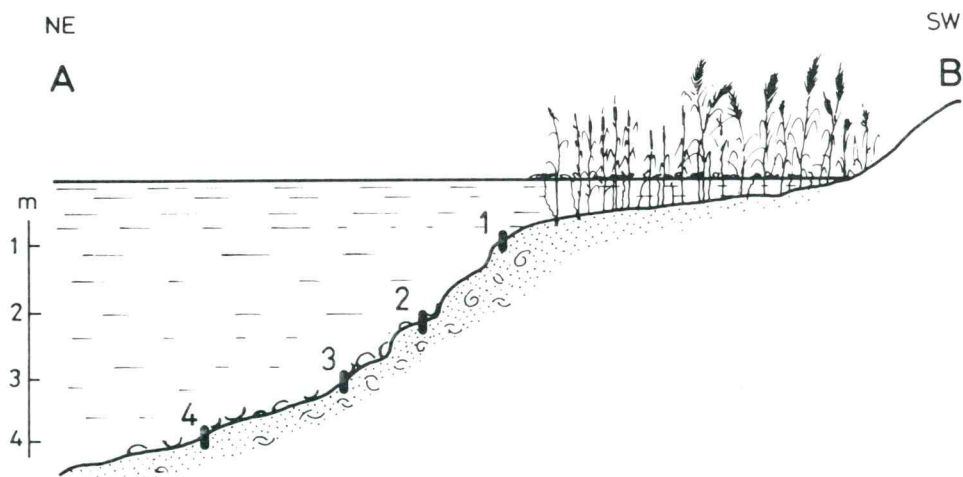
Fig. 2. Location map of samples of the Pleistocene lacustrine chalk from the Julian Alps

spektrometrom VARIAN MAT 50. Izotopsko sestavo kisika in ogljika v raziskanih vzorcih podajamo v tabeli 1 kot relativne vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ oziroma $\delta^{13}\text{C}$, izražene v promilih glede na standard (SMOW) oziroma (PDB). Masnospektrometrične meritve izotopske sestave kisika in ogljika so bile napravljene na Inštitutu »Jožef Stefan« v Ljubljani. Natančnost meritev tako za $\delta^{18}\text{O}$ kot $\delta^{13}\text{C}$ znaša $\pm 0,05\text{‰}$.

Razlaga rezultatov izotopske raziskave

Recentni sediment Blejskega jezera

Z masnospektrometrično analizo smo ugotovili, da niha $\delta^{18}\text{O}$ v recentnem karbonatnem sedimentu iz profila A-B (sl. 3) v sorazmerno ozkem razponu od $+22,05\text{‰}$ do $+22,91\text{‰}$ (tab. 1), medtem ko se giblje $\delta^{13}\text{C}$ od $-1,03\text{‰}$ do $-2,36\text{‰}$ (T. Dolenc in sod. 1984). Rentgenska analiza vzorcev kaže, da je sediment kemično zelo čist, saj vsebuje izključno le kalcit in je brez primesi detritičnih mineralov. Na podlagi dobljenih podatkov sklepamo, da gre za pravo jezersko kredo, to je za kemični sediment, ki nastaja v jezeru z izločanjem kalcita iz vode. Kreda je zelo čist karbonatni sediment, vsebuje nad 98 % karbonata (rentgensko določen le nizko-magnezijev kalcit), njegova srednja zrnavost pa je okrog $10\text{ }\mu\text{m}$, kar ga po zrnavosti uvršča v drobnozrnati melj. Pri izločanju kalcita iz jezerske vode igrajo pomembno vlogo alge in druge jezerske rastline ter fitoplankton. S fotosintezo te znižujejo vsebnost CO_2 v vodi, kar vodi do prenasajenja razstopine s Ca^{2+} , do višjega pH ter do izločanja CaCO_3 . Ta proces poteka po splošno znani enačbi



Slika 3. Odvzemna mesta vzorcev recentnega sedimenta v profilu A—B, na lokaciji B—10, Blejsko jezero

Fig. 3. Sampling sites of the recent sediment in profile A—B, locality B—10, Bled Lake

Tabela 1. Izotopska sestava kisika in ogljika v preiskanih vzorcih

Table 1. Oxygen and carbon isotopic composition of investigated samples

Vzorec - Sample	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰ (SMOW)}$	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰ (PDB)}$
Blejsko jezero, lokacija B-10 Bled Lake, location B-10		
Recentni sediment (jezerska kreda) Recent sediment (lacustrine chalk)		
globina - depth 1 m	+22,78	-1,05
globina - depth 2 m	+22,69	-1,96
globina - depth 3 m	+22,05	-2,36
globina - depth 4 m	+22,91	-1,03
Lupine organizmov - povprečne vrednosti Molluscan skeletons - average values		
<i>Anodonta cygnaea</i>	+23,14	-8,08
<i>Planorbis planorbis</i>	+23,78	-6,73
<i>Radix ovata</i>	+24,26	-6,69
Pleistocenska jezerska kreda Pleistocene lacustrine chalk		
Radovna, vrtina - borehole V-2		
5,6 - 7,0 m	+27,00	+2,34
7,0 - 10,0 m	+27,08	+2,49
10,0 - 13,7 m	+27,04	+2,39
13,0 - 16,0 m	+27,04	+2,39
16,0 - 20,0 m	+27,22	+2,39
Srpenica, vrtina - borehole C-8		
1 m	+28,12	+1,45
6 m	+27,75	+2,45
12 m	+28,12	+2,20
18 m	+27,82	+2,45
Srpenica, izdarek - outcrop		
S-380	+27,75	+2,54
S-381	+28,45	+2,20
S-1	+28,12	+1,45
Plužna	+27,95	+1,83
Jugozahodno od Mlinega	+28,35	+2,50
Bohinj, Sv. Duh	+27,82	+2,06
Planica	+27,39	+3,34

Izotopska sestava kisika

Ker je izotopska sestava kisika v kalcitu, ki se izloča iz vodne raztopine, odvisna od izotopske sestave te prvine v raztopini in od njene temperature, lahko s pomočjo splošne enačbe:

$$1000 \ln a_{m-v} = A(10^6 T^{-2}) + B(\delta^{18} \text{Om} - \delta^{18} \text{Ov}) \quad (1)$$

ki podaja temperaturno odvisnost faktorja izotopske frakcionacije (a) v sistemu mineral-voda, izračunamo temperaturo nastanka kalcita. Temperaturo izločanja kalcita lahko izračunamo tudi s pomočjo enačbe:

$$T \text{ } ^\circ\text{C} = 16,9 - 4,2 (\delta \text{Ok} - \delta \text{Ov}) + 0,13 (\delta \text{Ok} - \delta \text{Ov})^2 \quad (2)$$

To je modificirana *Craigova* enačba (H. Craig 1965), ki izraža odvisnost izotopske sestave kisika v kalcitu od izotopske sestave te prvine v vodi in od temperature vode. Običajno jo uporabljamo za računanje paleotemperature. V enačbi pomeni δOk izotopsko sestavo kisika v CO_2 , ki smo ga dobili pri reakciji med 100 % H_3PO_4 in kalcitom, δOv pa je izotopska sestava kisika v CO_2 , uravnoteženem z vodo pri 25 $^\circ\text{C}$. Gre za vodo, iz katere se izloča kalcit. Oba parametra morata biti merjena na isti standard.

S pomočjo enačbe (1) ali (2) lahko torej določimo temperaturo nastanka kalcita. Pri tem pa moramo poznati poleg izotopske sestave kisika v kalcitu tudi izotopsko sestavo kisika v vodi, iz katere je kalcit kristaliziral. Zavedati se moramo, da bo tako izračunana temperatura pravilna le v primeru, da se je izločal kalcit v izotopskem ravnotežju s kisikom iz vode.

Če vzamemo, da niha $\delta^{18}\text{O}$ v kalcitu, ki tvori recentni jezerski sediment, od + 22,05 ‰ do + 22,91 ‰, medtem ko se spreminja $\delta^{18}\text{O}$ v jezerski vodi na lokaciji B-10 v teku leta od - 9,56 ‰ do - 7,72 ‰, dobimo za temperaturo nastanka kalcita vrednosti 5,4 $^\circ\text{C}$ in 16,5 $^\circ\text{C}$. Temperaturo smo izračunali s pomočjo enačbe (1), pri čemer smo za parametra A in B vzeli vrednosti + 2,78 in 3,40, ki jih navajajo J. R. O'Neil et al. (1969).

Nekoliko višjo temperaturo nastanka kalcita, nekako med 7,9 $^\circ\text{C}$ in 18,4 $^\circ\text{C}$, smo dobili pri računanju z enačbo (2). Na podlagi dobljenih podatkov sklepamo, da se izloča kalcit, ki tvori recentni jezerski sediment na lokaciji B-10, večinoma v izotopskem ravnotežju s kisikom iz vode pri temperaturi približno med 5 $^\circ\text{C}$ in 13 $^\circ\text{C}$. Temperatura jezerske vode se namreč na raziskanem območju v teku leta giblje večinoma od 4 do 20 $^\circ\text{C}$.

Izotopska sestava ogljika

Za recentni sediment smo ugotovili, da ima $\delta^{13}\text{C}$ v območju od - 1,03 ‰ do - 2,36 ‰. S pomočjo frakcionacijske enačbe, ki ima za sistem $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2$ obliko

$$1000 \ln a_{\text{CaCO}_3\text{-CO}_2} = A (10^6 T^{-2}) + B (\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}) \quad (3)$$

lahko izračunamo izotopsko sestavo ogljika v CO_2 , ki je pri dani temperaturi v izotopskem ravnotežju z nastajajočim kalcitom. Če vstavimo v omenjeno

enačbo za parametra A in B vrednosti $+1,194$ in $-3,63$ (P. Deines et al. 1974), za $\delta^{13}\text{C}$ vrednosti $-1,03\text{‰}$ in $-2,36\text{‰}$ ter izračunano temperaturo nastanka kalcita, ki tvori jezersko kredo, dobimo za izotopsko sestavo ogljika v CO_2 iz vode vrednosti med $-11,50\text{‰}$ in $-14,18\text{‰}$. Dobljene vrednosti kažejo, da ima pri nastanku recentnega karbonatnega sedimenta (jezerske krede) pomembno vlogo tudi ogljik organskega izvora. Ta je v primerjavi s CO_2 , katerega δ^{13} je okrog -7‰ , obogaten z lahkim izotopom $\delta^{12}\text{C}$.

Lupine organizmov

Masnospektrometrična analiza izotopske sestave kisika in ogljika v lupinah različnih organizmov, ki jih najdemo na lokaciji B-10 v Blejskem jezeru, je pokazala, da ima $\delta^{18}\text{O}$ v lupinah jezerske brezzobke (*Anodonta cygnaea*) v povprečju vrednost $+23,14\text{‰}$, medtem ko znaša $\delta^{13}\text{C}$ v povprečju $-8,08\text{‰}$. Nekoliko večji $\delta^{18}\text{O}$, s povprečjem $+23,78\text{‰}$, je značilen za hišice polža svitka (*Planorbis planorbis*). Njihov $\delta^{13}\text{C}$ ima srednjo vrednost $-6,73\text{‰}$. Še več težkega kisikovega izotopa, v povprečju $+24,26\text{‰}$, smo ugotovili v hišicah polža mlakarja (*Radix ovata*). Njegov $\delta^{13}\text{C}$ znaša v povprečju $-6,69\text{‰}$.

Dobljeni podatki povedo, da so lupine organizmov nekoliko obogatene s težkim kisikovim izotopom, pri čemer pa vsebujejo precej več lahkega ogljikovega izotopa v primerjavi z recentnim karbonatnim sedimentom (jezersko kredo). Kaj pravzaprav vpliva na variabilnost parametra $\delta^{18}\text{O}$ v lupinicah organizmov, za zdaj še ne vemo natančno. Vendar predpostavljamo, da sta glavna faktorja izotopska sestava kisika v vodi in temperatura, ki se med letom precej spreminjata. Vzrok variabilnosti izotopske sestave kisika je v manjši meri lahko tudi posledica različne mineralne sestave karbonatnih lupinic. Za lupinice jezerske brezzobke smo z rentgensko analizo ugotovili, da so zgrajene tako iz kalcitnih kot aragonitnih zrn. Kakšna je pravzaprav frakcionacija ogljikovih izotopov pri nastanku lupinic različnih organizmov, za zdaj še ne vemo. Na podlagi dobljenih podatkov pa lahko sklepamo, da vgrajujejo omenjeni organizmi v svoje lupine več lahkega ogljikovega izotopa kot kalcit, ki tvori jezersko kredo.

Pleistocenska jezerska kreda

Kot vidimo iz tabele 1, niha $\delta^{18}\text{O}$ v jezerski kredi iz raznih nahajališč alpskega prostora od $+27,00\text{‰}$ do $+28,45\text{‰}$, medtem ko se giblje $\delta^{13}\text{C}$ od $+1,45\text{‰}$ do $+3,34\text{‰}$. Dobljeni rezultati jasno kažejo, da ima ta jezerska kreda drugačno izotopsko sestavo kisika in ogljika kot recentni karbonatni sediment z obrobja Blejskega jezera. V povprečju je namreč za več kot 5‰ bogatejša s težkim kisikovim izotopom, poleg tega pa ima tudi več kot $2,88\text{‰}$ večji $\delta^{13}\text{C}$ v primerjavi z recentnim blejskim sedimentom. Rentgenska analiza jezerske krede iz Radovne in Srpenice je pokazala, da je poleg kalcita prisoten od karbonatnih mineralov še dolomit. Razmerje med kalcitom in dolomitom v kredi iz Radovne je približno $2:1$ ($59,2$ do $68,5\%$ kalcita in $20,6$ do $32,6\%$ dolomita), medtem ko vsebuje kreda iz Srpenice nekoliko manj dolomita. Delež kalcita v njej niha med 41 do 72% , medtem ko se količina

Tabela 2. Mineralna sestava nekarbonatnega dela jezerske krede. Radovna, vrtina V-2 (analize treh vzorcev)

Table 2. Mineral composition of non-carbonate component of the lacustrine chalk. Radovna, borehole V-2 (three samples determined)

Mineral	%
illit/muskovit - illite/muscovite	40 - 45
klorit/kaolinit - chlorite/kaolinite	23 - 25
kremen - quartz	18 - 22
plagioklaz - plagioclase	6 - 7
mikroklin - microcline	2 - 6
rogovača - hornblende	0 - 4
pirit - pyrite	1 - 3
netopni ostanek v celotnem vzorcu	
insoluble residue of bulk sample	9,1 - 10,8

dolomita giblje med 11 in 38 ‰. Mineralne parageneze raziskanih vzorcev jezerske krede iz Radovne dopolnjujejo še kremen, minerali glin, glinenci, v sledovih pa najdemo še zrna pirita, granata, cirkona, stavrolita, amfibolov, rutila in klorita. V tabeli 2 je prikazana povprečna mineralna sestava nekarbonatnega deleža jezerske krede iz Radovne. Po zrnivosti uvrščamo jezersko kredo iz Radovne v glinasti melj s srednjo zrnavostjo med 4 in 10 μm ter deležem glinaste frakcije do 30 ‰.

Na podlagi rezultatov masnospektrometričnih analiz sklepamo, da je jezerska kredo iz raziskanih nahajališč detritični sediment, ki so ga v med- in postglacialnem obdobju odložili v ledeniška jezera reke in potoki. Ti so izpirali iz ledeniških moren drobne delce kalcita in dolomita, v manjšem obsegu pa tudi druge minerale. Apnenec in dolomit sta namreč daleč najbolj pogosti kamnini v Julijskih Alpah, ki so izvirno področje pleistocenske jezerske krede. Ker pri transportu drobcov najverjetneje ni prišlo do bistvene izotopske izmenjave med kisikom in ogljikom iz vode ter kisikom in ogljikom iz detritičnih karbonatnih delcev, ima sediment podobno izotopsko sestavo obeh prvin kot matične karbonatne kamnine. $\delta^{18}\text{O}$ mezozojskih kamnin v Sloveniji se po podatkih dosedanjih analiz nahaja večinoma v območju med + 27,00 ‰ in + 33,29 ‰, medtem ko niha $\delta^{13}\text{C}$ večinoma od - 1,50 ‰ do + 4,56 ‰. Pri tem pa ugotavljamo, da so dolomiti običajno obogateni s težkim kisikovim in ogljikovim izotopom glede na apnenec.

Zahvala

Za kritični pregled članka se avtorji zahvaljujejo prof. dr. Matiji Droveniku.

The isotopic composition of oxygen and carbon of the recent sediment from the Bled Lake and of the Pleistocene lacustrine chalk from the Julian Alps

Summary

The mass spectrometric analyses of the isotopic composition of oxygen and carbon of the recent sediment from the Bled Lake reveals a genuine lacustrine chalk (figs. 1 and 3). It is very pure chemically, containing according to X-ray analysis only calcite without admixture of detrital minerals. Its isotopic composition varies in a very narrow range from $+22.05\text{‰}$ to $+22.91\text{‰}$, and that of carbon from -1.03‰ to -2.36‰ . It is being formed in the lake by precipitation of calcite from water strongly influenced by the living processes of algae and other lacustrine plants. It is deduced from the isotopic composition of oxygen in chalk and in lake water that it represents a chemical sediment which mostly precipitates at temperatures between 5 and 18 °C in isotopic equilibrium with oxygen in water.

An entirely different isotopic composition of oxygen and carbon and mineralogical composition has the lacustrine chalk in some deposits in west part of Slovenia. These are the deposits of the lacustrine chalk in the valleys of the Radovna river, Sava Bohinjka river (SW of Mlino), Bohinj, Soča river (Srpénica, Plužna) and Planica (fig. 2).

The mass spectrometric analyses of the isotopic composition of oxygen and carbon, and mineralogical composition of the lacustrine chalk from the mentioned deposits show a detritic sediment which was deposited in lakes during the postglacial period by rivers and creeks. They washed out from glacial moraines fine particles of limestone and dolomite, as well as of other minerals. Since in the course of these processes no essential isotopic exchange between oxygen and carbon from water, and oxygen and carbon from carbonate particles took place, the sediment has a similar isotopic composition as the Mesozoic carbonate rocks of Julian Alps which furnished the source material. The isotopic composition of oxygen in the chalk from the mentioned deposits varies between $+27.00\text{‰}$ and $+28.45\text{‰}$ and that of carbon between $+1.45\text{‰}$ and $+3.34\text{‰}$, while the Mesozoic carbonate rocks in Slovenia in $\delta^{18}\text{O}$ between $+27.00\text{‰}$ and $+33.29\text{‰}$ and in $\delta^{13}\text{C}$ values between -1.50‰ and $+4.56\text{‰}$.

Literatura

Craig, H. 1965, The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In: Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Spoleto, July 26—27, 1965. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, 1—24, Pisa.

Deines, P., Langmuir, D. & Harmon, R. S. 1974, Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1147—1164, Oxford.

Dolenc, T., Pezdič, J., Ogorelec, B. & Mišič, M. 1984, Isotopic and mineralogical characteristics of lake chalk in NW Slovenia. 5th European regional meeting of sedimentology, Abstract, Marseille.

Molnar, F. M., Rothe, P., Förstner, U., Štern, J., Ogorelec, B., Šercelj, A. & Culiberg, M. 1978, Lakes Bled and Bohinj. Origin, Composition and Pollution of Recent Sediments. *Geologija*, 21, 93—164, Ljubljana.

O'Neil, J. R., Clayton, R. N. & Mayeda, T. K. 1969, Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Jour. Chem. Phys.*, 51, 5547—5558, Lancaster.