

Wybrane metody oznaczania składu izotopowego minerałów i ich znaczenie w badaniach skał osadowych*

Stanisław Hałas**

W badaniach procesów diagenety metodami izotopowymi najczęściej posługujemy się stosunkami izotopowymi tlenu, wodoru, węgla i siarki: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ i $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Stosunki koncentracji izotopów mierzone są metodami spektrometrii mas z precyzją wynoszącą 0,1‰ (a nawet lepszą), co stanowi nieznaczny błąd pomiaru przy wahaniach tych stosunków w przyrodzie ok. 100‰. Jednak w badaniach konkretnych przypadków, np. wyróżnienia izotopowego w procesach rekrystalizacji, efekt izotopowy jest ok. 1‰, zatem pożądana precyzja oznaczania stosunków izotopowych wynosi kilka setnych części promila. Wygodniej jest podawać wynik analizy izotopowej w promilach jako względne odchylenie stosunku izotopowego próbki od stosunku izotopowego wzorca. Wzorcem w przypadku siarki jest siarka troilitu meteorytu *Canon Diablo* (skrót CDT — *Canon Diablo Troilite*). W przypadku analizy izotopowej węgla i tlenu w węglanach stosuje się wzorzec BDB (kalcyt z belemnitu z miejscowości Peedee, Południowa Karolina), zaś w badaniach tlenu wód i pozostałych minerałów zawierających tlen stosuje się wzorzec SMOW (*Standard Mean Ocean Water*). W Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu można zaopatrzyć się we wzorce wtórne, wykalibrowane względem wymienionych tutaj wzorców pierwotnych (tab. 1). Wzorce pierwotne uległy bowiem wyczerpaniu bądź są trudne do pozyskania.

Wyróżnienie izotopowe

Wyróżnienie izotopowe, zwane także frakcjonowaniem izotopowym, polega na zmianie koncentracji izotopu ciężkiego ^{13}C , ^{18}O , ^{34}S w wyniku pewnego procesu fizykochemicznego. Współczynnik frakcjonowania izotopowego w procesie $A \rightarrow B$ jest zdefiniowany następująco:

$$\alpha = \frac{R_B}{R_A}$$

gdzie: R_A i R_B oznaczają stosunki koncentracji izotopów badanego pierwiastka (np. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) w fazie (substancji) A i B, odpowiednio.

Często zamiast α podaje się $1000(\alpha-1)$ lub $1000\ln\alpha$ — są to wielkości zbliżone do względnej różnicy stosunków izotopowych wyrażonej w promilach. Najprostszym i najwcześniej zbadanym procesem, w którym zachodzi wyraźne wyróżnienie izotopowe jest parowanie cieczy. Parowanie może zachodzić w warunkach równowagi termodynamicznej

(układ zamknięty ciecz $\xleftrightarrow[\text{skraplanie}]{\text{parowanie}}$ para, temperatura stała)

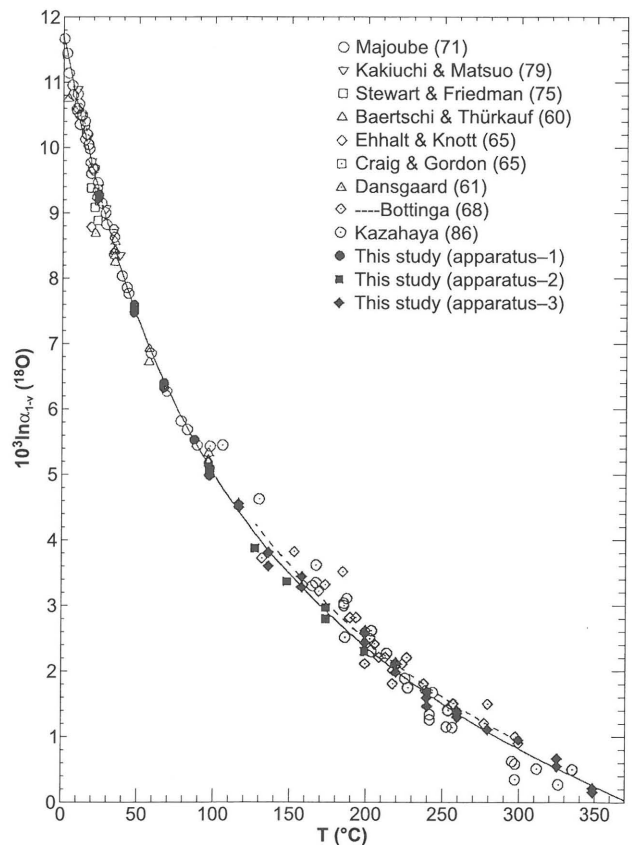
bądź też w warunkach odbiegających od równowagi — mówimy wówczas o kinetycznym efekcie izotopowym (ciecz \rightarrow para). Równowagowy współczynnik frakcjonowania izotopów

zależy tylko od temperatury. Na przykład na ryc. 1 przedstawiono wyniki badań wyróżnienia izotopów tlenu w przypadku równowagi woda \rightleftharpoons para. Kinetyczne efekty izotopowe również zależą od temperatury, ale są na ogół mniejsze niż równowagowe.

Na temat wyróżnienia izotopowego istnieje obszerna literatura (np. Hoefs, 1996; Faure, 1977; Clauer & Chaudhuri, 1992; Bowen, 1988). W tab. 2 podano wybrane wyrażenia empiryczne na wartość równowagowego współczynnika frakcjonowania. Z punktu widzenia fizyki przyczyną wyróżnienia izotopowego są różnice w częstościach drgań cząsteczek z atomami lekkimi (^{12}C , ^{16}O , ^{32}S ...) i ciężkimi (tj. cząsteczkami z izotopem ^{13}C , ^{18}O , ^{34}S ...), (por. Żuk, 1980 rozdz. 8). Dokładne obliczenia teoretyczne zostały dotychczas przeprowadzone jedynie dla równowag izotopowych w gazach.

Destylacja Rayleigha

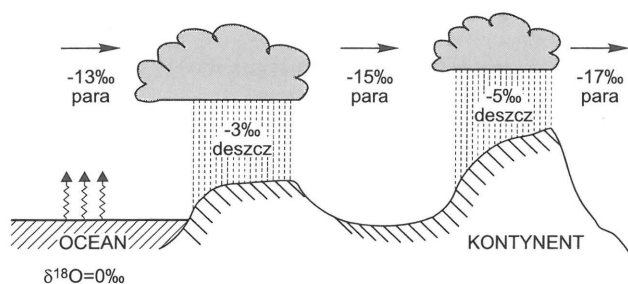
Rozważmy dowolny proces prowadzący do rozdzielenia izotopów między substratem a produktem. Jeżeli produkt jest izolowany od substratu natychmiast po jego uformowaniu, to w pozostałym substracie zauważymy charakterysty-



Ryc. 1. Wyróżnienie izotopowe między parą a wodą jako funkcja temperatury (wg Hority & Wesolowskiego, 1994)

*Referat zaprezentowany w trakcie konferencji „Diagenеза’96”, zorganizowanej przez S. Lorenca (UAM)

**Instytut Fizyki, Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin



Ryc. 2. Schemat wyodróżnienia izotopów tlenu w cyklu hydrologicznym

czny trend w składzie izotopowym. Matematycznie problem ten sformułował przed 100 laty Rayleigh przy okazji badania procesu destylacji wodnego roztworu alkoholu. Niech współczynnik frakcjonowania izotopowego między substratem a produktem będzie stały i wynosi α . Wówczas w momencie rozpoczęcia procesu substrat będzie miał swój początkowy stosunek izotopowy, zaś produkt będzie miał stosunek izotopowy zmieniony α -krotnie. W miarę ubywania substratu jego stosunek izotopowy będzie się zmieniał zgodnie z formułą

$$R = R_0 f^{\alpha-1}$$

gdzie: R_0 — początkowy stosunek izotopowy, f — pozostały ułamek ilości substratu (pozostała frakcja) = pozostała ilość/iłość początkowa.

Rycina 2 jest ilustracją zastosowania wzoru destylacyjnego Rayleigha do objaśnienia wyodróżnienia izotopowego tlenu w cyklu hydrologicznym. Woda w oceanie ($\delta^{18}\text{O} = 0$) paruje nasycając powietrze parą o $\delta^{18}\text{O} = -13\text{‰}$. Podczas ruchu mas powietrza w głąb kontynentu następuje skroplenie części pary i wydzielenie się tej części wody w postaci deszczu o $\delta^{18}\text{O} = -3\text{‰}$. Pozostała po deszczu para wzbogaciła się w izotop lekki ($\delta^{18}\text{O} = -15\text{‰}$), zatem kolejny opad deszczu będzie również wzbogacony w izotop lekki ($\delta^{18}\text{O} = -5\text{‰}$).

Wyróżnienie izotopów siarki

Początkowo skład izotopowy siarki w skorupie ziemskiej był identyczny ze składem izotopowym siarki meteorytowej (troilit meteorytowy, FeS , charakteryzuje się stosunkiem izotopowym $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,22$). Zauważalne wy-

Tab. 1. Wzorce międzynarodowe składu izotopowego niektórych pierwiastków

| Wzorec | Stosunek izotopowy lub $\delta\text{‰}$ |
|---|--|
| SMOW, woda | H/D = 6422,6 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O} = 498,70$ $^{16}\text{O}/^{17}\text{O} = 2632$ |
| SLAP, woda | $\delta\text{D} = -428,0$ wzgl. SMOW $\delta^{18}\text{O} = -55,50$ wzgl. SMOW |
| PDB, kalcyt | $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} = 88,99$ |
| NBS-19, kalcyt | $\delta^{13}\text{C} = 1,95$ wzgl. PDB $\delta^{18}\text{O} = -2,20$ wzgl. PDB |
| NBS-22, ropa naft. | $\delta^{13}\text{C} = -29,81$ wzgl. PDB $\delta\text{D} = -119,2$ wzgl. SMOW |
| CDT, troilit | $\delta^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,220$ |
| IAEA-S1, Ag_2S | $\delta^{34}\text{S} = -0,30$ wzgl. CDT |
| SO_4^{-2} Ocean, BaSO_4 | $\delta^{34}\text{S} = 20,3$ wzgl. CDT $\delta^{18}\text{O} = 9,91$ wzgl. SMOW |
| N_2 atmosferyczny | $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 272,97$ |

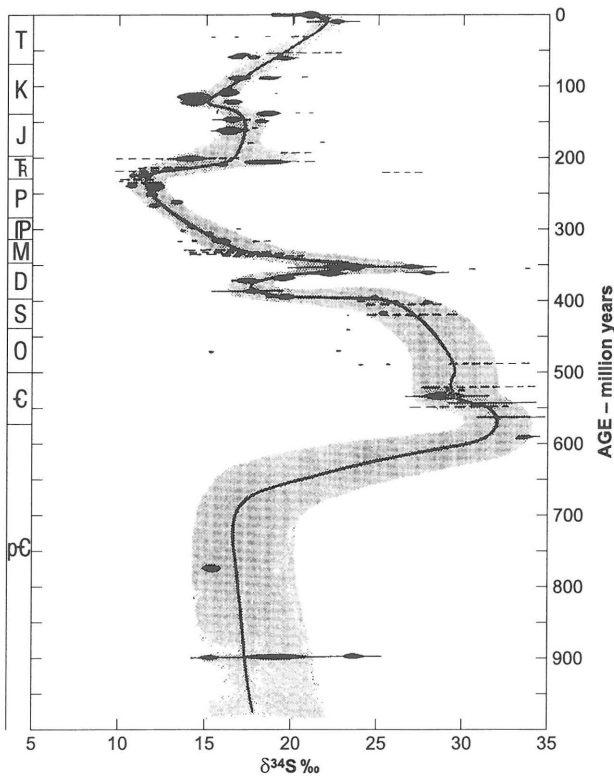
różnienie składu izotopowego siarki nastąpiło w wyniku pojawienia się bakterii redukujących siarczany do siarkowodoru. Spowodowało to znaczne rozdzielenie izotopowe między siarczanami a wytworzonymi (w reakcji H_2S z metalami) siarczkami. Typowo H_2S z redukcji siarczanów jest o 20 do 40‰ izotopowo lżejszy. Biorąc pod uwagę proces destylacji Rayleigha pozostałe w roztworze siarczany mogą stopniowo wzbogacać się w coraz cięższy izotop (przy chwilowym stałym współczynniku α , równym np. 1,040). Destylacja Rayleigha prowadzi często do znacznej heterogeniczności izotopowej siarczków, powstałych w skałach osadowych przy ograniczonym źródle siarki siarczanowej a także do silnego wzbogacenia barytów wytrąconych z pozostałego w roztworze siarczanu. Silnie wzbogacone w ciężką siarkę baryty i celestyny spotyka się w złożach siarki rodziejnej Przedkarpacia (Hałas & Kurpiewski, 1982).

Współczesny siarczan wód oceanicznych charakteryzuje się wysoką jednorodnością. Jego stosunek izotopowy $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ jest o 20‰ większy niż w siarce meteorytowej, tj. $\delta^{34}\text{S} = +20\text{‰}$. Krystalizacja minerałów siarczanowych z roztworu powoduje wzbogacenie powstałych siarczanów o $1,65 \pm 0,12\text{‰}$ w izotop ciężki. Zatem śledząc skład izotopowy siarczanów różnego wieku możemy prześledzić trendy $\delta^{34}\text{S}$ siarczanu oceanicznego.

Badania $\delta^{34}\text{S}$ siarczanów ewaporatów przeprowadzone przez Holsera i Kaplana (1966), Claypola i in. (1980) oraz Czerwińskiego (1976) wykazały istnienie znacznych wahań składu izotopowego siarki w siarcanie oceanicznym. Naj-

Tab. 2. Temperaturowe zależności współczynników frakcjonowania tlenu minerał-woda skompilowane przez Bowena (1988). A i B są wartościami współczynników równania $1000\ln = \delta_{\text{minerał}} - \delta_{\text{woda}} = A(10^6/T^2) + B$, gdzie T — temperatura bezwzględna

| Minerał | A | B | Zakres temp. (°C) |
|--------------------|-------|-------|-------------------|
| CaCO_3 | 2,78 | -2,89 | 0-500 |
| Dolomit | 3,20 | -1,50 | 300-510 |
| Anhydryt | 3,88 | -2,90 | 100-575 |
| SO_4^{2-} | 3,25 | -5,10 | 70-350 |
| SO_4^{2-} | 2,88 | -3,60 | 110-200 |
| BaSO_4 | 3,0 | -6,79 | 180-350 |
| Kwarc | 3,38 | -2,90 | 200-500 |
| Kwarc | 2,51 | -1,46 | 500-700 |
| Kwarc | 4,10 | -3,70 | 500-800 |
| Kwarc | 3,55 | -2,57 | 195-573 |
| Kwarc | 3,23 | -2,94 | 573-1000 |
| Skaleń | 2,91 | -3,41 | 350-800 |
| Skaleń | 3,13 | -3,70 | 500-800 |
| Muskowit | 2,38 | -3,89 | 400-650 |
| Muskowit | 1,90 | -3,10 | 500-800 |
| Rutyl | 4,10 | 1,46 | 575-775 |
| Magnetyt | -1,47 | -3,70 | 500-800 |



niższą wartość $\delta^{34}\text{S} = 10\text{‰}$ mają ewaporaty permskie, najwyższą (ok. 30‰) zaś — ewaporaty kambryjskie. Na ryc. 3 przedstawiono wahania wiekowe $\delta^{34}\text{S}$ siarczanów ewaporatów. Jak widać na wykresie, również siarczany ewaporatów trzeciorzędu mają $\delta^{34}\text{S}$ podobną jak współczesne ewaporaty. Natomiast siarczany permskie znacznie różnią się wartością $\delta^{34}\text{S}$. Obydwa rodzaje siarczanów występują na obszarze Polski, dlatego są ciągle przedmiotem badań izotopowych. Ostatnio Hałas i in. (1996) wykryli anomalie w profilu izotopowym ewaporatów Poniądzia. Badania są prowadzone nadal, aby stwierdzić, jak duży zasięg przestrzenny ma ta anomalia i aby wyjaśnić jej przyczynę.

Skład izotopowy siarki można również wykorzystać do badania pochodzenia gipsu w zaprawach gipsowych starych budowli. Próbkę zaprawy gipsowej pobrana przez J. Skoczylasa z budowli z czasów Mieszka I na Ostrowie Lednickim k. Poznania wykazuje wartość $\delta^{34}\text{S} = 9,92\text{‰}$. Możemy więc wnioskować o permskim pochodzeniu ewaporatu, z którego gips był wypalany (podczas wypalania gipsu nie zachodzi zmiana $\delta^{34}\text{S}$). Ewaporaty permskie występują na

Ryc. 3. Wahania $\delta^{34}\text{S}$ siarczanów ewaporatów w fanerozoiku (wg Claypoola i in., 1980)

ogół dość głęboko, ale w niektórych miejscach (wysady solne) mogły być dostępne dla ówczesnych budowniczych.

Wyróżnienie izotopów tlenu

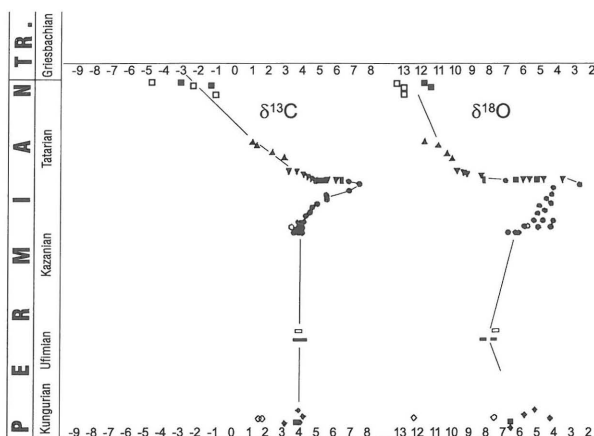
W przyrodzie największą rolę odgrywają dwa zbiorniki tlenu: woda oceaniczna i tlen zawarty w skałach. Skład izotopowy wody oceanicznej jest dość jednorodny i w wielu przypadkach możemy zakładać $\delta^{18}\text{O} \approx 0\text{‰}$ wzgl. SMOW (dotyczy to również wody oceanicznej w starszych okresach geologicznych). Skład izotopowy wód opadowych bardzo zależy od szerokości geograficznej i oddalenia od wybrzeża, np. średnia wartość $\delta^{18}\text{O}$ dla obszaru Polski wynosi $-10,5\text{‰}$, dla Antarktydy zaś sięga -55‰ , (por. np. Różanski i in., 1993). Z tego powodu woda oceaniczna w obszarach przybiegunowych zawiera podwyższoną zawartość izotopów lekkich (tlenu oraz wodoru). Do wymiany izotopowej tlenu dochodzi między minerałami a wodą (pochodzenia meteorycznego, lub też morskiego w przypadku wybrzeży) zwykle w podwyższonych temperaturach, tj. w głębi ziemi, bądź w obszarach czynnego lub niedawno wygasłego magmatyzmu.

Tematyka wyróżnienia izotopowego tlenu w minerałach ze względu na różnice metodyczne w analizie izotopowej dzieli się na badania: węglanów, siarczanów i minerałów skałotwórczych wysokotemperaturowych, minerałów ilastych i innych minerałów niskotemperaturowych. W Polsce są zaawansowane, jak dotąd, badania węglanów oraz siarczanów. W pracowni lubelskiej jest budowana aparatura do badania tlenu w minerałach krzemianowych i tlenkach.

Badania tlenu dostarczają interesujących informacji nt. warunków tworzenia się minerałów, takich jak: temperatura krystalizacji (rekrystalizacji minerałów), źródło roztworów, w których przebiegały procesy. Interesujące przykłady zastosowań analizy izotopowej tlenu, węgla i wodoru w badaniach procesów diagenety może znaleźć czytelnik np. w artykule Maliszewskiej (1996) oraz w monografii Kysera (1987).

Zachowanie pierwotnego składu izotopowego w minerałach skał osadowych

Skład izotopowy minerałów powstałych w basenach sedymentacyjnych jest często wykorzystywany jako zapis warunków panujących w basenie. Powstaje pytanie, w jakim stopniu minerały zachowują swój początkowy skład izoto-



Ryc. 4. Przykład zapisu stosunków izotopowych węgla i tlenu w skamieniałościach węglanowych (wg Gruszczynskiego i in., 1989)

powy. Zagadnienie to zostało wyczerpująco przedyskutowane przez O'Neila (1987).

Siarka w siarczanach ewaporatów bardzo dobrze zachowuje swój pierwotny skład izotopowy. Jednakże węglany i szereg innych minerałów łatwo ulegają procesom rekrystalizacji w warunkach niskotemperaturowych, co prowadzi do zauważalnych zmian ich składu izotopowego. Zmusza to badaczy odtwarzających warunki sedimentacji do starannej selekcji materiału badawczego. Z reguły łatwiej mogą zostać wykryte duże zmiany globalne na granicy okresów geologicznych takich jak perm/trias, kreda/trzeciorząd itp. Przykład takiego zapisu $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w węglanach z granicy perm/trias widzimy na ryc. 4. Zapis ten dotyczy próbek pobranych na Spitsbergenie, jednakże podobne wahania, aczkolwiek o mniejszej amplitudzie, zostały stwierdzone w próbkach skamieniałości węglanowych w Alpach i na obszarze Chin. Małkowski i in. (1989) zinterpretowali ten zapis jako silną zmianę w układzie ocean-atmosfera, która jest wynikiem uruchomienia się mechanizmów mieszania wód oceanicznych w oceanie rozwarstwowym z silnie zaznaczoną strefą beztlenową.

Jeśli chodzi o drobniejsze zmiany $\delta^{18}\text{O}$ węglanów będące zapisem paleotemperatur, to na ogół skamieniałości starsze niż trzeciorzędowe nie nadają się do tego celu ze względu na znaczące zmiany $\delta^{18}\text{O}$ węglanów w procesach rekrystalizacji. Zachowanie oryginalnych stosunków izotopowych tlenu w minerałach poddanych procesom metamorfizmu lub lityfikacji jest możliwe, jeśli metamorfizm przebiegał w typowych warunkach, tj. przy bardzo niskim stosunku masy wody do masy skały (O'Neil, 1987).

Literatura

- BOWEN R. 1988 — Isotopes in the Earth Sciences, Elsevier.
 CLAUER N. & CHAUDHURI S. 1992 — Isotopic Signatures and Sedimentary Records, Springer.
 CLAYPOOL G.E., HOLSER W. T., KAPLAN I.R., SAKAI H. & CZERMIŃSKI J. 1976 — Kwart. Geol., 20: 461–471.
 FAURE G. 1977 — Principles of Isotope Geology, 2nd ed., Wiley.
 GRUSZCZYŃSKI M., HAŁAS S., HOFFMAN A. & MAŁKOWSKI K. 1989 — Nature, 337: 64–68.
 HAŁAS S. & KURPIEWSKI A. 1982 — Prz. Geol., 30: 69–73.
 HAŁAS S., JASIONOWSKI M. & PERYT T. M. 1996 — Prz. Geol., 44: 1054–1056.
 HOEFS J. 1996 — Stable Isotope Geochemistry, 4th ed., Springer.
 HOLSER W. T. & KAPLAN I. R. — Chem. Geol., 1: 93–135.
 HORITA J. & WESOŁOWSKI D.J. 1994 — Geochim. Cosmochim. Acta, 58: 3425–3437.
 KYSER T. K. (ed.) 1987 — Short Course in Stable Isotope Geochemistry of Low Temperature Fluids, Min. Ass. Canada.
 MALISZEWSKA A. 1996 — Prz. Geol., 44: 586–595.
 MAŁKOWSKI K., GRUSZCZYŃSKI M., HOFFMAN A. & HAŁAS S. 1989 — Historical Biology, 2: 289–309.
 O'NEIL J. R. 1987 — Preservation of H, C and O Isotopic Ratios in the Low Temperature Environment, Min. Ass. Canada: 85–128.
 RÓŻANSKI K., ARAGUS-ARAGUS L. & GONFIANTINI R. 1993 — [In:] Climate Change in Continental Isotopic Records, Am. Geophys. Union, Geophys. Monograph, 78.
 ŻAK I. 1980 — Chem. Geol. 28: 199–260.
 ŻUK W. (red.) 1980 — Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów, PWN.

UWAGA! ZASADY PRENUMERATY:

Prenumeratę krajową przyjmują jednostki kolportażowe „RUCH”, właściwe dla miejsca zamieszkania lub siedziby prenumeratora. Prenumeratę ze zleceniem wysyłki za granicę przyjmuje „RUCH” S.A., ul. Towarowa 28, 00-958 Warszawa, konto PBK, XIII Oddział Warszawa 370044-1195-139-11. Dostawa odbywa się pocztą zwykłą w ramach opłaconej prenumeraty, z wyjątkiem zlecenia dostawy pocztą lotniczą, której koszt w pełni pokrywa zamawiający. Zlecenia na prenumeratę dewizową, przyjmowane od osób zamieszkających za granicą, są realizowane od dowolnego numeru w danym roku kalendarzowym. Informacje o warunkach prenumeraty i sposobie zamawiania udziela „RUCH” S.A., tel. 620-10-39, 620-10-19, 620-12-71 wew. 2442, 2366.

Wpłaty na prenumeratę są przyjmowane **wyłącznie** na okresy kwartalne, a terminy przyjmowania wpłat — na teren kraju i za granicę — są następujące: do 20.11 — na I kwartał następnego roku, do 20.02 — na II kwartał danego roku, do 20.05 — na III kwartał, do 20.08 — na IV kwartał. C e n a prenumeraty wynosi **16,50 zł** kwartalnie, **a za granicę jest o 100% wyższa.**

Dostawa zamówionej prasy następuje:
 — przez jednostki kolportażowe „RUCH” — w sposób uzgodniony z zamawiającym.

Ponadto istnieje możliwość indywidualnej i zbiorowej prenumeraty *Przeglądu Geologicznego* — bezpośrednio w Państwowym Instytucie Geologicznym.

Prenumeratę można zamawiać, wnosząc opłatę z góry, przy czym przez cały czas prenumeraty będzie obowiązywała cena z dnia jej rozpoczęcia. Zgłoszenia na prenumeratę przyjmuje w Państwowym Instytucie Geologicznym Sekcja Dystrybucji i Publikacji, gmach A, pokój 3 (parter), tel. 49-53-51 wew. 403 lub 229. Prenumeratę można też zgłaszać listownie na adres:

Państwowy Instytut Geologiczny, Sekcja Dystrybucji, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa.

Podstawą przyjęcia prenumeraty będzie nadesłanie na nasz adres zamówienia oraz kopii dowodu wpłaty, dokonanej na konto Państwowego Instytutu Geologicznego w PBK III O/W-wa nr 370015-3724.