

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	60	1	67-81	Београд, децембар 1996 Belgrade, Decembre 1996
--	----	---	-------	---

UDC 550.42:552.584.4(540)

Original scientific paper

ISOTOPIC SIGNATURES OF THE KALLANKURICHCHI FORMATION (LOWER MAESTRICHTIAN) ARIYALUR GROUP, TIRUCHY DISTRICT, SOUTH INDIA – INSIGHTES FROM O AND C DATA

by

M. Ramkumar^{*}, V. A. Chandrasekaran^{*} and S. V. Nevada^{**}

The use of stable isotopes in the studies of carbonates is in ever increasing trend in view of their sensitivity with reference to the depositional and diagenetic agents acted. Keeping this in mind, an attempt had been made to understand the isotopic signals expressed by the rocks and rock components of the Kallankurichchi Formation. The analysed samples give negative values for O and C isotopes except the very low positive values for C isotope. The $\delta^{18}\text{O}$ values vary from -7.23‰ to -2.0‰ . The $\delta^{13}\text{C}$ values vary from -15.2‰ to 0.43‰ . Presence of positive values of carbon isotope in shells even after considerable fresh water alteration indirectly imply the prevalence of high organic content of their original phases. The higher $\delta^{13}\text{C}$ values indicate increased productivity caused either by increased precipitation and runoff to the depositional basin from land or upwelling. Generally these values indicate reequilibration of rock components with isotopically light waters (fresh water) although there are some marine signals (unaltered or less altered). The variable trend of the carbonates indicate the variable diagenetic zones and their respective intensity of alteration. Plotting of these results in a diagram and interpreting them led to interpret the prevalence of three types of diagenetic waters. Further, the salinity and temperature values of diagenetic waters have also been interpreted and presented in this paper.

Key words: Stable isotopes, carbonates, diagenetic zone, depositional.

INTRODUCTION

Upper Cretaceous rocks of the southeast coast of Peninsular India form one of the most interesting sedimentary sequences of India. They are a relict of the great marine transgression of the Cenomanian age whose records are seen in many parts of the World (Krishnan 1972). The Upper Cretaceous rocks of Tiruchy district, Tamil Nadu are well known for their variety and abundance of fossils. The larger invertebrate fossils have received much attention (Sastry et al., 1966), but the area lacks detailed study on its lithological, petrographic and geochemical characteristics (Ramkumar, 1995). With the

^{*} School Of Earth Sciences, Bharathidasan University, Tiruchirapalli – 620 023, India.

^{**} Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, India.

present study, an attempt had been made to understand the isotopic signatures of the limestone of Kallankurichchi formation. The information drawn in this study are presented in this paper.

LOCATION AND STRATIGRAPHIC SETTING

The Kallankurichchi Formation (Fig. 1) is a prominent carbonate horizon of the Ariyalurs and is exposed as patches (Guha and Senthilnathan, 1990). The name had been proposed by Sastry et al. (1966) and it was named after the village Kallankurichchi – a famous pilgrimage where in the Kaliyuga Varadharajaperumal Koil is situated. Rao (1957) had assigned Maestrichtian age on the basis of micro fossils and later Sastry et al. (1966) confirmed by their biostratigraphic and lithostratigraphic studies. The general stratigraphic position of this formation is as follows (after Sastry et al., 1968; Chandrasekaran and Ramkumar, 1995).

	<u>AGE</u>	<u>FORMATION</u>	<u>LITHOLOGY</u>
Ariyalur Group	Maestrichtian	Kallamedu Formation	Sandstone
		Ottakoil Formation	Sandstone
		Kallankurichchi Formation	Limestone
	Campanian	U.C	
		Sillakudi Formation	Sandstone
	U.C		
	Trichinopoly Group		

STABLE ISOTOPIC STUDY

The use of stable isotopes in the studies of carbonates is in ever increasing trend in view of their sensitivity with reference to the depositional and diagenetic agents acted. The carbon and oxygen isotopic composition of ancient limestone may change during epigenesis or may continue to reflect the sedimentary environment in which it was formed (Magaritz, 1975). Keith and Weber (1964) stated from a study of 500 limestone samples, that marine limestones exhibit a progressive increase in $\delta^{18}\text{O}$ from the Cambrian to Pleistocene and concluded that "post-depositional recrystallisation and oxygen exchange in the presence of water different from those of the original environment" caused the low $\delta^{18}\text{O}$ values. The high water/rock ratio is also an important factor making the isotopic compositions of the mineral phases to be shifted towards that of water phase (Jensenuis et al., 1988). High water/rock ratio, ion exchange and recrystallisation are the factors which play role in isotopic reequilibration of carbonates with pore fluid (Jorgensen, 1987). Upon equilibration during fluid-rock interaction, the solid and fluid phases will have oxygen isotopic compositions dependent on the isotopic composition of the total system, the fractionation factor for the solid and fluid and the proportion of solid and fluid in the system (Banner and Hanson, 1990). Oxygen isotope ratio of minerals is mainly controlled by temperatures, extent and nature of fractionation between fluids and minerals and origin of the fluids. Carbon isotopes may reflect various sources of

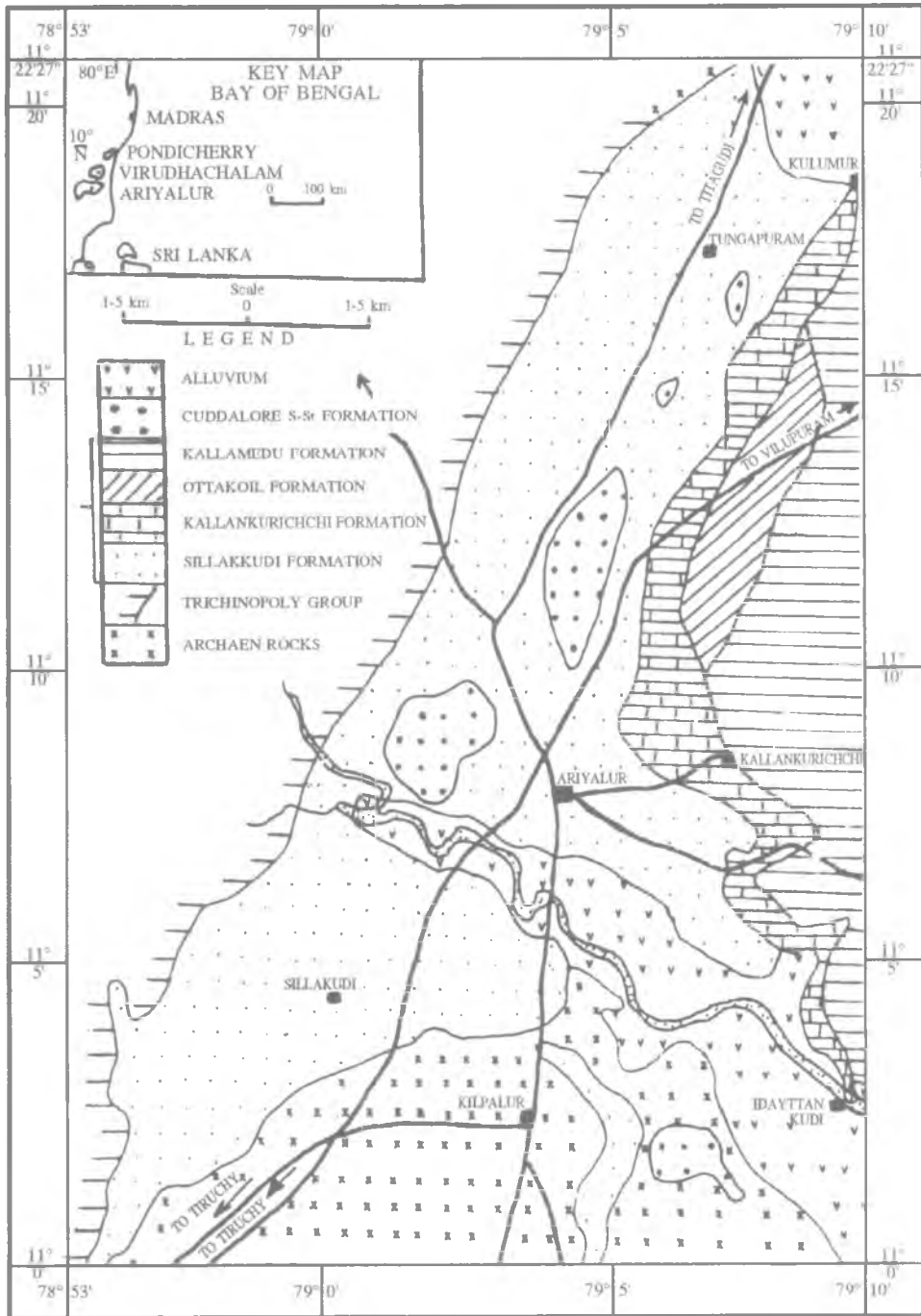


Fig. 1. Distribution of formations of Ariyalur Group (after Chandrasekaran and Ramkumar, 1995).

Сл. 1. Распоред формација аријалар групе (према Chandrasekaran and Ramkumar, 1995)

carbon including bacterial sulphate reduction, fermentation, dissolution of carbonate minerals etc., (Morad et al., 1990). The interaction of carbonates with meteoric waters or meteoric-derived burial waters can produce depletion of $\delta^{18}\text{O}$ values (Lawrence, 1991). Hence, attempt had been made to understand the isotopic signals expressed by the rocks and rock components of the study area. This section describes the inferences drawn from isotopic studies.

SAMPLING AND ANALYTICAL METHODS

The isotopic analyses have been carried out for the samples are listed below.

a. 17 whole rock powder samples

b. powder samples of shells of gryphea and inoceramus. Care was taken with the help of binocular microscope to select shells that have not undergone abrasion and borings.

c. powder sample prepared from void filling blocky calcite crystals. Care was taken in separation of crystals keeping in mind the suggestion of Emery et al. (1987).

It is believed that isotopic study of these above mentioned samples may provide the collective informations on the environmental factors that have played role in the genesis and diagenesis of carbonates of the study area.

The selected samples have been analysed for O and C isotopes in micromass spectrometer erected at Bhabha Atomic Research Centre, India. The analyses were carried out with reference to PDB standard and the results are expressed with per mil δ notation. They are listed in the Table 1. The analytical results show maximum tolerance limit of $\pm 0.03\%$ on the scale for both ratios (Nevada Personal Communication, 1993).

INTERPRETATION OF ISOTOPIC DATA

The analysed samples give negative values for O and C isotopes except the very low positive values for C isotope. The $\delta^{18}\text{O}$ values vary from -7.23% to -2.0% (modern carbonate contain $\delta^{18}\text{O}$ values from $+1$ to -2% PDB) The $\delta^{13}\text{C}$ values vary from -15.2% to $+0.43\%$ (Modern carbonate sediments contain $\delta^{13}\text{C}$ values from $+4$ to 0% PDB). Presence of positive values of carbon isotope in shells even after considerable fresh water alteration indirectly imply the prevalence of high organic content of their original phases. The higher $\delta^{13}\text{C}$ values indicate increased productivity caused either by increased precipitation and runoff to the depositional basin from land or upwelling (Grossman and Ku, 1986). Goodfriend and Magaritz (1987) observed strong depletion of $\delta^{13}\text{C}$ in shell calcites in areas of high rain fall. Generally these values indicate reequilibration of rock components with isotopically light waters (fresh water) although there are some marine signals (unaltered or less altered). Isotopically light carbon is derived from decay of organic material in soils and is incorporated in to soil gas as CO_2 in the vadose zone. Meteoric water depleted in ^{18}O results from rain water distillation processes and the isotopic composition is a function of latitude, elevation and distance from the coast (Hurley and Lohmann, 1989). Light $\delta^{18}\text{O}$ values indicate either (light) meteoric waters at low temperatures or heavy (formation) waters at high temperatures (Emery et al., 1988). The variable trend of the carbonates indicate the variable diage-

netic zones and their respective intensity of alteration (Hurley and Lohman, 1989). Plotting of these results in a diagram (Fig. 2) given by Kumar et al. (1992) with a discriminant line suggested in Keith and Weber (1964) places most of the samples in the field of fresh water carbonates. This strongly indicates that dominant diagenetic imprint present in these rocks belong to the fresh water diagenesis category. In addition, three clusters of sample points are observed in this diagram and thereby indicating the role of at least three types of diagenetic waters.

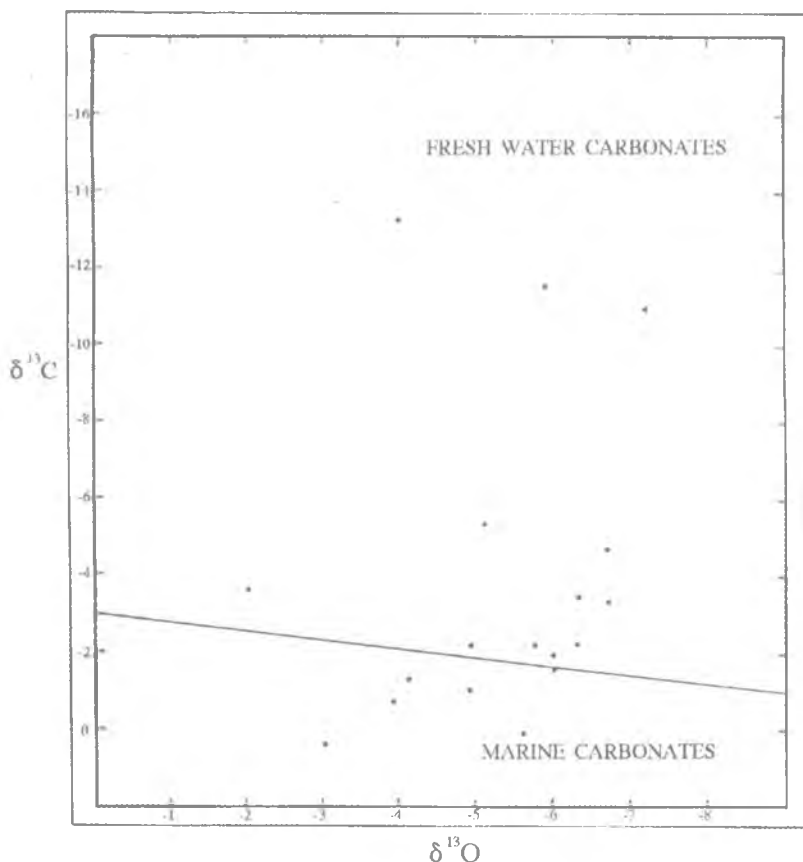


Fig. 1. Scatter diagram of carbon and oxygen isotopes (discriminant line is after Keith and Weber, 1964; as given in Kumar et al., 1992).

Сл. 2. Дијаграм расипања изотопа угљеника и кисеоника (дискриминациона права је према Keith and Weber, 1964; из Kumar et al., 1992)

They are:

- a. marine
- b. fresh water (having relatively near the marine isotopic values which must have been derived from extensive reaction with host carbonates and got enrichment).
- c. fresh water (relatively lightest isotopic values).

These are indicated by the samples fall just below the discriminant line, just above the line and extreme north of the diagram respectively.

With the oxygen isotopic values, palaeo salinity (following the method given in Faure, 1986; p. 439) and Palaeo temperature (following the method given in Faure, 1986; p. 442 and Tucker and Wright, 1990; p. 310) have been calculated. As the palaeo salinity calculation employs SMOW values, conversion of PDB values to SMOW standard had been attempted with the formula given in Tucker and Wright (1990, p. 310). Following are the formulae employed for above all calculations.

$$\text{Salinity} = \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} + 21.2}{0.61} \quad (1.1)$$

$$\text{Temperature} = t^{\circ}\text{C} = 16.9 - 4.2 (\delta\text{C}_{\text{PDB}} - \delta\text{W}_{\text{PDB}}) + 0.13 (\delta\text{C}_{\text{PDB}} - \delta\text{W}_{\text{PDB}})^2 \quad (1.2)$$

$$\text{PDB to SMOW} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03086 \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.86 \quad (1.3)$$

The calculated values are listed in the Table 1. From the table it follows that the diagenetic waters had salinity from 73.3 ‰ to 81.96 ‰ and the temperature from 25.82 to 54.07°C. Average salinity being 76.69 ‰ and temperature 42.058°C. The salinity and temperature values of three such clusters have been averaged separately. They give the following results.

Table 1. Isotopic values, calculated smow, palaeo salinity and temperature.

Табела 1. Изотопске вредности прорачуна SMOW, палеосалинитета и температуре

Sl. No.	Sample Number	PDB		SMOW	Salinity (‰)	Temperature °C
		$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{C}$			
1	93B	-2.00	-3.60	28.80	81.97	25.82
2	93C	-5.75	-2.18	24.93	75.62	45.35
3	227	-4.88	-2.18	25.83	77.10	40.49
4	228A	-6.71	-3.34	23.94	74.00	50.94
5	228B	-6.26	-3.40	24.41	74.77	48.29
6	232	-5.10	-5.30	25.60	76.72	41.70
7	244B	-4.09	-1.29	26.64	78.43	36.25
8	244C	-4.89	-1.00	25.82	77.08	40.55
9	244D2	-4.90	-0.97	25.81	77.07	40.60
10	244E2	-3.93	-0.68	26.81	78.70	35.41
11	245A	-6.00	-2.10	24.67	75.20	46.78
12	246A2	-5.98	-1.94	24.70	75.25	46.66
13	247	-6.29	-2.22	24.38	74.72	48.46
14	320A1	-5.90	-11.50	24.78	75.38	46.21
15	320A2	-4.04	-13.22	26.70	78.52	35.99
16	320A3	-7.23	-10.86	23.41	73.13	54.06
17	320B	-3.14	-15.20	27.62	80.03	31.37
18	A	-5.60	0.14	25.09	75.89	44.50
19	B	-6.71	-4.64	23.94	74.00	50.94
20	C	-3.02	0.43	27.75	80.25	30.77

A- Grypcean shell; B- Vug filling calcite; C- Inoceramus shell (Analyst Dr. S. V. Nevada).

A - грифејска шкољка; B - калцит у испунама шупљина; Ц - љуштуре иноцерамуса (анализа: Др С. В. Навада)

The average O and C isotopic values for the samples fall in the field of marine carbonates are being -4.41 and -0.56 respectively. Their salinity and temperature values are 77.9 ‰

and 38.01°C. Similarly the samples fall in the field of fresh water carbonates just near the discriminant line give -5.57 and -3.09 as O and C isotopes and 75.94 ‰ and 44.54°C for salinity and temperature values. The samples fall extreme north of the field fresh water carbonates show O and C isotopes values as -5.1 and -12.7 and 76.77 ‰ and 41.91°C for salinity and temperature. from these values it is inferred that.

a. in general, all the oxygen isotopic values, temperature and salinity values had not given much variation although small variations are observed.

b. the carbon isotopic values give wide variation from near positive values to highly depleted nature.

c. the absence of much variations is considered to be the result of presence of meteoric alteration and reduction of marine signals in all the samples studied. Hence, only wide variations are not present. Although marine signatures are present, they are not prominent. In view of this, their nature had been suppressed when compared with average values.

d. the salinity values are generally higher than normal freshwater though the rocks show signs of fresh water diageneses as dominant process. This indicate the altered nature of diagenetic water by reaction with marine carbonate phases.

e. the average salinity value is near equal for all the three separate clusters average. This could be explained by:

I) generally it is evident from the preceding sections that dominant diagenetic imprints made on these rocks is by meteoric phreatic zone of diagenesis. The waters that reach phreatic zone might have been derived from overlying vadose zone where in also the limestone is present. Hence, the rain water which penetrated upper portions and reached phreatic zone might have dissolved unstable carbonate phases and got enriched with reference to them (Thorstenson et al., 1972). By this way, salinity of diagenetic fluids could have reached higher levels even with in small distance of travel as the diagenetic waters adjust themselves with in short period with the host rocks in which they move (Gieskes et al., 1986).

II) if the distal and drained water source had been considered, as the area is comparatively gently sloping: having major drainages with small catchment areas which also fall on the same limestone terrain. In this way also, same process could have acted (as explained in the process direct penetration of rain water with out drainages) and produced higher salinity levels in view of prolonged interaction with carbonates on which they moved.

III) extensive leaching of top layers of limestone of this region and formation of thick sequences of kankar add supportive evidences for the above mentioned processes. The study of surface and ground waters of this area by Chandrasekaran and Ramkumar (1991) and hard layers of Sillakkudi formation by Ramkumar et al. (1996) are also support the same inference. Zhong and Mucci (1989) stated that salinity of the diagenetic fluid plays important role in the precipitation or dissolution of carbonates.

IV) in addition, evaporation dominated nature of the waters in meteoric conditions in view of the region being tropic area would have produced higher temperatures to meteoric waters and thus light oxygen values exist.

f. as observed in the case of salinity values, the temperature values also do not give much variation. The samples that give marine signals give the average value of 38.01°C

which could not be accounted as prevalent marine temperature. Generally, these indicate that major diagenesis of these rocks have been taken as the result of partial reequilibration of carbonates in meteoric conditions (Rao and Green, 1982).

g. when considered the carbon isotopic signatures, they give prominent signals. The values show (positive values in isolation) near positive, normal depleted and highly depleted nature and can be considered as differentiating marine water near marine fresh water and fresh water as three types of diagenetic fluids. It may also be taken as the result of the degree of alteration of original carbonate components. This wide variation of $\delta^{13}\text{C}$ could also be explained as the result of wide variations in $\delta^{13}\text{C}$ values of fresh water systems (Geary et al., 1989). The positive $\delta^{13}\text{C}$ values of shells may be explained by the nature of increased susceptibility of enclosing matrix of those fossils than their shell calcite. Similar observations were made by Brand (1989) while studying molluscs.

h. the very low C isotopic values in all the cases indicate the very low organics content in the diagenetic fluid. Though there was dominantly acted reducing conditions of diagenesis, the loss of organics could have taken place well before during marine diagenesis and vadose (meteoric) zone of alteration. Decomposition of organics under shallow burial by the entry of oxygenated sea water is suggested by Sansone et al., (1990). As is explained by Ramkumar (1995), these carbonates have been deposited under well oxygenated region and hence the interpretation of Sansone et al. (op. cit) fits well for these carbonates also. In addition, prevalent varied environments of diagenesis also could have affected organics in view of their very low stability in oxygenated regions. Thus collective action of these processes might have made the C isotopic values to be in very depleted conditions.

CONCLUSION

From the foregoing interpretations and discussion, the following are drawn.

- a. The Kallankurichchi Formation limestone had been deposited in waters rich in organics and is reflected in the carbonates precipitated.
- b. The carbonates experienced diagenesis in at least three types of waters.
- c. As both the diagenetic components were reactive, the later diagenetic waters have got enriched with solid phase ingredients and the calcite spars precipitated from enriched waters which in turn give high salinity values.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	60	1	67-81	Београд, децембар 1996 Belgrade, Decembre 1996
--	----	---	-------	---

УДК 550.42:552.584.4(540)

Оригинални научни рад

ИЗОТОПСКИ ЗНАЦИ КАЛАНКУРИЧИ ФОРМАЦИЈЕ (ДОЊИ МАСТРИХТ) АРИЈАЛУР ГРУПЕ У ОБЛАСТИ ТИРУЧИ НА ЈУГУ ИНДИЈЕ – САЗНАЊА НА ОСИОВУ ПОДАТАКА О И С

од

М. Рамкумара*, В. А. Чандрасекараиа* и С. В. Неваде**

Коришћење стабилних изотопа за проучавање карбоната налази на све већу примену због њихове осетљивости према седиментационим и дијагенетским агенсима који су својевремено деловали. Имајући то у виду, покушали смо да схватимо изотопске сигнале изражене у стенама и њиховим компонентама које изграђују Каланкуруичи формацију. Испитивани узорци дају негативне вредности изотопа О и С осим сасвим малих позитивних вредности изотопа С. Вредности $\delta^{18}\text{O}$ се крећу од $-7,23\text{‰}$ до $-2,0\text{‰}$. Вредности $\delta^{13}\text{C}$ се крећу од $-15,2\text{‰}$ до $0,43\text{‰}$. Присуство позитивних вредности изотопа угљеника у љуштурама чак и после знатне промене слатком водом посредно указује да је преовлађивао високи органски садржај у њиховим првобитним фазама. Високе вредности $\delta^{13}\text{C}$ указују на повећану продуктивност изазвану или повећањем падавина и отицања са копна у седиментациони басен или издизањем хладних подповршинских вода. Ове вредности углавном указују на поновно успостављање равнотеже између састојака стена и изотопски лаког водом (слатке воде), мада има неких маринских знакова (неизмењених или мање измењених). Променљива тенденција карбоната указује на променљиве дијагенетске зоне и интензитет њихових промена. Уношењем ових резултата на дијаграм и њиховом интерпретацијом закључено је да преовлађају три типа дијагенетских вода. Затим, вредности салинитета и температуре дијагенетских вода интерпретирани су и приказани у овоме раду.

Кључне речи: стабилни изотопи, карбонати, дијагенетска зона, седиментациони басен.

УВОД

Стене горњекредне старости на југоисточној обали индијског полуострва образују једну од најинтересантнијих серија у Индији. Оне представљају остатке велике морске трансгресије цеиноаиског века чији се трагови виде у многим деловима света (Krishnan, 1972). Горњекредне творевине у области Тиручи, Тамил Наду, познате су по разноврсности и обиљу фосила. Најкрупнијим фосилима бескичмењака посвећено је доста пажње (Sastry et al., 1966), али је изостало детаљно проучавање области за упознавање њених литолошких, петрографских и геохемијских карактеристика (Ramkumar, 1995). У оквиру ових проучавања, покушали смо да објаснимо изотопске знаке кречњака Каланкуруичи формације. Резултати проучавања приказани су у овоме раду.

* Геолошки факултет Варатидасан универзитета у Тиручирепалију, 620 023 Индија
** Атомски истраживачки центар Вава, Бомбај, Индија

ЛОКАЦИЈА И СТРАТИГРАФСКИ ПОЛОЖАЈ

Формација Каланкурочи представља изражени хоризонт аријалурских карбоната откривених на мањим површинама (Guha i Senthilnathan, 1990). Име формације су дали Sastry et al. (1966) по имену села Каланкурочи – познатог места ходочашћа у Калијуга Варадарацаперумал Коил. Rao (1957) је утврдио мастрихтску старост на основу микрофосила, коју су касије потврдили Sastry et al. (1966) на основу биостратиграфских и литостратиграфских проучавања. Општи стратиграфски положај ове формације је следећи (према Sastry et al., 1968; Chandrasekaran and Ramkumar, 1995):

	<u>СТАРОСТ</u>	<u>ФОРМАЦИЈА</u>	<u>ЛИТОЛОШКИ САСТАВ</u>
група Аријалур	мастрихт	Каламеду формација Отакоил формација Каланкурочи формација	пешчар пешчар кречњак
	кампан	Силакуди формација	пешчар
група Тричинополи			

ПРОУЧАВАЊЕ СТАБИЛНИХ ИЗОТОПА

Употреба стабилних изотопа за проучавања карбоната све више је у порасту због њихове осетљивости у погледу седиментационих и дијагенетских агенаса који су својевремено деловали. Изотопски састав угљеника и кисеоника древног кречњака могао је да се промени у току епигенезе или је могао да настави да одражава седиментациону средину у којој је формиран (Magaric, 1975). На основу проучавања 500 узорака кречњака, Keith and Weber (1964) наводе да морински кречњаки испољавају прогресивни пораст $\delta^{18}\text{O}$ од камбријума до плеистоцена и закључују да је "пост-седиментациона рекристализација и размена кисеоника у присуству воде другачија од оне у ирвобитној средини" изазвана малим вредностима $\delta^{18}\text{O}$. Високи однос садржаја воде и стене такође је значајан фактор, због којег су се изотопски садржаји минералних фаза померили ка фази воде (Jensenius et al., 1988). Високи однос садржаја воде и стене, јонска размена и рекристализација су фактори који играју улогу у поновном успостављању равнотеже карбоната са порним флуидом (Jorgensen, 1987). По успостављању равнотеже за време међусобног деловања флуида и стена, чврста и флуидна фаза ће имати изотопски састав завистан од изотопског састава укупног система, фактора издвајања за чврсту и флуидну компоненту и сразмерни део чврсте и флуидне фазе у систему (Banner and Hanson, 1990). Однос изотопа кисеоника минерала углавном је условљен температурама, раширеношћу и природом издвајања међу флуидима и минералима и пореклом флуида. Изотопи угљеника могу да одражавају различито порекло угљеника укључујући и редукцију бактеријског сулфата, ферментацију, растварање карбонатних минерала итд. (Morad et al., 1990). Међусобно деловање карбоната са метеорским водама или водама метеорског порекла може да изазове

смањење вредности $\delta^{18}\text{O}$ (Lowrence, 1991). Према томе, учињен је покушај да се схвате изотонски сигнали изражени у стенама и компонентама стена проучаваиог подручја. У овом делу се описују закључци изведени из изотопских проучавања.

МЕТОДЕ УЗОРКОВАЊА И АНАЛИЗЕ

Извршене су следеће изотопске анализе:

а. 17 препарата од спрашене стене

б. препарати од спрашених грпфеја и иноцерамуса. Водило се рачуна да се уз помоћ бинокулариог микроскопа одаберу љуштуре иеоштгећене абразијом и брушењем

в. Препарати од спрашених кристала калцита који су испуњавали шупљине.

Приликом издвајања кристала имала се у виду препорука Emery et al. (1987).

Сматрамо да изотопско проучавање наведених узорака може да обезбеди податке о факторима средине који су учествовали у генези и дијагенези карбоната у проучаваној области.

Одабраии узорци су анализирани на изотопе О и С у VS микромаси спектрометра постављеног у Вава атомском истраживачком центру у Индији. Анализе су вршене у односу на стандард PDB а резултати су изражени у $\delta\text{‰}$ и приказани на табели 1. Резултати анализа показују максималие границе толеранције од $\pm 0,03\%$ по скали за оба одиоса (Navada, лично саопштење, 1993).

ИНТЕРПРЕТАЦИЈА ИЗОТОПСКИХ ПОДАТАКА

Анализираии узорци имају негативне вредности изотопа О и С. Вредности $\delta^{18}\text{O}$ се крећу од $-7,23\%$ до $-2,0\%$ (савремени карбонат има вредности $\delta^{18}\text{O}$ између $+1$ и -2% PDB). Вредности $\delta^{13}\text{C}$ се крећу од $-15,2\%$ до $+0,43\%$ (савремени карбонатни седименти садрже $\delta^{13}\text{C}$ од $+4$ до 0% PDB). Присуство позитивних вредности изотопа угљеника у љуштурама чак и после знатне промене слатком водом посредно указује да преовлађује органски садржај њихових првобитних фаза. Више вредности $\delta^{13}\text{C}$ указују на повећану продуктивност изазвану или порастом палавина и отицања са конна у седиментациони басен или издизањем хладних подповршинских вода (Grossman and Ku, 1986). Goodfriend and Magaric (1987) су приметили велико смањење $\delta^{13}\text{C}$ у калциту шкољке у подручју високог воденог талога. Те вредности углавном указују на поновно успостављање равнотеже компоената стена са изотопски лакшим водама (слатка вода) мада постоје и неки марински сигнали (неизмењени или мање измењени). Изотопски лаки угљеник потиче од распадања органског материјала у тлу где се налазе као гас CO_2 у вадозпој зони. Метеорска вода осиромашена $\delta^{18}\text{O}$ резултат је процеса дестилације падавина а изотонски састав је функција географске ширине, надморске висине и удаљености од обале (Hurley and Lohmann, 1989). Вредности лаког $\delta^{18}\text{O}$ указују или на (испарљиве) метеорске воде при ииским температурама или на тешке (формационе) воде при високим температурама (Emery et al., 1988). Променљива тенденција карбоната указује на променљиве дијагенетске зоне и интензитет њихових промена (Hurley and Lohmann, 1989). Наношењем тих резултата на дијаграм Kumar et al. (1992) са дискриминационом правом по Keith and Weber (1964) добија се да се већина узорака налази у области карбоната слатке воде. Поред тога,

на дијаграму се запажају три групе тачака, чиме се указује на улогу бар три типа дијагенетских вода.

Постоје:

а. морска,

б. слатка вода (са вредностима изотопа релативно блиским морској води која мора да потиче од распрострањене реакције са карбонатима у којима се налази и обогаћењем од њих),

в. слатка вода (релативно најлакша по вредностима изотопа).

На то указују узорци непосредно испод дискриминационе праве (а), непосредно изнад те праве (б), и на сасвим горњем делу дијаграма (в).

Из вредности изотопа кисеоника израчунат је палеосалинитет (на основу метода који је приказао Faure, 1986; стр. 439) и палеотемпература (на основу метода приказаног код Faure-a, 1986; стр. 442 и Tucker and Wright, 1990; стр. 310). Како су за прорачун палеосалинитета потребне вредности SMOW¹, за претварање PDB у стандардне SMOW вредности примењена је формула Tucker and Wright (1990, стр. 310).

Формуле примењене за све наведене прорачуне су следеће:

$$\text{Салинитет} = \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} + 21.2}{0.61} \quad (1.1)$$

$$\text{Температура} = t^{\circ}\text{C} = 16.9 - 4.2 (\delta\text{C}_{\text{PDB}} - \delta\text{W}_{\text{PDB}}) + 0.13 (\delta\text{C}_{\text{PDB}} - \delta\text{W}_{\text{PDB}})^2 \quad (1.2)$$

$$\text{из PDB у SMOW} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03086 \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.86 \quad (1.3)$$

Рачунске вредности су дате у табели 1. Као што се види из табеле, салинитет дијагенетских вода се креће од 73,3 до 81,96 ‰ а температура од 25,82 до 54,07 °C. Просечан салинитет је 76,69 ‰ а просечна температура је 42,058 °C. Просечне вредности салинитета и температуре три такве групе дате су посебно.

Просечне вредности изотопа О и С у узорцима који се налазе у области морских карбоната износе: О = -4,41 и С = -0,56. Њихова вредност салинитета је 77,9 ‰, а температуре 38,01 °C. Узорци у области слатководних карбоната уз дискриминацијску праву имају вредности изотопа О -5,57 и С -3,09; салинитета 75,94 ‰ и температуре 44,54 °C. Узорци на горњем делу дијаграма слатководних карбоната показују вредности изотопа О од -5,1 и С од -12,7, салинитета 76,77 ‰ и температуре 41,91 °C. Закључци који се могу извести на основу датих вредности су следећи:

а. У целини узев, све вредности изотопа кисеоника, температуре и салинитета се разликују се много, мада се запажају мање разлике.

б. Вредности изотопа угљеника знатно се разликује од скоро позитивних вредности до велике осиромашености.

в. Одсуство већих разлика се сматра последицом присуства метеорске промене и редукције морских сигнала у свим испитиваним узорцима; зато нису присутне велике разлике. Мада постоје, морински знакови нису изражени. У том погледу, у поређењу са просечним вредностима, њихова природа је потиснута.

г. Вредности салинитета су углавном више него код нормалне слатке воде, мада стене показују знаке слатководних дијагенеза као доминантни процес. То поткрепљује и природа дијагенетске воде измењене реакцијом са моринским карбонатним фазама.

¹ SMOW = standard mean oceanic water – стандардна средња океанска вода.

д. Просечна вредност салинитета је скоро једнака за просеке све три групе. То би се могло објаснити:

I) Углавном је очигледно из претходног излагања да је доминантне дијагенетске отиске на овим стенама направила дијагенеза метеорске фреатске зоне. Воде које су доспеле у фреатску зону могу да потичу из кровниске вадозне зоне у којој је присутан и кречњак. Према томе, атмосферска вода која је прошла кроз горње делове и допрла до фреатске зоне могла је да раствори фазе карбоната и обогати се у односу на њих (Thorstenson et al., 1972). На тај начин, салинитет дијагенетских флуида је могао да достигне више нивоа чак и на малој удаљености, пошто се дијагенетске воде брзо прилагођавају стенама кроз које се крећу (Gieskes et al., 1986).

II) Ако се посматра као извор отицајних вода, пошто је подручје релативно благо нагнуто: главни водотоци са малим сливним површинама дренажују исти кречњачки терен. На тај начин би могли да делују исти процеси (као и поменути процеси директног инфилтрирања падавина без отицања водотоцима) и да доведу до веће засољености због дуготрајног међусобног деловања са карбонатима по којима се крећу.

III) Екстензивно излуживање горњих слојева кречњака у овој области и стварање дебелих секвенци калкара² иду у прилог оваквих процеса. Проучавања површинских и подземних вода у овој области од стране Chandrasekaran and Ramkumar (1991) и тврдих слојева силакуди формације од стране Ramkumar et al. (1996) такође иду у прилог истог закључка. Zhong and Mucci (1989) констатују да салинитет дијагенетског флуида игра значајну улогу у таложењу или растварању карбоната.

IV) Поред тога, воде са карактеристично високом евапорацијом у метеорским условима области која се налази у тропском подручју условила би високу температуру метеорских вода, па отуда вредности испарљивог кисеоника.

ђ. Као и у случају онажених вредности салинитета, вредности температуре су такође доста уједначене. Узорци који дају мариинске сигнале имају средње вредности од 38,01 °C која се не би могла узети за уобичајену температуру мора. Уопште, температуре указују да је основна дијагенеза ових стена последица делимично успостављене равнотеже карбоната у метеорским условима (Rao and Green, 1982).

з. Приликом испитивања знакова изотопа угљеника, они дају изражене сигнале. Њихове вредности показују (позитивне вредности у изолацији), скоро позитивне, нормалне и знатно осиромашене вредности и могу се сматрати диференцираном морском водом, морском водом блиској слаткој води и слатком водом, као три типа дијагенетских флуида. Исто тако, могу се сматрати последицом степена промене првобитних компонената карбоната. Велике разлике у $\delta^{13}\text{C}$ могле би се објаснити и као последица великих разлика вредности $\delta^{13}\text{C}$ у системима слатких вода (Geary et al., 1989). Позитивне вредности $\delta^{13}\text{C}$ љуштурса могу се објаснити карактером повећане подложности стене у којој су фосили у односу на калцит њихових љуштурса. До сличних опсервација је дошао и Brand (1989) приликом проучавања мекушаца.

и. Врло мале вредности изотопа угљеника у свим случајевима указују на врло мали органски садржај дијагенетског флуида. Мада су преовлађивали редукциони услови дијагенезе, до губитка органског садржаја могло је да дође доста пре мариинске дијагенезе и вадозне (метеорске) зоне промене. Sansone et al. (1990)

² Канкар је израз који се користи у Индији за масе или слојеве конкреционог калцијум карбоната. Обично се јавља у муглама у старијем алувиону или крутој глини алувијалних равни Инда и Гауга, или као исталожени калцијум карбонат у форми везива порозних стена или скрама на облутцима (нрим. прев.)

наводе могућност разлагања органских материја у плиткој подлози од продирања аериране морске воде. Као што је објаснио Ramkumar (1995), ти карбонати су таложени у зони добре аерације, па тумачење Sansone et al. (оп. цит.) сасвим одговара и овим карбоинатима. Поред тога, претежио различите средине дијагенезе су могле да утичу на органски садржај у погледу њихове нестабилности у аерационим зонама. Према томе, комбиновано деловање тих процеса могло је да доведе до јако смањене вредности изотопа угљеника.

ЗАКЉУЧАК

На основу претходних тумачења и дискусија дошло се до следећег закључка:

а. Кречњак каланкуричи формације је одлаган у води богатој органским садржајем, што се одражава на исталоженим карбонатима.

б. Карбонати су претрпели дијагенезу у бар три типа воде.

в. Пошто су обе дијагенетске компоненте биле реактивне, касије дијагенетске воде су обогаћене састојцима чврсте фазе а калцит се таложио из обогаћених вода које су са своје стране дале високе вредности салинитета.

REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- Banner Jay L. and Hanson B. N., 1990: Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis.– *Jour. Geochem. soc. and Met. Soc.* Vol. 54, 3123–3137.
- Brand U., 1989: Biogeochemistry of late Paleozoic North American brachiopods and secular variation of sea water composition.– *Biogeochem.*, Vol. 7., 159–193.
- Chandrasekaran V. A. and Ramkumar M., 1991: Environmental impact of limestone mining, near Ariyalur, Tiruchirapalli district, India.– *Ind. geogr. Jour.*, Vol. 66, 120–127.
- Chandrasekaran V.A. and Ramkumar M., 1995: Stratigraphic Classification of Ariyalur Group (Upper Cretaceous) Tiruchy District, South India – A review.– *Jour. Geol. Asson. Res. Centre Misc. Publ.*, Vol. No. 1.
- Emery D., Dickson J. A. D. and Smalley P. C., 1987: The strontium isotopic composition and origin of burial cements in the Lincolnshire limestone (Bajocian) of Central Lincolnshire, England.– *Sediment.*, Vol. 34, 795–806.
- Emery D., Hudson J. D., Marshall J. D. and Dickinson J. A. D., 1988: The origin of late spar cements in the Lincolnshire limestone, Jurassic of central England.– *Jour. Geol. Soc.*, Vol. 145, 621–633, London.
- Faure G., 1986: *Isotope Geology*.– Blackwell publications, London.
- Geary D. H., Rich J., Valley J. W. and Baker K., 1989: Stable isotopic evidence of salinity change: Influence on the evolution of melanopsid gastropods in the late Miocene Pannonian basin.– *Geol.*, Vol. 17, 981–985.
- Gieskes J. M., Elderfield H. and Palmer M. R., 1986: Strontium and its isotopic composition in interstitial waters of marine carbonate sediments – *Ear. and planet. Sci. Let.*, Vol. 59, 377–388.
- Goodfriend G. A. and Magaritz M., 1987: Carbon and oxygen isotope composition of shell carbonate of desert land snails.– *Ibid.*, Vol. 86, 377–388.
- Grossman E. L. and Teh-Lung Ku., 1986: Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects.– *Chem. Geol. Iso. Geosci. Sect.*, Vol. 59, 59–74.
- Guha A. K. and Senthil Nathan D., 1990: Onychellids (Bryozoa: Cheilostomata) from the Ariyalur carbonate sediments of South India.– *Jour. Paleont. Soc. Ind.*, Vol. 35, 41–51.
- Hurley N. F. and Lohmann K. C., 1989: Diagenesis of Devonian reefal carbonates in the Oscar Range, Canning basin, Western Australia.– *Jour. Sediment. Petrol.*, Vol. 59, 127–146.

- Jensenuis J., Buchardt B., Jorgensen N. O. and Padersen S., 1988: Carbon and oxygen isotopic studies of the chalk reservoir in the Skjold oil field, Danish North Sea, implications for diagenesis.— *Cham. Geol. Iso. Geosci. Sect.*, Vol. 73, 97–107.
- Jorgensen N. O., 1987: Oxygen and carbon isotope compositions of upper Cretaceous chalk from the Danish Sub-basin and the North sea central Graben.— *Sediment.*, Vol. 34, 559–570.
- Keith M. L. and Weber J. N., 1964: Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils. - *Jour. Geochem. Soc. and Met. Soc.*, Vol. 28, 1282–1816.
- Krishnan M. S., 1972: *Geology of India and Burma*.— CBS Publications, New Delhi.
- Kumar A., Saraswati P. K. and Navada S. V., 1992: Petrography and geochemistry of the Miocene limestone of Saurashtra, Gujarat, West India.— *Curr. Sci.*, Vol. 62, 424–426.
- Lawrence M. J. F., 1991: Early diagenetic dolomites concretions in the late Cretaceous herring formation, eastern Marlborough, New Zealand.— *Sediment. Geol.*, Vol. 75, 125–140.
- Magaritz M., 1975: Sparitization of a pelleted limestone: A case study of carbon and oxygen isotopic composition.— *Jour. Sediment. Petrol.*, Vol. 45, 599–603.
- Morad S., Al Assm I. S., Ramseyer K., Marfil R. and Aldahan A. A., 1990: Diagenesis of carbonate cements in Permo-Triassic sandstones from the Iberian range, Spain: evidence from chemical composition and stable isotopes.— *Sediment. Geol.* Vol. 67, 281–295.
- Ramkumar M. and Chandrasekaran V. A., 1994: Geology and Environment of Kallankurichchi formation (Early Maestrichtian), Ariyalur group, Tiruchy district, South India. In *Recent Trends in earth Sci. Res.*, 16–18.
- Ramkumar M., 1995: *Geology, Petrology and Geochemistry of Kallankurichchi Formation (Lower Maestrichtian) Ariyalur Group, Tiruchy District, South India*.— Ph. D. dissertation submitted to the Bharathidasan University (Unpublished).
- Ramkumar M., Chandrasekaran V. A. and Jacob M., 1996: Late stage meteoric vadose diagenesis in Sillakudi formation (Campanian) Ariyalur group, Tiruchy district, South India.— *Geol. Asson. Res. Centre.*, vol. 4, No. 2. (In press).
- Rao L. R., 1956: Recent contributions to our knowledge of the Cretaceous rocks of South India.— *Proc. Ind. Acad. Sci. Bect. B*, Vol. 44 (4), 185–245.
- Rao C. P. and Green D. C., 1982: Oxygen and carbon isotopes of Early Permian cold water carbonates, Tasmania, Australia.— *Jour. Sediment. petrol.*, Vol. 52, 1111–1125.
- Pastry M. V. A., Rae B. R. J. and Mammalian. V. D., 1968: Biostratigraphic zonation of the Upper Cretaceous formation of the Trichinopoly district, South India.— *Mem. geol. Soc. Ind.*, Vol. 2, 10–17.
- Sansone F. J., Triabble G. W., Andrews C. C. and Chanton J. P., 1990: Anaerobic diagenesis with in Recent, Pleistocene and Eocene marine carbonate frame-works.— *Sediment.*, Vol. 37, 997–1009.
- Thornstenson D. C., Mackenzie F. T. and Ristvet B. L., 1972: Experimental vadose and phreatic cementation of skeletal carbonate sand.— *Jour. Sediment. Petrol.*, Vol. 42, 162–167.
- Tucker M. E. and Wright V. P., 1990: *Carbonate sedimentology*.— Blackwell Scientific Publications. London.
- Zhong. Z. and Mucci A., 1989: calcite and aragonite precipitation from sea water solutions of various salinities: precipitation rates and overgrowth compositions.— *Chem. Geol.*, Vol. 78, 283–299.