

ZASTOSOWANIE STABILNYCH IZOTOPÓW WĘGLA, TLENU, SIARKI I STRONTU W SEDYMENTOLOGII OSADÓW WĘGLANOWYCH. ZARYS PROBLEMATYKI

UKD 552.54.08: 546.21/.22.02

Początki zastosowania stabilnych izotopów w sedymentologii osadów węglanowych należy wiązać z ideą termometru tlenowego, rozwiniętą przez grupę badaczy z uniwersytetu w Chicago pod kierunkiem H.C. Urey'a w 1951 r. (18, 19). W minionym okresie dokonano ogromnego postępu zarówno w zakresie technik pomiaru, jak również metodyki badań i interpretacji uzyskiwanych wyników. Obecnie na świecie dokonuje się oznaczeń stabilnych izotopów wodoru, węgla, tlenu, siarki, strontu oraz – od kilkunastu lat – również neodymu – $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (m.in. 5, 36). W Polsce czołowym laboratorium zajmującym się analizą stabilnych izotopów wodoru, węgla, tlenu i siarki w minerałach i skałach jest Pracownia Spektrometrii Mas w Instytucie Fizyki UMCS w Lublinie.

W niniejszym artykule omówiono jedynie problematykę dotyczącą stabilnych izotopów węgla, tlenu i strontu, czyli izotopów odgrywających podstawową rolę w geochemii węglanów. W przypadku stabilnych izotopów siarki

ograniczono się tylko do ich roli w aspekcie procesów sedymentacyjnych a nie złożowych.

METODYKA BADAŃ

Podstawowym warunkiem decydującym o przydatności wyników oznaczeń izotopowych w rozwiązywaniu różnych problemów geologicznych jest ich ściśle powiązanie z genezą badanej skały lub minerału. Nabiera to szczególnego znaczenia już podczas opróbowania, zwłaszcza gdy skała (minerał) jest tworem poligenicznym, tzn. zawierającym obok elementów pierwotnych również wiele elementów wtórnych, często o zbliżonym składzie mineralnym. Przykładem takich skał są: wapienie dolomityczne, złożone z kalcytu pierwotnego (mikrytu) i wtórnego dolomitu, wapienie częściowo krystaliczne, zawierające w swoim składzie mikryt i neosparyt, czyli kalcyt pierwotny i odpowiednio wtórny itp. Analiza izotopowa całej skały bez

względnienia zróżnicowania jej składu mineralnego i (lub) strukturalnego niekiedy prowadzi do uzyskania wyników „średnich”, nieprzydatnych do prawidłowej interpretacji geologicznej. Opróbowanie skały do badań izotopowych powinno być poprzedzone analizą mikroskopową.

Separację poszczególnych elementów mineralnych i (lub) strukturalnych należy przeprowadzić ręcznie (igły preparatorskie) lub mechanicznie (wiertarka elektryczna), w miarę możliwości pod mikroskopem stereoskopowym. Przy rozdzielaniu kalcytu od dolomitu, ferrokalcytu od kalcytu, kalcytu od aragonitu lub kalcytu niskomagnezowego od wysokomagnezowego można korzystać z odpowiednich barwników działających selektywnie na wymienione minerały (46). Niekiedy zaleca się stosowanie rozpuszczalników, np. 0,5 N kwasu octowego do usunięcia rozproszonych domieszek kalcytu w dolomicie (1).

Pomiary stabilnych izotopów węgla, tlenu i siarki wykonuje się przy użyciu spektrometru mas na próbkach gazowych CO₂ i SO₂, spreparowanych z oryginalnych próbek geologicznych.

Próbkę wytypowaną do oznaczeń węgla i tlenu rozkłada się w aparacie próżniowym w temperaturze 25°C przy użyciu 100% kwasu ortofosforowego w ciągu 72 godzin. Wydzielony CO₂ oczyszcza się według procedury Mc Crea (43), a następnie oznacza się w nim ¹⁸O/¹⁶O i ¹³C/¹²C.

Oznaczenia izotopowe siarki wykonuje się na SO₂ wydzielonym przez wyrażanie próbki siarczku z utleniaczem w postaci Cu₂O w temp. 800–950°C. Na uwagę zasługuje metoda ekstrakcji SO₂ z naturalnych siarczanów (BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄) do analizy izotopowej siarki, opracowana przez S. Hałasa i W.P. Wołłowicza (24). Siarczan reaguje z NaPO₃ w próżni już w temp. 850°C. Otrzymany SO₃ jest następnie redukowany do SO₂ na miedzi ogrzanej do temp. 750°C.

W przypadku analizy izotopowej strontu badaną próbkę rozpuszcza się w 0,2 N (1) lub 0,5 N (59) roztworze HCl. Stront wydziela się na drodze wymiany jonowej w kolumnie chromatograficznej. Analizę izotopową przeprowadza się na spektrometrze z termoemisyjnym źródłem jonów, w którym próbka jest nanoszona w postaci łatwo dysocjującej soli, np. Sr(NO₃)₂.

Oznaczenia stabilnych izotopów węgla i tlenu we współwystępujących ze sobą węglanach, czerstach i fosforanach przeprowadza się według metody zaproponowanej przez A. Vengosha et al. (63), przedstawionej schematycznie na ryc. 1.

Wyniki pomiarów podaje się najczęściej w postaci wartości delta, zdefiniowanych jako względne odchylenie stosunku izotopowego próbki od wzorca:

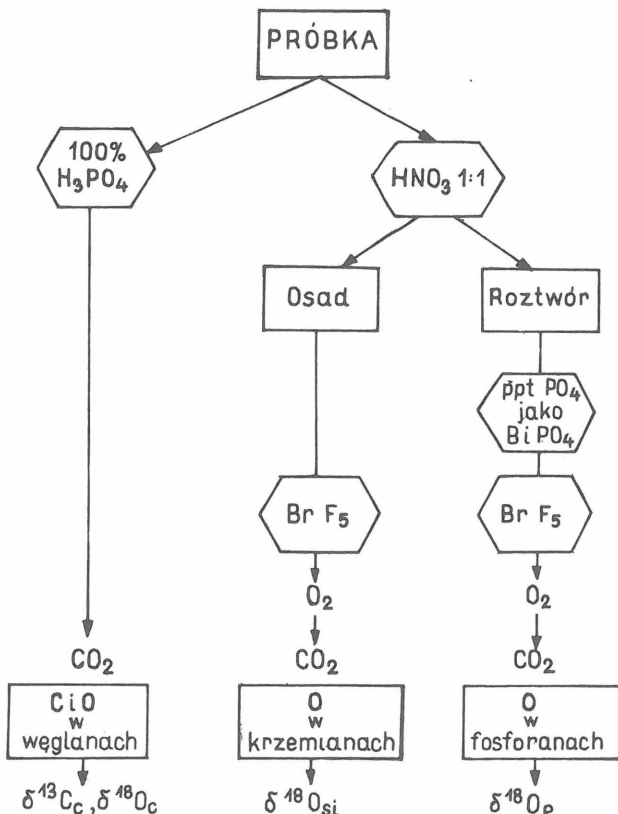
$$\delta_{(‰ \text{ lub ppt})} = \frac{R_{\text{próbki}} - R_{\text{wzorca}}}{R_{\text{wzorca}}} \times 1000,$$

gdzie w omawianych przypadkach: $R = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$, ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ lub ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$.

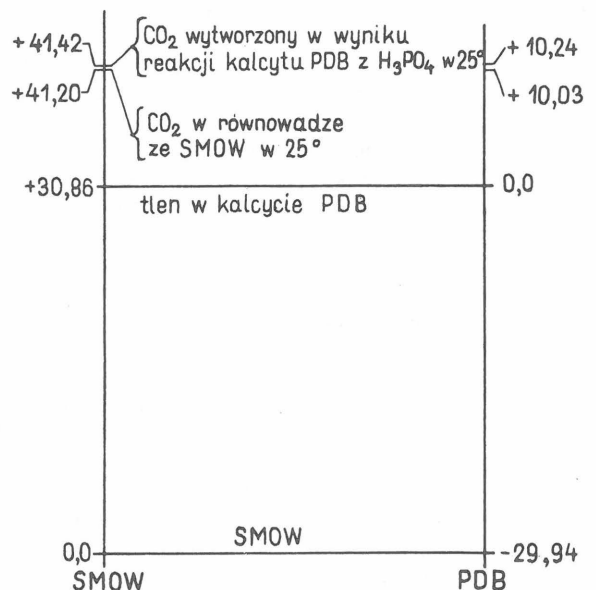
Ponieważ cięższe stabilne izotopy ¹⁸O, ¹³C i ³⁴S zdecydowanie ustępują ilościowo swoim lżejszym odpowiednikom, tj. ¹⁶O, ¹²C i ³²S, to wartość delta oznacza stopień wzbogacenia lub zubożenia badanej próbki w cięższy izotop w porównaniu ze wzorcem.

Wzorcem w oznaczeniach stabilnych izotopów tlenu w wodach, siarczanach, fosforanach, minerałach grupy krzemionki i w towarzyszących im węglanach jest średnia woda oceaniczna V-SMOW, rozprowadzana przez International Atomic Energy Agency w Wiedniu i National Bureau of Standards w Waszyngtonie, której stosunki stabilnych izotopów wodoru (D/H) i tlenu (¹⁸O/¹⁶O) odpowiadają średnim wartościom tych stosunków dla wód oceanicznych.

Z węglanów (aragonitu, kalcytu, dolomitu itp.) w wyniku reakcji z kwasem ortofosforowym tylko 2/3 tlenu z węglanu przechodzi do CO₂, co wywołuje wzbogacenie tego ostatniego w cięższy izotop tlenu o ok. 10% w porównaniu z tlenem węglanu. Wzorcem w oznaczaniu stabilnych izotopów węgla i tlenu w wymienionych węglanach jest PDB, czyli rostrum kredowego belemnita z Peed Formation z południowej Karoliny. Ponieważ powyższy wzorec uległ już wyczerpaniu, stosuje się inne wzorce



Ryc. 1. Tok przygotowania próbki do znaczeń izotopowych w węglanach, krzemianach i fosforanach (wg 63)



Ryc. 2. Zależność między skalami PDB i SMOW (wg 37)

wykalibrowane w stosunku do PDB. Zależność między skalami PDB i SMOW przedstawiono w formie graficznej na ryc. 2.

Współczynnik frakcjonowania izotopów tlenu w CO₂ wydzielonym za pomocą kwasu ortofosforowego z dolomitu (zdefiniowany jako stosunek $\frac{R_{CO_2}}{R_{dol}} = \frac{1000 + \delta C^{18}O_2}{1000 + \delta^{18}O}$) wyno-

si 1,01109 (54) lub 1,01169 (37), z dużym prawdopodobieństwem fluktuacji. Zdaniem L.S. Landa (37), z powodu istniejących w tym względzie rozbieżności, wskazane jest podawanie nie skorygowanych wartości $\delta^{18}O$ dla dolomitu. Dla kalcytu wartość tego współczynnika frakcjonowania jest nieco mniejsza i wynosi 1,01090.

Stosunki izotopowe siarki w siarczkuach i siarczanach podaje się względem wzorca CDT, czyli troilitu meteorytu z Cañon Diablo. Wyniki oznaczeń izotopowych strontu wyraża się stosunkiem ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Jako wzorca używa się NBS 987 (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0,71023 ± 4). Wyniki korygowane są do ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0,71031 zgodnie z propozycją D.J. De Paolo i B.L. Ingrama (14).

ZARYS GEOCHEMII STABILNYCH IZOTOPÓW WĘGLA, TLENU, SIARKI I STRONTU

Węgiel

Głównym źródłem węgla w skałach osadowych są węglany oraz substancja organiczna; ta ostatnia występuje w formie zwitrynizowanych fragmentów roślin oraz rozproszonego pigmentu „pierwotnego”, w towarzystwie minerałów ilastych oraz uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza i (lub) manganu.

W przypadku węglanów podstawową rolę odgrywa efekt wymiany chemicznej w systemie CO₂ atmosferyczny – rozpuszczony HCO₃⁻, prowadzący do wzbogacenia tego ostatniego w cięższy izotop węgla. Efekt kinetyczny w trakcie fotosyntezy wywołuje wzbogacenie zsyntetyzowanego materiału w lżejszy izotop węgla.

Wartość $\delta^{13}C$ węglanów pochodzących ze współczesnych morskich osadów platformowych wynosi od +4 do -2‰ (26, 37), natomiast z analogicznych osadów paleozoicznych odpowiednio od +2 do -2‰ (30, 44, 62). Wymienione wartości wiążą się ze stopniem utlenienia (lub fermentacji) substancji organicznej pogrzebanej lub pochodzenia lądowego oraz od zawartości węglowodorów.

Przesunięcia w stronę bardziej dodatnich wartości $\delta^{13}C$ w osadach węglanowych mogą być wywołane wzrostem fotosyntezy lub tempa akumulacji węgla organicznego w stosunku do węgla węglanowego. Proces taki może zachodzić w zbiornikach izolowanych od oceanu światowego (13). M. Schidlowski et al. (52) zanotowali niezwykle wzbogacenie w cięższy izotop węgla (do +13,4‰) dolomitów środkowego prekambru w Zambii, powstałych w obrębie wąskiego intrakratonicznego basenu ryftowego. Podobne wysokie wzbogacenie w cięższy izotop węgla (do +16,5‰), będące wynikiem braku równowagi izotopowej między ulatniającym się a rozpuszczonym CO₂, notuje się w parujących solankach Morza Martwego (57). Osady węglanowe morskie nieorganiczne ujawniają z reguły bardziej dodatnie wartości $\delta^{13}C$ w porównaniu z ich odpowiednikami biogenicznymi.

Bardziej ujemne wartości $\delta^{13}C$ osadów węglanowych mogą być związane głównie z następującymi procesami:

a) hydrotermalnym dopływem lżejszego izotopowo CO₂ powstałego w wyniku utlenienia węgla organicznego w obrębie źródła zasilania (25, 51),

b) hydrotermalnym dopływem np. CH₄, po którym

następuje utlenienie do CO₂ (bakteryjna redukcja siarczków w obecności CH₄ – 4, 11, 39),

c) bakteryjnym utlenieniem substancji organicznej w trakcie wczesnej diagenety (29).

Głębokomorskie osady węglanowe ujawniają wartości $\delta^{13}C$ od +20 do -60‰ (26). W omawianym przypadku wzbogacenie w cięższy izotop węgla występuje w strefach głębszych i tłumaczy się redukcją CO₂ do CH₄, w wyniku której dochodzi do selektywnego usunięcia H¹²CO₃⁻. Na etapie później diagenety wapnienie i dolomity pozbawione większych domieszek substancji organicznej ujawniają niewielką zmianę pierwotnego składu izotopowego węgla.

Skład izotopowy węgla, podobnie jak siarki, w węglanach hydrotermalnych zależy nie tylko od wartości $\delta^{13}C$ roztworu mineralizującego, lecz również od lotności tlenu, pH, temperatury, siły jonowej roztworu i całkowitej koncentracji pierwiastka węgla (48). W systemach hydrotermalnych pierwiastek węgiel może pochodzić z 3 różnych źródeł (26). Są nimi:

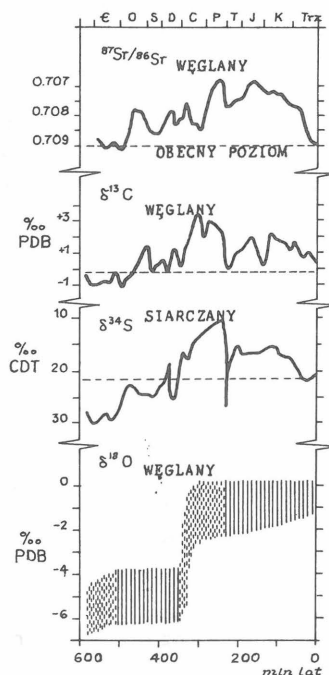
a) wapnienie morskie ($\delta^{13}C = \sim 0‰$),

b) głębsze partie skorupy ziemskiej lub górne strefy płaszczki Ziemi ($\delta^{13}C =$ od -5 do -8‰),

c) substancja organiczna obecna w skałach osadowych ($\delta^{13}C > -20‰$).

Dekarboksylacja pod wpływem procesów metamorficznych prowadzi do wzbogacenia skały węglanowej w lżejszy izotop węgla (do -20‰) (29). Kalcyty wadyczne czwartorzędowe z różnych rejonów kraju ujawniają zbliżone wartości $\delta^{13}C$: od -8,6 do -9,6‰ (44), od -7,7 do -10,1‰ (49). Wartość $\delta^{13}C$ glebowego CO₂ z obszaru kraju wynosi średnio -22‰ (informacja S. Hałasa).

Niektóre okresy geologiczne (np. cenoman/turon, perm/trias) charakteryzowały się niezwykle wzbogaceniem w cięższy izotop węgla. Kwestią otwartą pozostaje skala zasięgu tego zjawiska (*anoxic oceanic events*). Niektórzy badacze (61) postulują okresową zmianę $\delta^{13}C$ wody morskiej w dziejach Ziemi (ryc. 3).



Ryc. 3. Rozkład izotopów strontu, węgla, siarki i tlenu w różnych okresach geologicznych (wg W.T. Holsera, 1983 – zmodyfikowany przez J. Veizera, 58)

Linie pionowe – zakres średnich wartości $\delta^{18}O$, linie przerywane – przypuszczalny zakres przesunięcia izotopowego

Podstawowe znaczenie przy interpretacji wartości $\delta^{18}\text{O}$ w skałach węglanowych ma „problem delty” wody morskiej w różnych okresach geologicznych. Zdecydowana większość badaczy przyjmuje, że $\delta^{18}\text{O}$ wody morskiej w fanerozoiku pozostawała wartością względnie stałą = $\sim 0\text{‰}$ ($\pm 1\text{‰}$) (9, 21, 37, 38, 41, 50). K. Muehlenbachs i R.N. Clayton (47) oraz R.T. Gregory i H.P. Taylor Jr. (21) twierdzą, że skład izotopowy wody oceanicznej pozostaje stały ze względu na równoważenie się dwóch przeciwstawnych procesów:

- a) niskotemperaturowego wietrzenia skorupy oceanicznej (wzbogacenie wody w ^{16}O),
- b) wysokotemperaturową przemianę bazaltów w rejonach grzbietów śródoceanicznych (wzbogacenie wody w ^{18}O).

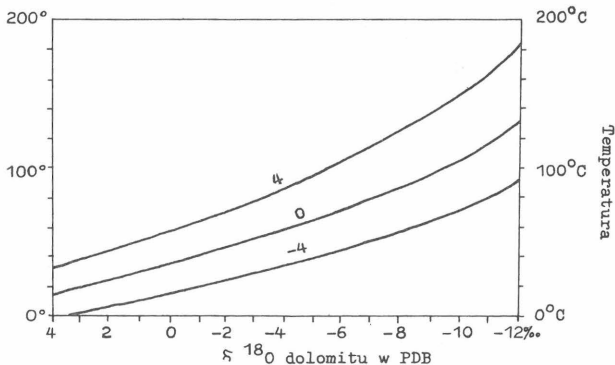
Panuje jednak alternatywny pogląd (10), że $\delta^{18}\text{O}$ wody morskiej dla wczesnego paleozoiku wynosiła -5 lub -6‰ .

Przyjmując wariant stałości składu izotopowego tlenu wody morskiej nie należy wykluczać regionalnych fluktuacji wywołanych intensyfikacją procesów parowania (wzrost $\delta^{18}\text{O}$) lub precipitacji (spadek $\delta^{18}\text{O}$) oraz czasowymi zmianami związanymi z epokami zlodowaceń (wzrost $\delta^{18}\text{O}$) i topnienia lodowców (spadek $\delta^{18}\text{O}$), a przede wszystkim ze wzrostem aktywności hydrotermalnej w obrębie grzbietów śródoceanicznych (wzrost lub spadek $\delta^{18}\text{O}$). Wartości $\delta^{18}\text{O}$ solanek podmorskich wahają się od $+1,3$ (53) do $-1,6\text{‰}$ (48).

Wartości $\delta^{18}\text{O}$ wód w niektórych zbiornikach kształtują się następująco: Laguna Bardawil (płn. wybrzeże półwyspu Synaj) = od $+7,5$ do $+2,2\text{‰}$, jezioro Kinnereth (Izrael) = $-2,1\text{‰}$, jezioro Inari (Finlandia) = $-13,3\text{‰}$, jezioro Bajkał (ZSRR) = $-15,9\text{‰}$ (32).

Deszcze monsunowe i torencjalne strefy tropikalnej ujawniają wartości $\delta^{18}\text{O}$ od -5 do -11‰ (E. Salati et al., 1979, *vide* 63 oraz 2). Analogiczne wartości dla obszaru kraju wynoszą od -5 do -25‰ , średnio $-10,5\text{‰}$ (informacja S. Hałasa).

Z dużą ostrożnością należy podchodzić do prób określania $\delta^{18}\text{O}$ kopalnej wody morskiej w inkluzjach soli (np. 31). Pierwotna faza ciekła zawarta w inkluzji może odzwierciedlać $\delta^{18}\text{O}$ wody zbiornika częściowo lub całkowicie izolowanego od oceanu światowego w rozpatrywanym okresie geologicznym. Wartość $\delta^{18}\text{O}$ węglanów pierwotnych zależy głównie od $\delta^{18}\text{O}$ wody morskiej oraz od temperatury środowiska, w której dochodzi do ich krystalizacji i tym samym do zakończenia wymiany izotopowej. Średnie wartości $\delta^{18}\text{O}$ wapieni i dolomitów morskich współczesnych wynoszą odpowiednio od $+0,5$ do $-1,5\text{‰}$ (60)



Ryc. 4. Zależność $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ dolomitu od temperatury dla różnych wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ wody morskiej (4,0 – 4). Dla wapieni i kalcytów należy stosować korektę $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ o $-3,8\text{‰}$ (wg 38)

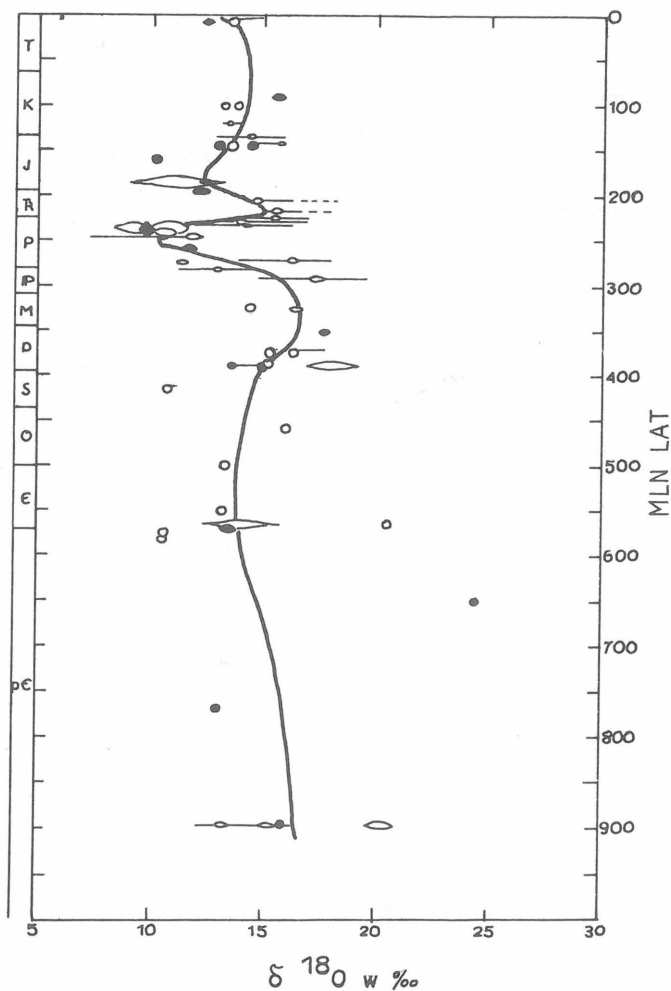
oraz od $+4,5$ do $+0,5\text{‰}$ (37, 38). Ich odpowiedniki kopalne ujawniają wartości bardziej ujemne (dla wapieni ryc. 3).

W procesach neomorfizmu przebiegających na różnych etapach diagenety wartość $\delta^{18}\text{O}$ węglanów jest uzależniona nie tylko od $\delta^{18}\text{O}$ i temperatury roztworu prowadzącego do rekrytalizacji i (lub) transformacji mineralnej (ryc. 4), lecz również częściowo od $\delta^{18}\text{O}$ minerału prekursora. Procesy tego typu (w tym dolomityzacja) wymagają dużych objętości roztworu, gdyż dyfuzja jonów w stanie stałym jest możliwa tylko na małą skalę. W przypadku współwytwarzania się kalcytu i dolomitu, drugi z wymienionych minerałów powinien być wzbogacony w ^{18}O o $3,8\text{‰}$ (38) oraz odpowiednio w ^{13}C o $2,5\text{‰}$ (56) lub 5‰ (6).

Węglany hydrotermalne i metamorficzne wykazują znaczne wzbogacenia w lżejszy izotop tlenu (do -19‰) (10).

Kalcyty wadyczne czwartorzędowe z obszaru kraju ujawniają zbliżone wartości $\delta^{18}\text{O}$: od $-6,9$ do $-9,5\text{‰}$ (44) oraz od $-8,3$ do $-11,3\text{‰}$ (49).

Wartość $\delta^{18}\text{O}$ siarczanów wody morskiej wykazywała oscylacje w różnych okresach geologicznych (ryc. 5).



Ryc. 5. Rozkład wartości $\delta^{18}\text{O}$ w siarczanach z różnych okresów geologicznych (wg 12)

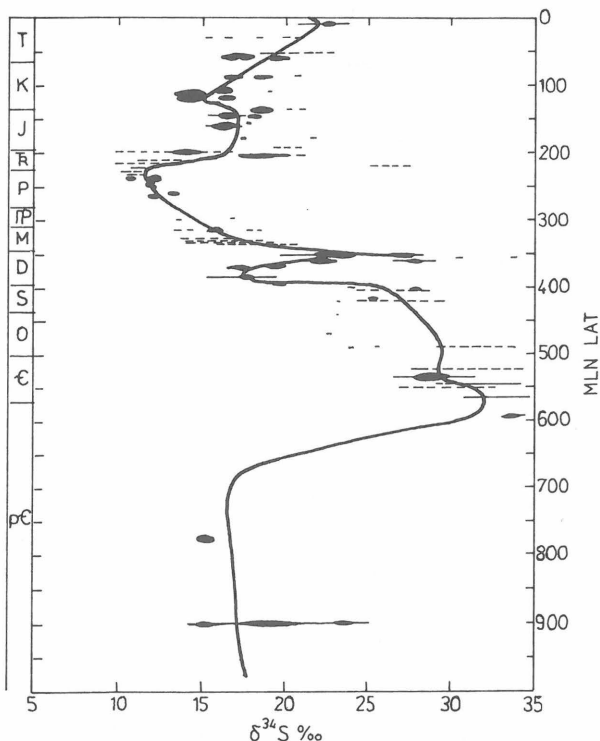
Linie poziome ciągłe (poła czarne i białe) – analizy seryjne (w ilości proporcjonalnej do długości i grubości linii), kółka – odpowiednio pojedyncze oznaczenia. M – Mississippian, IP – Pennsylvanian

Siarka

Współczesne oceany ujawniają stałą wartość $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ wynoszącą $+20,5\text{‰}$, co jest wywołane względnie szybkim mieszaniem się wód morskich pod wpływem prądów oceanicznych. Obecnie tworzące się siarczany ewaporatów wykazują wszędzie niezmiennie wzbogacenie w cięższy izotop siarki o $1,7\text{‰}$ i odpowiednio tlenu o $3,5\text{‰}$ w stosunku do rozpuszczonego siarczanu (R.M. Loyd, 1969, *vide* 22). Badania zapoczątkowane przez W.U. Aulta i J.L. Kulpa w 1959 r. (3) i podsumowane w pracy G.E. Claypoola et al. (12) udowodniły istnienie dużego zróżnicowania $\delta^{34}\text{S}$ wód oceanów w różnych okresach geologicznych (ryc. 6). Do tej pory nie przedstawiono spójnego modelu wyjaśniającego przebieg krzywej wiekowej siarki (3, 28).

W wyniku redukcji bakteryjnej siarczanów wody morskiej, na ogół w temperaturze poniżej 100°C , dochodzi do powstania siarczków. Powyższy proces przebiega w obecności węgla organicznego w obrębie granicy woda morska – osad lub solanka podmorska – „normalna” woda morska. Redukcja siarczanów wody morskiej zachodzi szczególnie szybko i na dużą skalę w okresach nasilania się działalności hydrotermalnej w obrębie grzbietów śródoceanicznych. Wyjaśnienia tego zjawiska należy upatrywać w obecności w roztworach hydrotermalnych składników odżywczych (węgla, fosforu i azotu) warunkujących rozwój bakterii (16). Siarczki powstałe w ten sposób ujawniają wartości $\delta^{34}\text{S}$ dodatnie, zbliżone do siarczanów. Wartości bardziej ujemne (do $-42,5\text{‰}$) (8) należy tłumaczyć zróżnicowanym frakcjonowaniem izotopów, wpływem źródła siarki reprezentującego pierwotne roztwory magmowe itp.

Piryty towarzyszący dolomitom dewonu Gór Świętokrzyskich ujawnia wartości $\delta^{34}\text{S}$ w zakresie od $+12,6$ do $-27,5\text{‰}$ (44, 45).



Ryc. 6. Rozkład wartości $\delta^{34}\text{S}$ w siarczanach z różnych okresów geologicznych (wg 12)

Linie poziome ciągłe – analizy seryjne (w ilości proporcjonalnej do długości i grubości linii), linie przerywane – odpowiednio pojedyncze oznaczenia. M – Mississippian, IP – Pennsylvanian

Siarka pochodząca z górnych partii płaszczka Ziemi (*mantle sulfur source*) wykazuje wartość $\delta^{34}\text{S}$ w przedziale od $+4$ do -4‰ (15).

W warunkach wietrzeniowych nie dochodzi do znacznego frakcjonowania izotopów siarki.

Stront

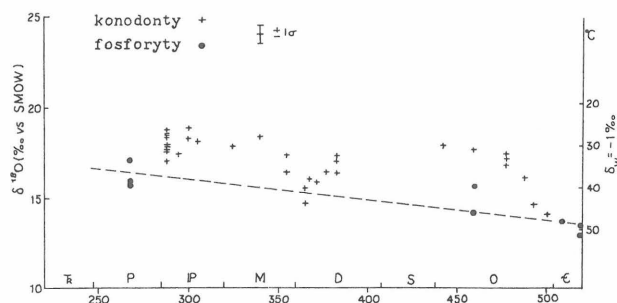
Skorupa kontynentalna wykazuje większe wzbogacenie w cięższy izotop strontu w porównaniu z płaszczem Ziemi i bazaltami oceanicznymi. Stosunek $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dla rzek wynosi 0,711 (M.A. Wadleigh et al., 1981, *vide* 59), natomiast dla płaszczka Ziemi i wymienionych bazaltów odpowiednio $\sim 0,703$ (27). Mieszanie się strontu z tych dwóch źródeł w stosunku 4:1 daje wartość dla współczesnej wody morskiej = 0,709 (58). Skład izotopowy strontu wody morskiej podlegał oscylacjom w różnych okresach geologicznych, co wiązało się ze wzrostem lub spadkiem aktywności procesów hydrotermalnych w obrębie grzbietów śródoceanicznych lub odpowiednio dopływów wód rzecznych do oceanu (ryc. 3).

PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ

Najbardziej spektakularnym przykładem zastosowania stabilnych izotopów w sedymentologii osadów węglanowych jest idea termometru tlenowego, podsumowana przez C. Emilianiego (17). Skamieniałości lub elementy strukturalne skały wytypowane do pomiaru $\delta^{18}\text{O}$ muszą odzwierciedlać pierwotne warunki panujące w zbiorniku, nie zatarte przez wtórne procesy w czasie diagenety. Dla dokładnego prześledzenia fluktuacji paleotemperatur w czasie, wykorzystuje się skamieniałości przewodnie, umożliwiające precyzyjne datowanie rejestrowanego wydarzenia. Powyższe warunki najlepiej spełniają otwornice, brachiopody i konodonty.

Pierwsze pomiary paleotemperatur przeprowadzono na otwornicach (17). Obecnie są wykonywane oznaczenia $\delta^{18}\text{O}$ na otwornicach z osadów datowanych do 100 mln lat (S.N. Savin, 1977, *vide* 42). Wyniki badań izotopowych otwornic karbońskich (9) i permskich (50) są mniej wiarygodne.

Szczególnie obiecujące są oznaczenia $\delta^{18}\text{O}$ apatytu w konodontach, co umożliwia określenie paleotemperatur oceanu światowego w paleozoiku (32, 33, 36, 40, 42, 55). Badania elementów fosforanowych współczesnych ryb wykazały, że równowaga izotopowa między fosforanami biogenicznymi i wodą ustala się w ciągu kilku minut dzięki obecności katalizatora enzymatycznego. Wymiana izotopowa nie przebiega natomiast po śmierci organizmu nawet



Ryc. 7. Rozkład wartości $\delta^{18}\text{O}$ w apatytach konodontów i fosforytach z osadów paleozoiku Ameryki Północnej (wg 42)

M – Mississippian, IP – Pennsylvanian

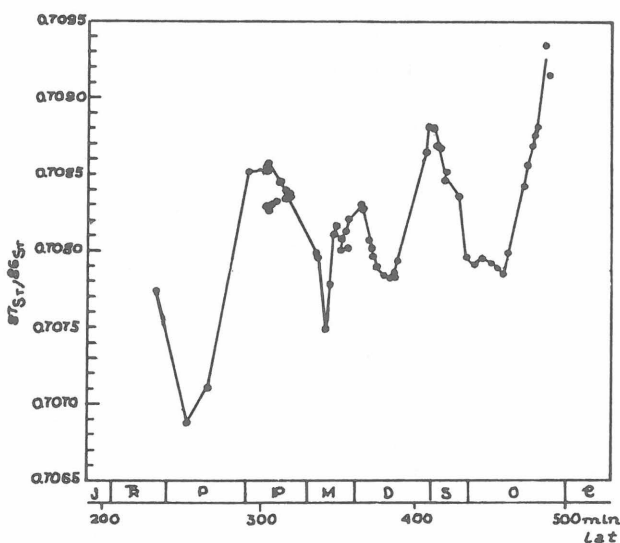
w zakresie temperatur ok. 300–400°C (55). Na uwagę zasługuje fakt, że organizm nie rejestruje składu izotopowego pożywienia, lecz tylko skład izotopowy wód zbiornika, w obrębie których się rozwija. Oznaczenia izotopowe w fosforanach konodontów z Ameryki Północnej (42) wykazały ogólną tendencję wzrostu $\delta^{18}\text{O}$ od ordowiku (17‰) do karbonu górnego (19‰), z minimum (15‰) w dewonie górnym. Dwie ekstremalne wartości (15–19‰) odpowiadają odpowiednio temperaturom od +40 do +30°C (ryc. 7).

Oznaczenia stabilnych izotopów tlenu w brachiopodach od ordowiku do permu, pochodzących z różnych części świata ujawniły nie wyjaśniony dotychczas bimodalny rozkład wartości $\delta^{18}\text{O} \geq -4‰$ dla ordowiku, syluru i dewonu oraz około $-1‰$ dla permu (ryc. 3). Wartości z permu zbliżone są do współczesnych. Przypuszcza się, że począwszy od permu zaszła dramatyczna zmiana warunków fizykochemicznych oceanu światowego (60).

Interesująco przedstawia się wykorzystanie wyników oznaczeń stabilnych izotopów węgla w karbońskich i permskich utworach węglanowych północnej i zachodniej Kanady dla określenia warunków panujących w różnych basenach sedimentacyjnych oraz kierunku przepływu prądów oceanicznych (7). Spadek dodatnich wartości $\delta^{13}\text{C}$ od basenu Sverdrup w kanadyjskiej Arktyce (+5 do +7‰) do Kolumbii Brytyjskiej (+1 do +3‰) tłumaczy się mieszaniami się wód Basenu Sverdrup, charakteryzującego się stagnacją oraz stratyfikacją gęstościową i termiczną, z wodami Paleopacyfiku.

Innym przykładem zastosowań omawianych izotopów są wartości Z obliczone ze wzoru Keitha i Webera (30), $Z = 2,048 \cdot (\delta^{13}\text{C} + 50) + 0,498 \cdot (\delta^{18}\text{O} + 50)$ stanowiące kryterium odróżniające wapienie morskie ($Z > 120$) od słodkowodnych ($Z < 120$) (23).

Szczególną rolę odgrywają stabilne izotopy węgla i tlenu w badaniach nad genezą dolomitów (1, 20, 37, 38). Zdaniem L.S. Landa (38) obecność wartości $\delta^{18}\text{O} = -4‰$ i bardziej ujemnych świadczy, że dolomity nie mogły się tworzyć w warunkach powierzchniowych. Model depozycyjno-hydrotermalny, omówiony na przykładzie dolomitów dewonu Gór Świętokrzyskich (44), tłumaczy znaczny rozrzut $\delta^{18}\text{O}$ zróżnicowaną temperaturą roztworów dolomityzujących, partiami oziębianych przez porową wodę morską. W omawianym przykładzie wymienione wartości wahają



Ryc. 8. Skład izotopowy strontu paleozoiku (wg 34)

M – Mississippian, IP – Pennsylvanian

się w granicach od -1 do $-11‰$ (44, 45). Wartości $\delta^{13}\text{C}$ dolomitów dewonu Gór Świętokrzyskich, mieszczące się w przedziale $+2$ do $-6‰$, stanowią między innymi wskaźnik źródła roztworu dolomityzującego, tzn. stopnia hybridyzacji wyprowadzonej powtórnie w obieg wody morskiej (*recycled hybridized seawater* – propozycja w 45) przez pierwotne roztwory magmowe (*primary magmatic waters* – 26).

Na szczególną uwagę zasługują oznaczenia stabilnych izotopów strontu w konodontach (34, 35). Krzywa rozkładu $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ w paleozoiku ujawnia 4 minima (ryc. 8), co wiąże się ze zmianą pochodzenia materiału dostarczanego do basenów oceanicznych.

Przytoczone przykłady nie wyczerpują listy potencjalnych możliwości zastosowań stabilnych izotopów węgla, tlenu, siarki i strontu w interpretacji wielu procesów geologicznych. Oznaczenia izotopowe prowadzą do przewrotu w badaniach sedimentologicznych osadów węglanowych a ich znaczenie w tym względzie można porównać z implikacjami, jakie wywarła teoria tektoniki płyt na rozwój nauk geologicznych.

*

Autor składa serdeczne podziękowanie doc. dr S. Hałasowi z Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie za przeczytanie maszynopisu i cenne uwagi. Autor dziękuje również J.L. Banner (California Institute of Technology, Pasadena), Y. Kolodnemu (The Hebrew University of Jerusalem), J. Kovachowi (Muskingum College, New Concord), L.S. Landowi (The University of Texas, Austin) i J. Veizarowi (The University of Ottawa) za życzliwą pomoc w skompletowaniu literatury z zakresu badań izotopowych i cenne wskazówki.

LITERATURA

- Aharon P., Socki R.A., Lui Chan – Jour. Geol., 1987 vol. 95 s. 187–203.
- Aharon P., Veeh H.H. – Nature, 1984 vol. 308 s. 614–617.
- Ault W.U., Kulp J.L. – Geochim. Cosmochim. Acta, 1959 vol. 16 s. 201–235.
- Baker P.A., Kastner M. – Science, 1981 vol. 213 s. 214–216.
- Banner J.L., Hanson G.N., Meyers W.J. – Jour. Sed. Petrol., 1988 vol. 58 nr 3 s. 415–432.
- Barnes I., O'Neil J.R. – Geochim. Cosmochim. Acta, 1971 vol. 35 s. 699–718.
- Beauchamp B., Oldershaw A.E., Krouse H.R. – Chem. Geol., 1987 nr 65 s. 391–413.
- Boyce A.J., Coleman M.L., Russell M.J. – Nature, 1983 vol. 306 s. 545–550.
- Brand U. – Sedimentology, 1982 vol. 29 s. 139–147.
- Burchardt B., Thomsen E. – Isotopes in the Sedimentary Cycle. Programs and Abstracts. Obernai France, 1985.
- Burke R.A.Jr., Brooks J.M., Sackett W.M. – Geochim. Cosmochim. Acta, 1981 vol. 45 s. 627–634.
- Claypool G.E., Holser W.T. et al. – Chem. Geol., 1980 nr 28 s. 199–260.
- Degens E.T., Stoffers P. – Nature, 1976 vol. 263 s. 22–27.
- De Paolo D.J., Ingram B.L. – Science, 1985 vol. 227 s. 938–941.
- Donnelly T.H., Lambert J.B. – Sulfur isotope trends in the early Precambrian. Inter. Conf.,

- "Isotopes in the Sedimentary Cycle". Programs and Abstracts. Obernai France, 1985.
16. Edmond J.M., Damm von K. — Scientific American, 1983 vol. 248 nr 4 s. 70–85.
 17. Emiliani C. — Jour. Geol., 1955 vol. 63 s. 538–578.
 18. Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. — Geol. Soc. Amer. Bull., 1951 nr 62 s. 417–426.
 19. Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. — Ibidem, 1953 nr 63 s. 1315–1325.
 20. Fritz P., Smith D.G. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1970 vol. 34 s. 1161–1173.
 21. Gregory R.T., Taylor H.P.Jr. — Jour. Geophys. Res., 1981 vol. 86 s. 2737–2755.
 22. Hałas S. — Prz. Geol., 1986 nr 7 s. 374–379.
 23. Hałas S., Lis J. et al. — Ibidem, 1979 nr 3 s. 162–163.
 24. Hałas S., Wołacewicz W.P. — Anal. Chem., 1981 nr 53 s. 686–689.
 25. Hathaway R.D., Degens E.T. — Science, 1968 vol. 165 s. 690–698.
 26. Hoefs J. — Stable isotope geochemistry. Spinger-Verlag, 1987.
 27. Hofmann A.W., Hart S.R. — Earth Plan. Sci. Lett., 1978 vol. 38 s. 44–62.
 28. Holser W.T. — Nature, 1977 vol. 267 s. 403–408.
 29. Irvin H., Curtis C., Coleman M. — Nature, 1977 vol. 269 s. 209–213.
 30. Keith M.L., Weber J.M. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1964 vol. 28 s. 1787–1816.
 31. Knauth L.P., Beeunas M.A. — Ibidem, 1986 vol. 50 s. 419–433.
 32. Kolodny Y., Luz B., Navon O. — Earth Planet. Sci. Lett., 1983 vol. 64 s. 398–404.
 33. Kolodny Y., Raab M. — Palaeogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, 1988 vol. 64 s. 59–67.
 34. Kovach J. — The cross-section U. S. Geol. Div., 1981 vol. 12 s. 19–20.
 35. Kovach J. — Geol. Soc. Amer. Abstracts with Programs, 1981 vol. 13 nr 6.
 36. Kovach J. — Ibidem, 1983 vol. 15 nr 4.
 37. Land L.S. — Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists Spec. Publ., 1980 vol. 28 s. 87–110.
 38. Land L.S. — Jour. Geol. Education, 1985 vol. 33 nr 2 s. 112–125.
 39. Lilley M.D., De Angelis M.A., Gordon L.I. — Nature, 1982 vol. 300 s. 48–50.
 40. Longinelli A., Nuti S. — Earth Planet. Sci. Lett., 1973 vol. 19 s. 373–376.
 41. Lowenstam H.A. — Jour. Geology, 1961 vol. 69 s. 241–260.
 42. Luz H., Kolodny Y., Kovach J. — Earth Planet. Sci. Lett., 1984 vol. 69 s. 255–262.
 43. Mc Crea J.M. — Jour. Chem. Physics, 1950 vol. 18 s. 849–857.
 44. Migaszewski Z. — Synsedymencyjne utwory hydrotermalne dewonu środkowego i górnego Gór Świętokrzyskich. Pr. Państw. Inst. Geol. nr 129 (w druku).
 45. Migaszewski Z., Hałas S. — A dolomite fossil hydrothermal chimney in the Holy Cross Mts, Poland: Petrographic and isotopic evidence. (w przygotowaniu).
 46. Migaszewski Z., Narkiewicz M. — Prz. Geol., 1983 nr 4 s. 258–261.
 47. Muehlenbachs K., Clayton R.N. — Jour. Geophys. Res., 1976 vol. 81 s. 4365–4369.
 48. Ohmoto H., Rye R.O. — Econ. Geol., 1974 vol. 69 s. 947–953.
 49. Pazdur A., Pazdur M.F., Starkel L., Szulc J. — Quaternary Research, 1988 vol. 30 s. 177–189.
 50. Rao C.P., Green D.C. — Jour. Sed. Petrol., 1982 vol. 52 s. 1111–1125.
 51. Sackett W.M., Brooks J.N. et al. — Earth Planet. Sci. Lett., 1979 vol. 44 s. 73–81.
 52. Schidlowski M., Eichmann R., Junge C.E. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1976 vol. 40 s. 449–455.
 53. Schoell M., Faber E. — Nature, 1978 vol. 275 s. 436–437.
 54. Sharma T., Clayton R.N. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1965 vol. 29 s. 1347–1353.
 55. Shemesh A., Kolodny Y., Luz H. — Earth Planet. Sci. Lett., 1983 vol. 64 s. 405–416.
 56. Sheppard S.M.F., Schwarz H.P. — Contrib. Mineral. Petrol., 1970 vol. 26 s. 161–198.
 57. Stiller M., Rounick J.S., Sh'asha S. — Nature, 1985 vol. 316 s. 434–435.
 58. Veizer J. — Precambrian Res., 1984 vol. 25 s. 5–12.
 59. Veizer J., Compston W., Clauer N., Schidlowski M. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1983 vol. 47 s. 295–302.
 60. Veizer J., Fritz P., Jones B. — Ibidem, 1986 vol. 50 s. 1679–1696.
 61. Veizer J., Hoefs J. — Ibidem, 1976 vol. 40 s. 1387–1395.
 62. Veizer J., Holser W.T., Wilgus C.K. — Ibidem, 1980 vol. 44 s. 579–587.
 63. Vengosh A., Kolodny Y., Tepperberg M. — Chem. Geol., 1987 nr 65 s. 235–253.