

Geneza węglanów rozproszonych w dolnośląskich bazaltoidach kenozoicznych: badania izotopowe węgla i tlenu

Anna Szynkiewicz*, Maciej Górka*, Mariusz Orion Jędrysek*

The origin of scattered carbonates in the Cenozoic Silesian basaltoids and their ultramafic xenoliths: carbon and oxygen isotope analysis. *Prz. Geol.*, 52: 1043–1050.

Summary. Carbon and oxygen isotope composition of scattered grain carbonates in the Cenozoic Silesian basaltoids and their ultramafic xenoliths were estimated. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{CPDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values of these carbonates showed wide ranges from -24.16 to -7.86% and from 15.37 to 34.31% , respectively. These values significantly differ from the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values typical for carbonates of magmatic origin. The carbonates analysed occurred only in basaltoids cutting through carbonates-rich sedimentary rocks. Accordingly, we considered two different models: theoretical (based on mathematical calculation) and empirical (based on $\delta^{13}\text{C}$ values analysed), to explain the origin of carbonates in the basaltoids under study. The first model showed that carbonates could crystallize under following conditions: (i) mixing of magmatic fluids with DIC-rich groundwaters, (ii) pH decrease caused by mixing, (iii) degassing of CO_2 from the mixed waters. The second model involves chemical weathering with an active role of water saturated with DIC of biological origin. The presented models indicate convergent conclusion, that the sources of carbon in carbonates from the Paleogene and Neogene Silesian basaltoids and their ultramafic xenoliths were probably of contaminant (external) origin.

Key words: basaltoids, ultramafic xenoliths, DIC, carbon isotopes, oxygen isotopes, isotope fractionation factor α

Węgiel, mimo że występuje podrzędnie w skorupie ziemskiej (0,014%) jest ważnym pierwiastkiem na Ziemi. Wchodzi on w skład różnych związków organicznych i nieorganicznych. Jego istotna rola w globalnym obiegu pierwiastków przyczyniła się do przeprowadzenia wielu prób ocen ilościowych związanych z rolą węgla w przyrodzie. Z najnowszych obliczeń wynika, że mimo uwalniania dużych ilości węgla podczas spalania paliw kopalnych, każdego roku ok. 3 biliony ton węgla jest pochłaniana przez nieznaną dotąd element środowiska (np. Houghton, 2003). Z drugiej strony nie zostały dotychczas wyjaśnione tak ważne kwestie jak poznanie ilości węgla zmagazynowanego we wnętrzu Ziemi oraz oddziaływanie środowisk powierzchniowych zawierających węgiel z materią zawartą w płaszczu Ziemi. Z punktu widzenia wiedzy geochemicznej bilans węgla na Ziemi nie jest zamknięty, dlatego jest potrzebna większa liczba badań, aby wyjaśnić ten problem.

W ostatnich latach duże znaczenie w wyjaśnieniu cykli biogeochemicznych i geochemicznych odgrywają badania izotopowe węgla, znajdującego się w różnych fazach oraz związkach nieorganicznych i organicznych, w których węgiel występuje na różnych stopniach utlenienia od -4 do $+4$. Z faktem tym są związane znaczne efekty izotopowe prowadzące do zróżnicowania składu izotopowego węgla w poszczególnych środowiskach. Mimo, że obecnie znany jest skład izotopowy węgla w poszczególnych środowiskach geologicznych, dostępnych do badań z powierzchni Ziemi, a lokalne procesy odpowiedzialne za jego zróżnicowanie zostały opisane, to w skali globalnej ewolucja i zmiany składu izotopowego węgla oraz jego bilans mas są trudne do ustalenia. Wynika to ze złożoności procesów, w których uczestniczy węgiel podczas obiegu na Ziemi. W niniejszej pracy chcielibyśmy rozważyć jeden z

fragmentów globalnego cyklu węgla, w odniesieniu do zasobów węgla znajdujących się w płaszczu Ziemi oraz roli powierzchniowej kontaminacji podczas procesów wulkanicznych i współczesnych zjawisk hipergenicznych. W tym celu wykonano analizy izotopowe węgla i tlenu w węglanach rozproszonych, znajdujących się w dolnośląskich bazaltoidach kenozoiku i ich enklawach ultramaficznych oraz eksperymentalnie wytrącano węglany z roztworów o genezie biogenicznej. W podjętych rozważaniach szczególną uwagę zwrócono na procesy oddziaływania wód podziemnych na skały wulkaniczne podczas ich stygnięcia oraz roli DIC* (pochodzącego ze źródeł nieorganicznych i organogenicznych) we współczesnych procesach wietrzeniowych. Na podstawie analiz $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w węglanach kenozoicznych bazaltoidów dolnośląskich oraz na podstawie obliczeń i eksperymentów, zaproponowano dwa odmienne modele, umożliwiające wyjaśnienie genezy węglanów rozproszonych, występujących w skałach magmowych.

Teren badań

Bazaltoidy oraz ich ultramaficzne enklawy, w których analizowano skład izotopowy węgla i tlenu w węglanach rozproszonych, należą do środkowoeuropejskiej prowincji wulkanicznej rozciągającej się w pasie o długości ok. 750 km, biegnącym przez teren Niemiec, Czech i Polski (Dolnego Śląska). Działalność wulkaniczna w tym rejonie wiąże się z rozwojem aktywności tektonicznej podczas orogenezy alpejskiej, co doprowadziło do powstania pasa wulkanicznego (środkowoeuropejska prowincja wulkaniczna), składającego się z odrębnych pól wulkanicznych i pojedynczych punktów erupcji wulkanicznych: kominów, żył oraz potoków lawowych. (np. Śliwa, 1967). Główna aktywność wulkaniczna przypada na eocen–późny miocen (Birkenmajer & Pecskey, 2002a, Birkenmajer i in., 2002c), chociaż w zachodniej części tej prowincji wulkanizm rozpoznał się już w późnej kredzie.

Ciała wulkaniczne, należące do środkowoeuropejskiej prowincji wulkanicznej, tną warwycyjskie oraz starsze skały litosfery, a także pokrywę osadową o wieku od triasu

*Pracownia Geologii Izotopowej i Geoekologii, Instytut Nauk Geologicznych, ul. Cybulskiego 30, 50-204 Wrocław; szyna@ing.uni.wroc.pl; gurcyt@ing.uni.wroc.pl; morion@ing.uni.wroc.pl

**DIC — dissolved inorganic carbon — rozpuszczony węgiel nieorganiczny

do plejstocenu (np. Blusztajn & Hart, 1989). Prowincja ta charakteryzuje się różnorodnością skał, w skład których wchodzi m.in.: toleity, trachity, alkaliczne bazalty, bazanity, nefeliny, melility i leucyty. Ich charakterystyka geologiczna, petrograficzna i chemiczna była przedstawiana we wcześniejszych pracach przez takich autorów jak Wimmerauer (1974), Duda i Schmincke (1978), Kozłowska-Koch (1976, 1981, 1987), Białowska (1980), Bakun-Czubarow i Białowska (2002, 2003ab).

Dolnośląskie bazaltoidy, które odsłaniają się w SW Polsce tworzą ok. 200 potoków lawowych i żył (Wojno i in., 1950). Ich wiek szacuje się zwykle od 15 mln lat (Kruczyk i in., 1977; Albert i in., 1987) do 26 mln lat (Birkenmajer & Pecskey, 2002a; Birkenmajer i in., 2002c). Jednak na terenie Dolnego Śląska stwierdzono także młodsze bazaltoidy (okolice Łądku Zdrój), których wiek wyznaczono na 5–4 mln lat (Birkenmajer i in., 2002b).

Bazaltoidy dolnośląskie to głównie nefeliny, bazanity i bazalty oliwinowe (Kozłowska-Koch, 1987). Bardziej zdyfercjonowane skały, takie jak trachity i latyty pojawiają się rzadko. Niektóre ze skał bazaltowych zawierają ksenolity ultramaficzne (Kozłowska-Koch, 1976, 1981), które są reprezentowane przez lherzolity i harzburgity, a rzadziej werlity i dunity. Niska zawartość Mg, Ni i Cr oraz występowanie ksenolitów lherzolitowych sugerują, że bazaltoidy dolnośląskie reprezentują pierwotną magmę (Frey i in., 1978) z minimalnym efektem kontaminacji składników ze skorupy kontynentalnej.

Metodyka

Miejsca poboru próbek. Próbkę bazaltoidów i ich enklaw płaszczowych, do analiz składu izotopowego węgla i tlenu w węglanach rozproszonych, pobrano z 4 kamieniołomów znajdujących się w pasie o długości ok. 200 km (ryc. 1). Bazaltoidy z Lutyni tną prekambryjskie i paleozoiczne skały krystaliczne, natomiast bazaltoidy z Wilczej Góry, Lubania i wzgórza Trupień (ryc. 1) tną bogate w wapienie osady paleozoiczne, mezozoiczne i kenozoiczne (np. Kruczyk i in., 1977, Albert i in., 1987, Kozłowska-Koch, 1987). Głównym składnikiem węglanów rozproszonych w pobranych próbkach skał był kalcyt.

Węglany rozproszone w bazaltoidach. Próbkę bazaltoidów oraz ich enklawy płaszczowych rozdrabniano do frakcji pylastej. Około 200–250 mg tak przygotowanej próbki poddawano reakcji z kwasem ortofosforowym (H_3PO_4) w próżni 10^{-3} Tr. W reakcji tej, znajdujące się w badanych skałach węglany były rozkładane do gazowego CO_2 (McCrea, 1950), który dalej oczyszczano kriogenicznie na linii próżniowej, a następnie analizowano na spektrometrze mas (Finnigan-Mat CH7).

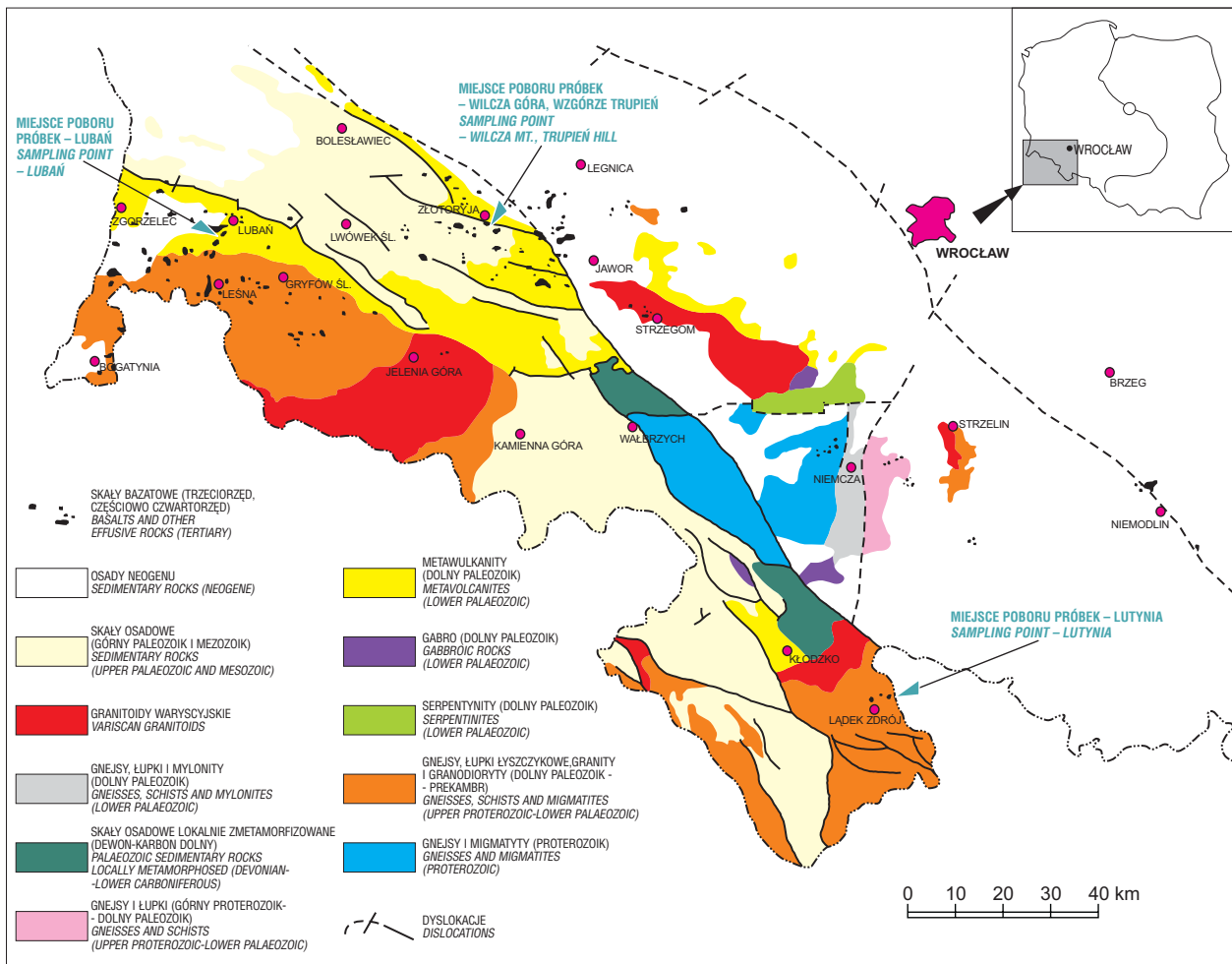
Węglany wytrącane eksperymentalnie. Eksperymentalną analizę składu izotopowego węglanów o genezie biogenicznej przeprowadzono dwustopniowo. Pierwszy etap polegał na laboratoryjnej inkubacji osadów pobranych z głębokości 8 m w nieczynnym, zalany wodą kamieniołomie bazaltoidów w okolicach wsi Nowa Cerekiew (gmina Kietrz, województwo opolskie, SW Polska). Bazaltoidy znajdujące się w kamieniołomie należą również do środkowoeuropejskiej prowincji wulkanicznej. Głównym składnikiem pobranych osadów była zwietrzelina bazaltowa, minerały ilaste, materia organiczna, węglany i alofany

(Jędrysek, 1997), w których zachodziły bakteryjne procesy rozkładu materii organicznej w warunkach beztlenowych. Inkubację osadów prowadzono przez 30 miesięcy w dwóch inkubatorach o pojemności 110 l. W każdym z inkubatorów warstwę 10 cm pobranego z kamieniołomu osadu przykryto kolumną wody redestylowanej o wysokości 25 lub 60 cm. Dodana początkowo do inkubatorów woda redestylowana była wolna od jakichkolwiek związków — w tym również zawierających węgiel. Wraz z upływem czasu rosło stężenie jonu HCO_3^- w wodzie. Ponieważ w trakcie inkubacji nie dodawano do inkubatorów innych związków chemicznych mogących zawierać węgiel założono, że cały jon HCO_3^- pochodzi z bakteryjnego rozkładu materii organicznej zdeponowanej w inkubowanym osadzie. W ten sposób uzyskano roztwór wodny o biogenicznej genezie DIC, w którym skład izotopowy węgla w jonie HCO_3^- był niemal wyłącznie kontrolowany przez bakteryjne procesy rozkładu materii organicznej. Inkubację osadów przeprowadzono w obecności i bez dostępu światła. W ten sposób uzyskano dwa typy roztworów zawierających DIC, którego skład był w dużym stopniu kontrolowany przez procesy fotosyntezy bądź beztlenowy rozkład materii organicznej.

W drugim etapie eksperymentu pobierano próbki wody z kolumny wodnej znajdującej się nad inkubowanymi osadami i wytrącano jon HCO_3^- w formie osadu $BaCO_3$ w celu analizy izotopowej węgla, przez zalkalizowanie roztworu do pH ok. 10–11 i dodanie 20 ml roztworu 10% $BaCl_2$. Po 6. dniach wytrącania w szczelnie zamkniętych naczyniach, osad odwirowywano trzy lub czterokrotnie w celu usunięcia jonów Cl^- . Następnie osad $BaCO_3$ suszono w temperaturze pokojowej pod wyciągiem w szklanych parowniczkach przez kilka dni. W końcu z 15 mg $BaCO_3$ wydzielano gazowy CO_2 za pomocą reakcji z przesyconym roztworem H_3PO_4 (103%) w warunkach próżni 10^{-3} Tr (McCrea, 1950), podobnie jak postępowano w przypadku węglanów rozproszonych w bazaltoidach i enklawach.

Uzyskane wyniki analizy izotopowej węgla z bazaltoidów i DIC z inkubacji, umożliwiły analizę porównawczą składu izotopowego węglanów z dolnośląskich bazaltoidów ze składem izotopowym węglanów, powstających we wczesnodiagenetycznych warunkach hipergenicznych w osadach bogatych w materię organiczną.

Skład izotopowy tlenu z kolumny wodnej analizowano dla każdej próbki, z której wytrącono osad $BaCO_3$. Do szklanej ampułki wlewano 2,5 cm³ wody i odpompowywano przez kapilarę do ciśnienia rzędu 10^{-1} Tr. Następnie przez silikonowe septum dozowano CO_2 , który rozprężano na linii próżniowej, gdzie znajdowała się ampulka z wodą. Stosunki molowe CO_2/H_2O były niższe niż 1:100. Po kilku minutach ampulkę z wodą zamykano zaworem teflonowym i umieszczano w wytrząsarce z łaźnią wodną, o stałej temperaturze wody 25°C w celu wymiany izotopowej tlenu w układzie CO_2/H_2O . Proces ten trwał 12 godzin, tj. aż do ustalenia stanu bliskiego równowagi izotopowej. Dalej CO_2 oczyszczano kriogenicznie i mierzono jego skład izotopowy tlenu na spektrometrze mas. Prawie wszystkie tak traktowane próbki wody charakteryzowały się zakresem pH od 6 do 7, tj. zbliżonym do pH wzorca laboratoryjnego. Dlatego uznano, że ewentualny efekt izotopowy związany z rozpuszczeniem CO_2 i jego dysocjacji w wodzie mieści się w błędzie preparatyki.



Ryc. 1. Mapa geologiczna Dolnego Śląska; strzałki wskazują miejsca poboru próbek (za Birkenmajer i in., 1970)
Fig. 1. Geological map of Lower Silesia; arrows point sample outcrops (after Birkenmajer i in., 1970)

Analizy składu izotopowego węgla i tlenu wykonano na spektrometrze mas Finnigan Mat CH7 ze zmodyfikowanym układem detekcji. Skład izotopowy węgla i tlenu w badanych węglanach wyrażono jako wartość $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$, które odniesiono do międzynarodowych wzorców, odpowiednio: PDB i V-SMOW. Pomierzoną na spektrometrze mas wartość $^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ przeliczono na wartość $^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ stosując następujący wzór (Coplen i in., 1983):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1,03091 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30,91$$

Wartość $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ odniesiono do międzynarodowego wzorca V-SMOW. Wszystkie wartości δ przedstawiono w promilach [‰].

Wyniki i dyskusja

Magmowa geneza węglanów. Badania chondrytów węglanych dowiodły, że węgiel tworzy w nich liczne związki, np. kerogen, węglany, grafit, diamenty, węgliki krzemu (Ming i in., 1989). Dlatego zakłada się, że w wnętrzu Ziemi może być zmagazynowana część tego pierwiastka, pochodząca z pierwotnej materii, za jaką uważa się meteoryty. O zasobach węgla w wnętrzu Ziemi świadczy także jego obecność w gazach wulkanicznych bądź w

inkluzych fluidalnych w minerałach (CO_2 , CO , CH_4) oraz jego formy krystaliczne występujące w skałach wulkanicznych (głównie węglany wapnia, magnezu, grafit). W ostatnich kilkudziesięciu latach badania spektroskopowe dowiodły, że na powierzchniach krzemianów (głównie oliwinów) węgiel może także występować w postaci zredukowanych związków tworzących połączenia węgla, wodoru i tlenu o strukturach podobnych do tych jakie tworzą związki organiczne (Sugisaki & Mimura, 1994; Tingle i in., 1990). Formy takie zidentyfikowano tylko w enklawach skał ultramaficznych uznanych za fragmenty górnego płaszczka i w otaczających je bazaltach (Sugisaki & Mimura, 1994).

Na podstawie licznych badań składu izotopowego związków węglowych stowarzyszonych ze skałami wulkanicznymi oraz występujących w nich fragmentów górnego płaszczka Ziemi stwierdzono, że skład izotopowy węgla jest niehomogeniczny (Deines & Gold, 1973). Za przyczynę tego uważa się m.in.:

- 1) pierwotną niejednorodność materii zawierającej węgiel, z której powstawała Ziemia (Sasada i in., 1997),
- 2) kontaminację płaszczka materią powierzchniową (np. wapienie, osady zasobne w związki organiczne) podczas procesów tektonicznych (Nelson i in., 1988; Barker, 1996) lub

Tab. 1. Skład izotopowy węgla i tlenu w kenozoicznych bazaltoidach dolnośląskich i ich enklawach ultramaficznych

Tab. 1. Carbon and oxygen isotope composition of carbonates from Cenozoic Lower Silesian basaltoids and ultramafic xenoliths occurring within these basaltoids

| Numer próbki Sample number | Węgłany w enklawach ultramaficznych Carbonates — ultramafic xenoliths | | Węgłany w bazaltoidach Carbonates–basaltoids | |
|-------------------------------|--|---|---|---|
| | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ [‰] | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ [‰] | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ [‰] | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ [‰] |
| WG1-a | -14,9 | 18,11 | -9,44 | 24,77 |
| WG1-c | -14,43 | 15,37 | n.a. | n.a. |
| WG1-g | -8,42 | 15,74 | -9,75 | 16,68 |
| WG1-l | -10,01 | 20,38 | -9,32 | 23,48 |
| WG1-m | -12,19 | 11,85 | n.a. | n.a. |
| T1-a | -8,72 | 23,41 | -8,9 | 25,9 |
| T1-b | -19,93 | 20,81 | -7,86 | 26,99 |
| T1-d | -10,62 | 21,14 | -12,33 | 24,73 |
| Lb-1 | -13,63 | 24,33 | n.a. | n.a. |
| Lb-3 | -12,45 | 24,57 | -15,87 | 25,9 |
| Lb-4 | -24,16 | 19,58 | -21,54 | 30,14 |
| Lb-6 | -23,43 | 25,03 | -19,83 | 34,31 |
| Lb-8 | -14,68 | 22,32 | n.a. | n.a. |
| Średnia wartość Mean value | -14,43 | 20,20 | -12,76 | 25,88 |

3) oddziaływania wód podziemnych zasobnych w rozpuszczony węgiel organiczny (TOC) i nieorganiczny (DIC) z wodami magmowymi, podczas procesów wulkanicznych (Capasso i in., 1997).

Wyniki analiz składu izotopowego węgla w dolnośląskich kenozoicznych bazaltoidach oraz ich enklawach ultramaficznych wykazały szeroki zakres zmienności wartości $\delta^{13}\text{C}$ od $-7,86$ do $-21,54$ ‰ w bazaltoidach i od $-8,42$ do $-24,16$ ‰ w enklawach. Odbiegają one znacznie od $\delta^{13}\text{C}$ węglanów magmowych pochodzenia płaszczowego, których wartości mieszczą się w przedziale od -4 do -8 ‰ (Taylor i in., 1967) lub od -5 do -7 ‰ (Keller & Hoefs, 1995). W badanych skałach węglany tworzą rozproszoną mineralizację w postaci drobnych kryształów, trudnych do identyfikacji za pomocą standartowych metod mikroskopowych. Ponadto badane węglany występują tylko w tych bazaltoidach, które kontaktują ze skałami osadowymi

Tab. 2. Skład izotopowy węgla i tlenu w wapieniach występujących na obszarze przylegającym do Wilczej Góry i wzgórza Trupień

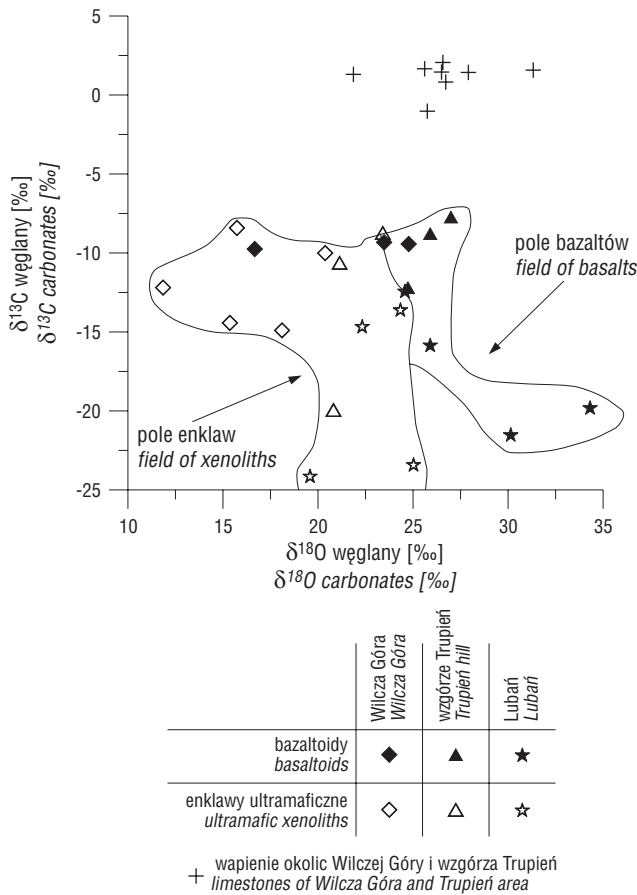
Tab. 2. Carbon and oxygen isotope composition of carbonates in the neighbouring area to Wilcza Góra and Trupień hill

| Numer próbki Sample number | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ [‰] | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ [‰] |
|-------------------------------|--|---|
| T1 | 0,82 | 26,72 |
| T2 | 1,45 | 26,50 |
| T3 | 1,43 | 27,91 |
| T4 | 1,31 | 21,86 |
| WG1 | -1,03 | 25,75 |
| WG2 | 1,57 | 31,32 |
| WG4 | 2,06 | 26,57 |
| LSZCZ-1 | 1,66 | 25,61 |
| Średnia wartość Mean value | 1,16 | 26,53 |

osłony, zasobnymi w węglany (np. bazaltoidy z kamieniołomów Wilcza Góra, wzgórze Trupień, Lubań). Bazaltoidy z Lutyni znajdujące się w obrębie skał krystalicznych masywu Śnieżnika nie wykazały obecności węglanów rozproszonych. Skłoniło to nas do podjęcia rozważań nad rolą potencjalnej węglanowej kontaminacji badanych bazaltoidów przez węglany skał osłony, podczas procesów wulkanicznych.

Można sądzić, że krystalizacja minerałów węglanowych w procesach magmowych należy do zjawisk nierównowagowych, które nie mogą być wyjaśniane w nawiązaniu do modelu stopniowego ochładzania roztworów w warunkach układu zamkniętego. W wysokich temperaturach i przy niskich ciśnieniach CO_2 jest słabo rozpuszczalny w roztworach wodnych, dlatego roztwory magmowe łatwo ulegają degazacji, gdy docierają do powierzchni litosfery. Z drugiej strony szybka utrata CO_2 podczas degazacji jest uważana za główną przyczynę wytrącania węglanów (Hoefs, 1997; Demeny & Harangi, 1996; Matthey i in., 1990).

Kiedy magma jest uboga w CO_2 , podobne procesy mogą zachodzić, gdy roztwory magmowe mieszają się z wodami podziemnymi zasobnymi w DIC lub gdy wody podziemne bogate w DIC ulegają szybkiemu podgrzaniu przez magmę. Głównym źródłem DIC w wodach podziemnych są skały osłony oraz rozkład materii organicznej. W wodach podziemnych DIC może występować w następujących formach: jako CO_2 , HCO_3^- i CO_3^{2-} . Występowanie tych form zależy od pH wody. Wraz ze wzrostem pH wody udział CO_2 maleje kosztem wzrostu zawartości jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} . Wody podziemne przepływające przez skały krystaliczne i węglanowe skały osadowe charakteryzują się wyższymi wartościami pH, mieszcząc się w przedziale średnio od 6–8. Można na tej podstawie założyć, że głównymi składnikami DIC są w nich jony HCO_3^- i CO_3^{2-} pochodzące z rozpuszczania tych skał.



Ryc. 2. Skład izotopowy węgla i tlenu w rozproszonych węglanach występujących w kenozoicznych bazaltoidach dolnośląskich (symbole pełne) i ich enklawach ultramaficznych (symbole puste)

Fig. 2. Carbon and oxygen isotope composition of scattered grain carbonates in Cenozoic Silesian basaltoids (full symbols) and their ultramafic xenoliths (open symbols)

Gorące roztwory towarzyszące wulkanizmowi, charakteryzują się niższymi wartościami pH, często poniżej 5 (Capasso i in., 1997). Dlatego można się spodziewać, że podczas mieszania kwaśnych roztworów magmowych z wodami podziemnymi bogatymi w DIC o wyższych wartościach pH, powinna zmiana się proporcja jonów w układzie $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ w kierunku wzrostu udziału CO_2 . W ten sposób spadek pH może spowodować degazację CO_2 z DIC, dostarczanego przez wody podziemne (hiperogeniczne) i w efekcie prowadzić do krystalizacji węglanów w obrębie skał bazaltowych.

Na podstawie powyższych rozważań zaproponowaliśmy model, który pozwala sądzić, że źródłem węgla w kenozoicznych bazaltoidach dolnośląskich były wody podziemne krążące w skałach osadowych, w które intrudowały bazaltoidy kenozoiczne. W tym celu wykonaliśmy test sprawdzający, tj. analizy $\delta^{13}\text{C}$ w różnych odslonięciach wapieni występujących na obszarze przyległym do wulkanitów z rejonu Wilczej Góry i wzgórza Trupień. Wartość $\delta^{13}\text{C}_w$ analizowanych wapieni mieści się w przedziale od $-1,03$ do $2,06\text{‰}$ (tab. 2). Wiadomo, że podczas rozpuszczania wapieni nie zachodzą istotne efekty izotopowe, dlatego założyliśmy, że pierwotny skład izotopowy $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ w wodach podziemnych na tym obszarze mógł być równy średniej wartości $\delta^{13}\text{C}_w = 1,16\text{‰}$ uzyskanej z analiz izoto-

powych wapieni. Jednocześnie, aby uprościć obliczony model założyliśmy, że wapienie były jedynym źródłem DIC w wodach podziemnych. Zmianę wartości $\delta^{13}\text{C}$ w wodach podziemnych po degazacji CO_2 , wynikającej ze zmiany pH tych wód podczas mieszania z kwaśnymi wodami magmowymi, można przedstawić za pomocą równania destylacji Rayleigha (Hoefs, 1997):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{frakcja_pozostala})} = \left((1000 + \alpha \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}) f^{(\alpha-1)} \right) - 1000$$

Powyższe równanie umożliwia ilościową ocenę zmian $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ wywołanej degazacją CO_2 . Aby równanie to miało sens, ważne jest przyjęcie dalszych założeń:

- 1) badany układ reprezentuje model układu otwartego,
- 2) współczynnik α jest miarą frakcjonowania izotopowego węgla pomiędzy pierwotną formą DIC a CO_2 w danym zakresie temperatur. Wartość α rozpatrywaliśmy w układzie $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$, ponieważ założyliśmy, że pierwotnym głównym składnikiem DIC w wodach podziemnych na tym obszarze był jon HCO_3^- .

W przedziale pH od 6 do 8 występuje on w największych ilościach. Współczynnik α przyjmuje różne wartości w zależności od temperatury. W tab. 3 podaliśmy wartości α , wyznaczone eksperymentalnie przez Mook i in. (1974), dla wybranych przez nas losowo temperatur mieszczących się w przedziale od 30 do 160°C. Wartości te wykorzystaliśmy do obliczenia zmian $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ we frakcji pozostającej, z której ostatecznie mogły wytrącać się węglany w wyżej podanym przedziale temperatur.

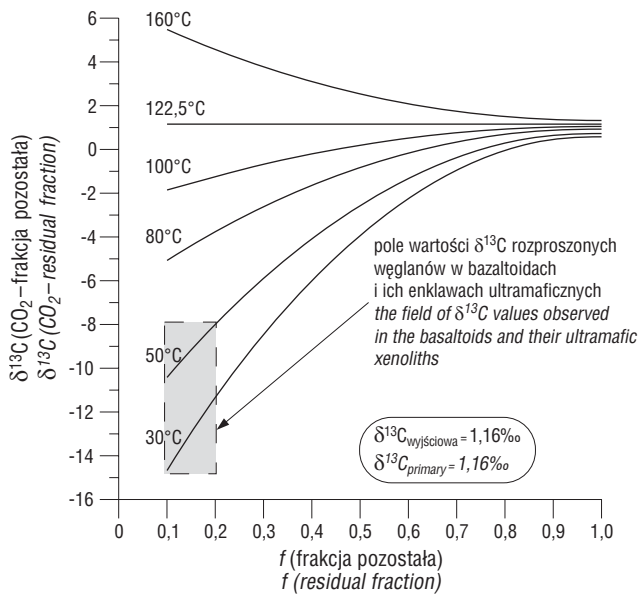
Większość analiz wartości $\delta^{13}\text{C}$ w węglanach rozproszonych w obrębie bazaltoidów i enklawach ultramaficznych mieści się w przedziale od -15 do -8‰ . Na ryc. 3 widać, że $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ we frakcji pozostającej o takim przedziale wartości mogła powstać w temperaturach od 30 do 50°C, gdy jednocześnie 80–90% CO_2 uległo odgazowaniu. Najniższe pomierzone wartości $\delta^{13}\text{C}$ (od $-24,16$ do $-19,83\text{‰}$) uzyskano dla niektórych bazaltoidów z okolic Lubania. Ponadto analiza jednej enklawy ze wzgórza Trupień ($\delta^{13}\text{C} = -19,93\text{‰}$) wykazała znacznie niższe wartości $\delta^{13}\text{C}$ niż w pozostałych próbkach.

Przedstawiony powyżej model jest uproszczony, gdyż założono, że jedynym źródłem węgla w wodach podziemnych było rozpuszczanie wapieni w otaczających skałach. Jednak wartość $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ w wodach podziemnych może być także kontrolowana przez dostawy biogenicznego CO_2

Tab. 3. Wartość α wyznaczona na podstawie danych eksperymentalnych (Mook i in., 1974) dla losowo wybranych temperatur w przedziale 30–160°C

Table 3. The α value calculated from the experimental data (Mook i in., 1974) for a random range of temperatures between 30 and 160°C

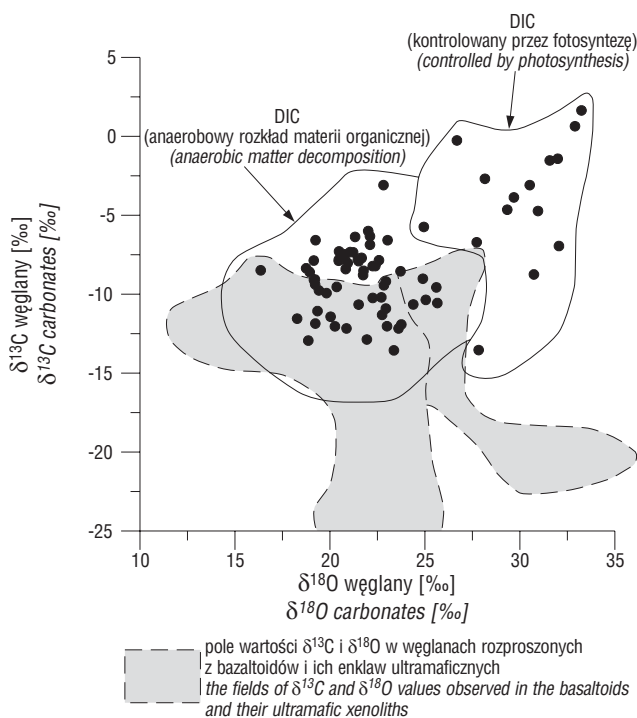
| Temperatura Temperature [°C] | Wartość α α value |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 160,0 | 0,9980 |
| 122,5 | 1,0000 |
| 100,0 | 1,0014 |
| 80,0 | 1,0029 |
| 50,0 | 1,0054 |



Ryc. 3. Model przedstawiający zmiany $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) podczas degazacji CO_2 . Linia przerywaną zaznaczono pole wartości $\delta^{13}\text{C}$ rozproszonych węglanów w bazaltoidach i ich enklawach ultramaficznych.

Fig. 3. The model presenting the $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) variations during degasation of CO_2 . The dashed line shows the field of $\delta^{13}\text{C}$ values observed in the basaltoids and their ultramafic xenoliths

(Longinelli & Edmond, 1983; Cameron i in., 1995), który charakteryzuje się niższymi wartościami $\delta^{13}\text{C}$. Dlatego,



Ryc. 4. Skład izotopowy węgla i tlenu w węglanach wytrąconych eksperymentalnie z roztworów o genezie biogenicznej. Linia przerywaną zaznaczono pola wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w węglanach rozproszonych z bazaltoidów i z ich enklaw

Fig. 4. Carbon and oxygen isotope composition of carbonates precipitated in the laboratory experiment from the water with DIC of biological origin. The dashed lines indicate the fields of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values observed in the basaltoids and their ultramafic xenoliths

uwzględniając niższe wartości pierwotnej $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) na modelu przedstawionym na ryc. 3, uzyskanoby niższe wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ we frakcji pozostałej i tym samym niższe wartości $\delta^{13}\text{C}$ węglanów powstających z tej frakcji.

Na podstawie przedstawionego modelu można sądzić, że wskutek zmiany równowagi węglanowej w wodach podziemnych, wywołanej zmianą pH i degazacją CO_2 , podczas mieszania roztworów magmowych z wodami podziemnymi mogło dochodzić do powstawania rozproszonej mineralizacji węglanowej w badanych skałach o wartościach $\delta^{13}\text{C}$ prezentowanych w tab. 1. Przedstawiony model wskazuje, że źródłem węgla w badanych skałach mogły być otaczające skały, tj. wapienie.

Wietrzenie chemiczne

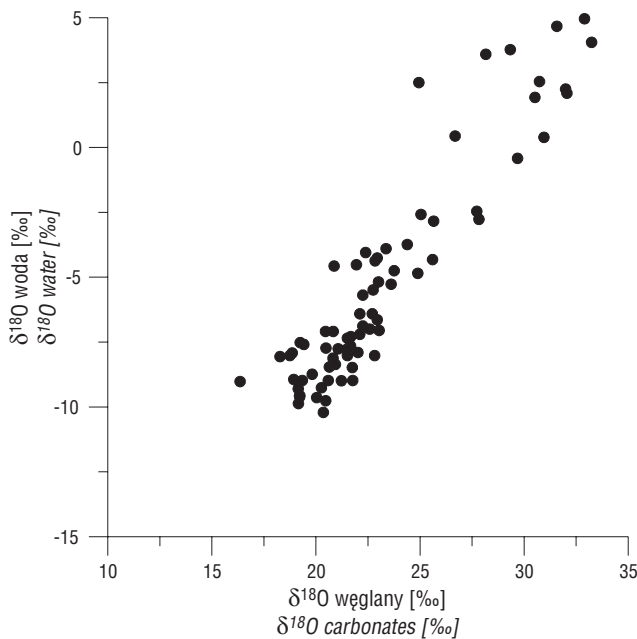
Drugi model wyjaśniający powstawanie rozproszonej mineralizacji węglanowej w kenozoicznych bazaltoidach jest oparty na założeniu o działalności zachodzących współcześnie procesów wietrzeniowych. Badane skały są narażone na oddziaływanie wód meteorycznych, krążących w różnej wielkości szczelinach i pęknięciach. Wody te, oprócz DIC pochodzącego z rozpuszczania otaczających skał osadowych, mogą zawierać znaczne ilości CO_2 wypłukiwanego z gleby (Longinelli & Edmond, 1983; Cameron i in., 1995). Ponadto okresowe zastoiska wodne w zwietrzelinach bazaltowych i na obszarach przyległych, w których zachodzą procesy rozkładu materii organicznej mogą dostarczać roztworów bogatych w DIC i wykazujących niskie wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (Szykiewicz, 2003). Aby sprawdzić jakimi wartościami $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ będą charakteryzowały się węglany, które powstawały z roztworów o genezie biogenicznej, wytrąciliśmy je eksperymentalnie w temperaturach pokojowych (patrz rozdz. *Metodyka*). W wyniku przeprowadzonych eksperymentów otrzymaliśmy dwa typy węglanów reprezentujących $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ dla następujących środowisk:

1) gdzie dostawy i wartość ^{13}C w DIC były kontrolowane przez beztlenowy rozkład materii organicznej

2) wartość $\delta^{13}\text{C}$ w DIC była kontrolowane przez procesy fotosyntezy.

Wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ dla pierwszego typu węglanów mieszczą się w przedziale, odpowiednio od $-13,56$ do $-3,09$ ‰ i od $18,75$ do $27,83$ ‰, dla drugiego typu węglanów natomiast zaobserwowano nieco wyższe wartości, odpowiednio od $-11,92$ do $1,64$ ‰ i od $24,94$ do $33,24$ ‰ (ryc. 4).

Na ryc. 4, obok składu izotopowego węgla i tlenu w węglanach, otrzymanych eksperymentalnie, zaznaczono dla porównania linią przerywaną pole wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$, uzyskanych dla węglanów rozproszonych w bazaltoidach dolnośląskich i ich enklawach ultramaficznych. Większość wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w bazaltoidach oraz enklawach wykazuje zbliżone wartości do węglanów wytrąconych eksperymentalnie. Na tej podstawie można sądzić, że powstawanie rozproszonej mineralizacji węglanowej w bazaltoidach i ich enklawach może zachodzić również współcześnie z roztworów o genezie biogenicznej w niskich temperaturach. Podobne procesy zostały opisane dla węglanów (magnezyt, aragonit) występujących w skałach ultrasadowych (Jędrysek & Hałas, 1990; Jędrysek & Sachanbinski, 1994).



Ryc. 5. Porównanie $\delta^{18}\text{O}$ węglanów z $\delta^{18}\text{O}$ wody, z której eksperymentalnie wytrącano węglany

Fig. 5. The comparison between $\delta^{18}\text{O}$ of precipitated carbonates and host water

Skład izotopowy tlenu w węglanach może określać temperaturę ich krystalizacji bądź wskazywać na genezę roztworów, z których krystalizowały. Dodając BaCl_2 do wody pobranej z inkubatorów wymuszono chemicznie krystalizację węglanu. Był to proces nierównowagowy, który prowadził do związania całego DIC w formę krystaliczną. Dlatego porównanie $\delta^{18}\text{O}$ tych węglanów ma sens jedynie w odniesieniu do pierwotnej wartości $\delta^{18}\text{O}$ wody, z której były one wytrącane. Na ryc. 5 przedstawiono zmiany składu izotopowego $\delta^{18}\text{O}$ w węglanach, w porównaniu do wartości $\delta^{18}\text{O}$ wody, z której eksperymentalnie wytrącano węglany. Wartość $\delta^{18}\text{O}$ wody wahała się od $-9,08$ do $4,96\text{‰}$. Z wykonanych analiz wynika, że $\delta^{18}\text{O}$ węglanów istotnie zależała od $\delta^{18}\text{O}$ wody. Im wyższe wartości $\delta^{18}\text{O}$ charakteryzowały wodę, tym wyższe wartości $\delta^{18}\text{O}$ obserwowano w wytrączanych węglanach. Współczesne wody meteoryczne na terenie Sudetów charakteryzują się niskimi wartościami $\delta^{18}\text{O}$ — ok. -10‰ (np. Staško, 1994; Jędrysek i in., 2002). Dlatego należy się spodziewać, że wytrącane z tych wód węglany powinny charakteryzować się wartościami $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ok. 20‰ , jeśli krystalizowały w warunkach nierównowagowych (ryc. 5). Jednak, w węglanach rozproszonych w bazaltoidach stwierdzono wyższe wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ od $23,48$ do $34,31\text{‰}$. Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu można wnioskować, że krystalizacja tych minerałów zachodziła z roztworów wzbogaconych w izotop $\delta^{18}\text{O}$.

Jednym z czynników wpływających na wzrost wartości $\delta^{18}\text{O}$ jest parowanie, jednak w strefie klimatu umiarkowanego trudno jest o wysokie temperatury, które mogłyby istotnie wpłynąć na wzrost wartości $\delta^{18}\text{O}$ w wodach powierzchniowych, zasilających wody podziemne. Z drugiej strony, należy brać pod uwagę, że wartość $\delta^{18}\text{O}$ w sro-

dowisku skalnym może być także kontrolowana przez chemiczne wietrzenie minerałów. Na ryc. 2 jest widoczne, że węglany rozproszone w enklawach charakteryzują się niższymi wartościami $\delta^{18}\text{O}$ (średnia wartość $20,20\text{‰}$) niż węglany w bazaltoidach (średnia wartość $25,88\text{‰}$). Przyczyną tego mógł być inny charakter wietrzenia, związany ze zróżnicowanym składem mineralnym enklaw i bazaltoidów. W enklawach ultramaficznych dominują oliwiny, w bazaltoidach natomiast oliwiny, pirokseny i amfibole. Dlatego też należy spodziewać się, że podczas wietrzenia tych minerałów będzie powstawać zróżnicowana mineralizacja wtórna. Wielkość współczynnika frakcjonowania α , podczas powstawania wtórnych minerałów z roztworów, zależy od typu minerału. Inna wielkość frakcjonowania izotopowego tlenu podczas wietrzenia enklaw w porównaniu z bazaltoidami, wynikająca z innego typu wtórnej mineralizacji, mogła być przyczyną zaobserwowanej zmienności $\delta^{18}\text{O}$ w węglanach rozproszonych. Problem ten powinien być jednak poddany bardziej szczegółowym badaniom izotopowym i mineralogicznym w odniesieniu do pojedynczych minerałów znajdujących się w enklawach i bazaltoidach oraz faz wietrzeniowych, które powstają na miejscu minerałów pierwotnych.

Wnioski

Proponowane powyżej dwa odmienne modele genezy węglanów rozproszonych w kenozoicznych bazaltoidach dolnośląskich i ich enklawach świadczą, że mineralizacja ta mogła powstawać w dwóch odmiennych środowiskach:

1) podczas procesów pomagmowych wskutek mieszania roztworów magmowych z wodami podziemnymi na badanym obszarze (lub podgrzewania wód docierających z powierzchni Ziemi),

2) w wyniku procesów wietrzeniowych zachodzących współcześnie.

Obecności rozproszonych węglanów wyłącznie w tych wystąpieniach bazaltoidów, które kontaktowały ze skałami osadowymi zasobnymi w węglany, jest dodatkowym dowodem słuszności tezy, iż związki węgla w tych skałach pochodzą głównie ze źródeł powierzchniowych. Badania izotopowe węgla i tlenu w rozproszonych węglanach nie pozwalają na jednoznaczne umiejscowienie w czasie geologicznym procesów powstawania tej mineralizacji.

Dziękujemy dr P. Raczyńskiemu za udostępnienie próbek wapieni pochodzących z okolic Wilczej Góry i góry Trupień. Badania sfinansowano w ramach tematu 2022/W/ING/03–57 oraz grantu „S” U.Wr. (nr 1017/ING/S/03–IX).

Pierwszy autor niniejszej pracy jest dwukrotnym stypendystą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (edycja 2003 i 2004).

Literatura

- ALBERT C., LETERRIER J., PANASIUK M. & ZIMMERMAN J. 1987 — Trace and isotope geochemistry of the alkaline Tertiary volcanism in southwestern Poland. *Lithos*, 20: 311–321.
 BAKUN-CZUBAROW N. & BIAŁOWOLSKA A. 2002 — Are the Gracze basaltoids (Opole Silesia) devoid of the upper mantle ultra-

- fic enclaves? Polskie Towarzystwo Mineralogiczne — Pr. Specjalne, 20: 60–62.
- BAKUN-CZUBAROW N. & BIAŁOWOLSKA A. 2003a — Gabbroic enclaves from basaltoids of the Lubań and Złotoryja regions, Lower Silesia. Polskie Towarzystwo Mineralogiczne — Pr. Specjalne, 23: 32–34.
- BAKUN-CZUBAROW N. & BIAŁOWOLSKA A. 2003b — Enclaves of black clinopyroxenite in the Księginiki nephelinite near Lubań (Lower Silesia). Polskie Towarzystwo Mineralogiczne — Pr. Specjalne, 23: 35–37.
- BARKER D.S. 1996 — Consequences of recycled carbon in carbonatites. *The Canadian Mineralogist*, 34: 373–387.
- BIAŁOWOLSKA A. 1980 — Geochemical features of some Lower Silesian basaltoids and of their inclusions. *Arch. Miner.* 36, 107–170.
- BIRKENMAJER K., JERZMAŃSKI J. & NAIRN A. E.M. 1970 — Studia paleomagnetyczne skał polskich, IV. Kenozoiczne bazalty Dolnego Śląska. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 40.
- BIRKENMAJER K., PECSKAY Z. 2002a — Radiometric dating of the Tertiary volcanics in Lower Silesia, Poland. I. Alkali basaltic rocks of the Opole region. *Bull. Pol. Acad. Sci.*, 50: 31–50.
- BIRKENMAJER K., PECSKAY Z., GRABOWSKI J., LORENC M.W. & ZAGOŹDŻON P.P. 2002b — Radiometric dating of the Tertiary volcanics in Lower Silesia, Poland. II. K–Ar and palaeomagnetic data from neogene basanites near Łądek Zdrój, Sudetes Mts. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, 72: 119–129.
- BIRKENMAJER K., PECSKAY Z., GRABOWSKI J., LORENC M.W. & ZAGOŹDŻON P.P. 2002c — Radiometric dating of the Tertiary volcanics in Lower Silesia, Poland. III. K–Ar and palaeomagnetic data from early miocene basaltic rocks near Jawor, Fore–Sudetic block. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, 72: 241–253.
- BLUSZTAJN J. & HART S.R. 1989 — Sr, Nd, and Pb isotopic character of Tertiary basalts from southwest Poland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 2689–2696.
- CAMERON E.M., HALL G.E.M., VEIZER J. & KROUSE H.R. 1995 — Isotopic and elemental hydrogeochemistry of a major river system: Fraser River, British Columbia, Canada. *Chem. Geology*, 122: 149–169.
- CAPASSO G., FAVARA R. & INGUAGGIATO S. 1997 — Chemical features and isotopic composition of gaseous manifestations on Volcano Island, Aeolian Islands, Italy: An interpretative model of fluid circulation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 3425–3440.
- COPLIN T.B., KENDAL C. & HOPPLE J. 1983 — Comparison of stable isotope reference samples. *Nature*, 302: 236–238.
- DEINES P. & GOLD D.P. 1973 — The isotopic composition of carbonate and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1709–1733.
- DEMENY A. & HARANGI S. 1996 — Stable isotope studies and processes of carbonate formation in Hungarian alkali basalts and lamprophyres: evolution of magmatic fluids and magma-sediment interactions. *Lithos*, 37: 335–349.
- DUDA A. & SCHMINCKE H.U. 1978 — Quaternary basanite, melilite–nephelinites and tephrites from the Laacher See area (Germany). *N. J. Miner. Abh.*, 132: 1–33.
- FREY F., GREEN D.H. & ROY S.D. 1978 — Integrated models of basalt petrogenesis, a study of quartz tholeiites to olivine melilitite from southeastern Australia utilizing geochemical and experimental petrological data. *J. Petrol.* 19: 463–513.
- HOEFS J. 1997 — Stable isotope geochemistry. Springer–Verlag Berlin Heidelberg New York.
- HOUGHTON R.A. 2003 — Why are estimates of the terrestrial carbon balance so different? *Global Change Biology*, 9: 500–509.
- JĘDRYSEK M.O. 1997 — Spatial and temporal variations in carbon isotope ratio of early-diagenetic methane from freshwater sediments: methanogenic pathways. *Acta Universitatis Wratislaviensis — Pr. Geologiczno-Mineralogiczne*, 63: 1–110.
- JĘDRYSEK M. O. & HAŁAS S. 1990 — The origin of magnesite deposits from the Polish Foresudetic Block Ophiolites: Preliminary $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ investigations. *Terra Nova*, 2: 154–159.
- JĘDRYSEK M. O. & SACHANBIŃSKI M. 1994 — Stable isotope and trace elements studies of vein ophicarbonates at Gogółów–Jordanów Serpentine Massif (Poland): a contribution to the origin of ophiaragonite and ophimagnesite. *Geochemical Journal*, 24: 341–350.
- JĘDRYSEK M.O., KAŁUŻNY A. & HOEFS J. 2002 — S and O isotope ratios in spruce needles as a tracer of atmospheric pollution., *Jour. Geophysical Research — Atmospheres*, 107(D18), pp. ACH5–1 – ACH5–12.
- KELLER J. & HOEFS J. 1995 — Stable isotope characteristics of recent natrocarbonatites from Oldoinyo Lengai. [W:] Bell K., Keller J. (edit.) — “Carbonatite Volcanism: Oldoinyo Lengai and the Petrogenesis of Natrocarbonatites”. Springer, Berlin, 113–123.
- KOZŁOWSKA-KOCH M. 1976 — Petrography of ultramafic nodules in basaltoids from the environs of Ladek (Sudetes). *Bull. Acad. Pol. Sci.; Ser. Sci. de la Terre*, 24: 67–76.
- KOZŁOWSKA-KOCH M. 1981 — Petrography of ultramafic nodules in the nephelinites from Księginiki near Luban (Lower Silesia). *Arch. Miner.*, 37: 33–59.
- KOZŁOWSKA-KOCH M. 1987 — Classification and nomenclature of the Tertiary volcanic rocks of the Low and Opole Silesia. *Arch. Mineral.*, 52: 43–95.
- KRUCZYK J., KADZIALKO-HOFMOKL M., JELENSKA M., BIRKEN-MAJER K. & ARAKELYANTS M. 1977 — Tertiary polarity events in Lower Silesian basalts and their K–Ar age. *Acta Geophys. Pol.*, 25: 183–191.
- LONGINELLI A. & EDMOND J.M. 1983 — Isotope geochemistry of the Amazon basin. A reconnaissance. *J. Geophys. Res.*, 88: 3703–3717.
- MATTEY D.P., TAYLOR W.R., GREEN D.H. & PILLINGER C.T. 1990 — Carbon isotopic fractionation between CO_2 vapour, silicate and carbonate melts: an experimental study to 30 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104: 492–505.
- McCREA J. M. 1950 — The isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, 18: 849–857.
- MING T., ANDERS E., HOPPE P. & ZINNER E. 1989 — Meteoritic silicon carbide and its stellar sources, implications for galactic chemical evolution. *Nature*, 339: 351–354.
- MOOK W.G., BOMMERSON J.C. & STAVERMAN W.H. 1974 — Carbon Isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 22: 169–176.
- NELSON D.R., CHVAS A.R., CHAPPELL B.V. & McCULLOCH M.T. 1988 — Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean–island sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1–17.
- SASADA T., HIYAGON H., BELL K. & EBIHARA M. 1997 — Mantle-derived noble gases in carbonatites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 4219–4228.
- STAŠKO S. 1994 — Groundwater age and source areas in Polish Sudetes base on ^3H , ^2H and ^{18}O isotopes., *Extended Abstracts*, (ed. M. O. Jędrysek), Isotope Workshop II, 25–27 May 1994, Książ Castle, Poland., International Isotope Society and University of Wrocław., str. 140–142.
- SZYMKIEWICZ A. 2003 — Produkcja i rozkład metanu w inkubowanych osadach słodkowodnych — badania izotopowe C–O–S. Praca doktorska. *Arch. Inst. Nauk Geol. UW.*
- SUGISAKI R. & MIMURA K. 1994 — Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? *Geochemica and Cosmochimica Acta*, 58: 2527–2542.
- ŚLIWA Z. 1967 — Własności strukturalne bazaltów Śląska. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, 37: 435–456.
- TAYLOR H.P., FRECHEN J. & DEGENS E.T. 1967 — Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alno District Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31: 407–430.
- TINGLE T.N., HOCELLA M.F., BECKER C.H. & MALHOTRA R. 1990 — Organic compounds on crack surfaces in olivine from San Carlos, Arizona, and Hualalai Volcano, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 477–485.
- WIMMENAUER W. 1974 — The alkaline province of Central Europe and France. [In:] H. Sorensen (ed.) — *The Alkaline Rocks*: 238–270. John Wiley, London.
- WOJNO T., PENTLAKOWA Z. & SZARRAS S. 1951 — Badania bazaltów śląskich wykonane w latach 1950/51. *Spraw. Og. (maszynopis)*. *Arch. Inst. Geol.*, Wrocław.