ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1985

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 47 Nr kol. 832

Kazimierz RÓŻAŃSKI
Marek DULIŃSKI

Międzyresortowy Instytut Fizyki
i Techniki Jądrowej AGH, Kraków

# BADANIA IZOTOPOWE FORM NACIEKOWYCH W JASKINIACH KRASOWYCH DLA CELÓW PALEOKLIMATOLOGII

Streszczenie. Przedyskutowano podstawy teoretyczne zastowowania składu izotopowego inkluzji wodnych i kalcytu naciekowych form jaskiniowych w badaniach paleoklimatycznych. Pomiar $\delta^{18}O$ kalcytu stalagmitów przy równoczesnym pomiarze $\delta D$ inkluzji wodnych oraz kalibracji czasowej obserwowanych fluktuacji składu izotopowego może dostarczyć informacji o zmianach temperatury otoczenia w okresie wzrostu badanej formy naciekowej. Stosowana obecnie metoda $^{230}Th/^{234}U$ pozwala datować materiał jaskiniowy do ok. 350 tys. lat wstecz. Możliwe jest zatem uzyskanie informacji o fluktuacjach klimatu obszarów kontynentalnych w okresie późnego plejstocenu drogą badań izotopowych materiału jaskiniowego.

## I WSTĘP

W ostatnich kilkudziesięciu latach obserwuje się burzliwy rozwój różnorodnych metod izotopowych w zastosowaniu do rekonstrukcji zmian klimatu w przeszłości geologicznej Ziemi. Największe sukcesy, obok technik datowania radioizotopowego, odnoszą metody wykorzystujące zależność składu izotopowego materiałów pochodzenia organicznego bądź osadów nieorganicznych od różnorodnych parametrów otoczenia będących równocześnie czułymi wskaźnikami zmian klimatu (np. średnia temperatura i wilgotność względna powietrza, cyrkulacja atmosferyczna, skład chemiczny wód powierzchniowych itp.). Zaproponowana przez Ureya i współpracowników (Urey et al. 1948) metoda określania zmian temperatury oceanów poprzez pomiar koncentracji tlenu $^{18}O$ w materiale organicznym osadów głębokomorskich (głównie w wapiennych szkieletach otwornic planktonicznych i dennych) pozwoliła na prześledzenie zmian klimatu w skali globalnej w ciągu ostatnich kilkudziesięciu milionów lat (Savin 1977). Pomiary składu izotopowego lodu w profilach głębokościowych wielkich czap lodowych Grenlandii i Antarktydy (deuter i $^{18}O$) uwidoczniły zmienność składu izotopowego opadów w tych rejonach w ciągu ostatnich kilkudziesięciu tysięcy lat (Dansgaard et al 1973, Lorius et al. 1979). Zmiany te mogą być transformowane pod pewnymi zało-

żeniami na zmiany średniej temperatury powietrza we wspomnianym okresie czasu. Znakomita większość prac dotyczących rekonstrukcji zmian klimatu w przeszłości metodami izotopowymi odnosiła się do środowiska morskiego lub obszarów podbiegunowych. Stosowanie tych metod dla obszarów kontynentalnych jest znacznie utrudnione z uwagi na problemy w uzyskaniu odpowiedniego materiału do badań. Jaskinie krasowe, będące częstym zjawiskiem na dużych obszarach kontynetów, stały się w ostatnich latach obiektem zainteresowania paleoklimatologów jako potencjalne obiekty mogące zawierać odpowiedni materiał do izotopowych metod rekonstrukcji zmian klimatu (Duplessy et al. 1970, Thompson et al. 1974, Thompson et al. 1976, Schwarcz et al. 1976, Harmon et al. 1978, Gascoyne et al. 1980).

## II PODSTAWY TEORETYCZNE WYKORZYSTANIA MATERIAŁU JASKINIOWEGO DO REKONSTRUKCJI KLIMATU METODAMI IZOTOPOWYMI

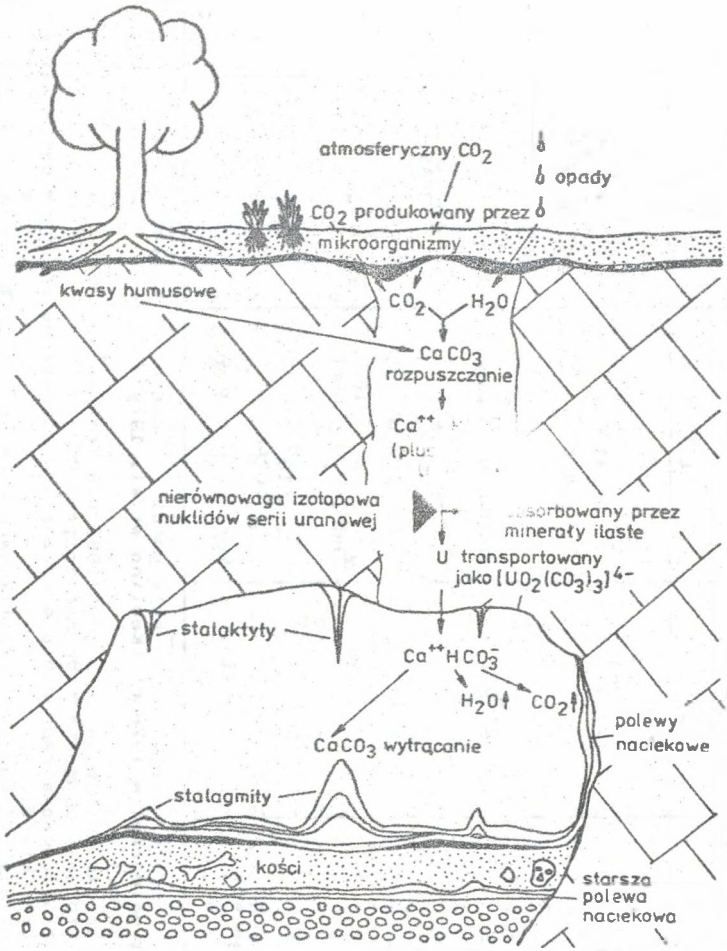
Rysunek 1 przedstawia schemat procesu formowania się podstawowych form naciekowych w jaskiniach krasowych (stalaktyty, stalagmity, polewy naciekowe). W dalszej części artykułu pod pojęciem "stalagmit" będą rozumiane wszystkie wymienione wyżej formy naciekowe.

Woda opadowa w procesie infiltracji przez przypowierzchniową warstwę gruntu nad stropem jaskini nasycona zostaje dwutlenkiem węgla pochodzącym głównie z rozkładu martwej materii organicznej oraz z oddychania korzeniowego roślin. Ciśnienie cząstkowe $CO_2$ w glebie klimatu umiarkowanego wynosi ok. 0.5% obj. i jest kilkanaście razy większe od aktualnej koncentracji $CO_2$ w atmosferze (Dörr i Münnich 1980). W klimacie wilgotnym i gorącym udział ten może wzrastać do kilku procent. Nasycona dwutlenkiem węgla woda rozpuszcza ziarna węglanu wapnia wzdłuż drogi infiltracji, co w uproszczeniu można przedstawić reakcją:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca^{++} + 2HCO_3^- \qquad (1)$$

Jony $HCO_3^-$ mogą być wprowadzane do wody również w procesie rozpuszczania $CaCO_3$ przez kwasy humusowe (Vogel i Ehhalt 1963).
Przy kontakcie infiltrującej wody z atmosferą jaskini z reguły następuje wydzielanie się wolnego $CO_2$ i wytrącanie węglanu wapnia krystalizującego w postaci kalcytu lub aragonitu we wspomnianych wyżej formach naciekowych.

Infiltrująca woda zawiera również szereg pierwiastków śladowych m.in. uran i tor. Uran tworzy dobrze rozpuszczalne związki kompleksowe z węglanami, natomiast tor jest adsorbowany na minerałach ilastych w procesie infiltracji. W rezultacie woda wpływająca do jaskini zawiera zwykle do kilku ppm uranu, natomiast jest prawie całkowicie pozbawiona toru. Zjawisko to jest podstawą metody datowania materiału jaskiniowego przez pomiar stosunku $^{230}Th/^{234}U$.




Rys. 1. Proces tworzenia form naciekowych w jaskiniach krasowych (Hennig et al. 1980)

Tabela 1

Proces formowania składu izotopowego inkluzji wodnych i kalcytu naciekowych form jaskiniowych

| REZERWUAR | $\delta^{13}C_{PDB}$ [‰] | $\delta^{18}O_{SMOW}$ [‰] | $\delta D_{SMOW}$ [‰] | $^{14}C$ [pmc] 1) |
|---|---|---|---|---|
| 1. Atmosfera | | | | |
| - atmosferyczny $CO_2$ | -7.5 2) | +41 | - | 100±10 3) |
| - opady | - | -9.6 4) | -68.4 4) | - |
| 2. Strefa infiltracji | | | | |
| - glebowy $CO_2$ | -25±5 5) | $\alpha_{CO_2-H_2O}\ \delta^{18}_{OPAD}$ | - | 100±10 |
| - infiltrująca woda | - | $\delta^{18}_{OPAD}$ 6) | $\delta D_{OPAD}$ | - |
| - glebowy $CaCO_3$ | 0±2 7) | 20-30 | - | 0 |
| - jony $HCO_3^-$ | -11 - -14 | $\alpha_{HCO_3^--H_2O}\ \delta^{18}_{OPAD}$ | - | 50÷100 |
| 3. Jaskinia | | | | |
| - inkluzje wodne | - | $\delta^{18}_{OPAD}$ 8) | $\delta D_{OPAD}$ | - |
| - $CaCO_3$ formującego się stalagmitu | -10 - -13 | $\alpha_{KALCYT-H_2O}\ \delta^{18}_{OPAD}$ | - | 50÷100 |

1) pmc - procent węgla "współczesnego" (0.95 aktywności standardu NBS oxalic acid);
2) średnia dla półkuli północnej w 1978 r. (Keeling et al. 1979);
3) dla okresu przed 1953 r.;
4) średnia ważona wielkością opadów za lata 1975-1982 dla Krakowa;
5) szata roślinna klimatu umiarkowanego (typ metabolizmu $C_3$);
6) założenie, że infiltrująca woda reprezentuje roczną średnią ważoną opadów w danym miejscu;
7) węglany pochodzenia morskiego;
8) wartość $\delta^{18}O$ wody inkluzyjnej może być modyfikowana przez proces wymiany izotopowej z kalcytem stalagmitu;

$\alpha_{a-b}$ - równowagowe współczynniki frakcjonowania izotopów tlenu.

W procesie formowania stalagmitów dochodzi często do powstawania mikroprzestrzeni wypełnionych wodą infiltracyjną, zwanych wrostkami ciekłymi lub inkluzjami wodnymi (z ang. "fluid inclusions"). Kształt wrostków jest najczęściej elipsoidalny, o maksymalnym wymiarze od 10 do 50 μm. Ich rozkład przestrzenny w warstwach stalagmitu jest bardzo niejednorodny; średnia zawartość wody w kalcycie zmienia się w granicach od 0.01 do 0.1% wag. (Schwarcz et al. 1976).

W tabeli 1 przedstawiono schematycznie proces formowania składu izotopowego kalcytu stalagmitów ($^{13}C$ i $^{18}O$) oraz wody inkluzyjnej (D i $^{18}O$). Koncentracje poszczególnych izotopów podane są w jednostkach $\delta$ (odchylenie w promilach od składu izotopowego ogólnie przyjętego standardu). Koncentrację $^{18}O$ w kalcycie i w wodzie inkluzyjnej podane są względem standardu SMOW (średnia woda oceaniczna), natomiast zawartość węgla $^{13}C$ podana jest względem standardu PDB (kalcyt budujący rostrum belemnita Belemnitella americana z formacji Peedee wieku kredowego, Południowa Karolina).

Zawartość $^{18}O$ w kalcycie formujących się stalagmitów może być wykorzystana do określenia temperatury procesu wytrącania się $CaCO_3$ w analogiczny sposób, jak to zaproponował Urey i wsp. (Urey et al. 1948) dla morskich osadów węglanowych. Równowagowy współczynnik frakcjonowania w procesie wymiany izotopowej tlenu pomiędzy kalcytem i wodą $\alpha_{cw}$ zależy w następujący sposób od temperatury (patrz np. Schwarcz et al. 1976):

$$1000 \ln\alpha_{cw} = 2.78\ 10^6\ T^{-2} - 2.89, \qquad (2)$$

gdzie:

$\alpha_{cw} = (^{18}O/^{16}O)_{kalcyt}/(^{18}O/^{16}O)_{woda}$ - równowagowy współczynnik frakcjonowania kalcyt-woda,

T - temperatura procesu wymiany izotopowej [K].

Mierząc zawartość $^{18}O$ w kalcycie oraz w infiltrującej wodzie można z równania (2) wyznaczyć temperaturę panującą w jaskini w czasie formowania się poszczególnych warstw stalagmitu. Ponieważ temperatura jaskini dobrze oddaje średnią długoterminową roczną temperatury na powierzchni (Thompson et al. 1975), możliwość jej określenia w powyższy sposób dla poszczególnych warstw stalagmitu ma duże znaczenie dla paleoklimatologii.

Aby przedstawiona powyżej metoda określania paleotemperatury dawała prawidłowe rezultaty, muszą być spełnione dwa podstawowe warunki:

1) proces wytrącania $CaCO_3$ z infiltrującej wody powinien zachodzić w warunkach pełnej równowagi izotopowej,
2) powinna być znana zawartość tlenu $^{18}O$ wód infiltrujących do jaskini w całym okresie formowania się stalagmitu.

Założenie o równowadze izotopowej może być sprawdzone eksperymentalnie. Hendy (1971) zaproponował następujące kryteria weryfikacyjne: a) brak korelacji pomiędzy zawartością tlenu $^{18}O$ i węgla $^{13}C$ w materiale stalagmitu,

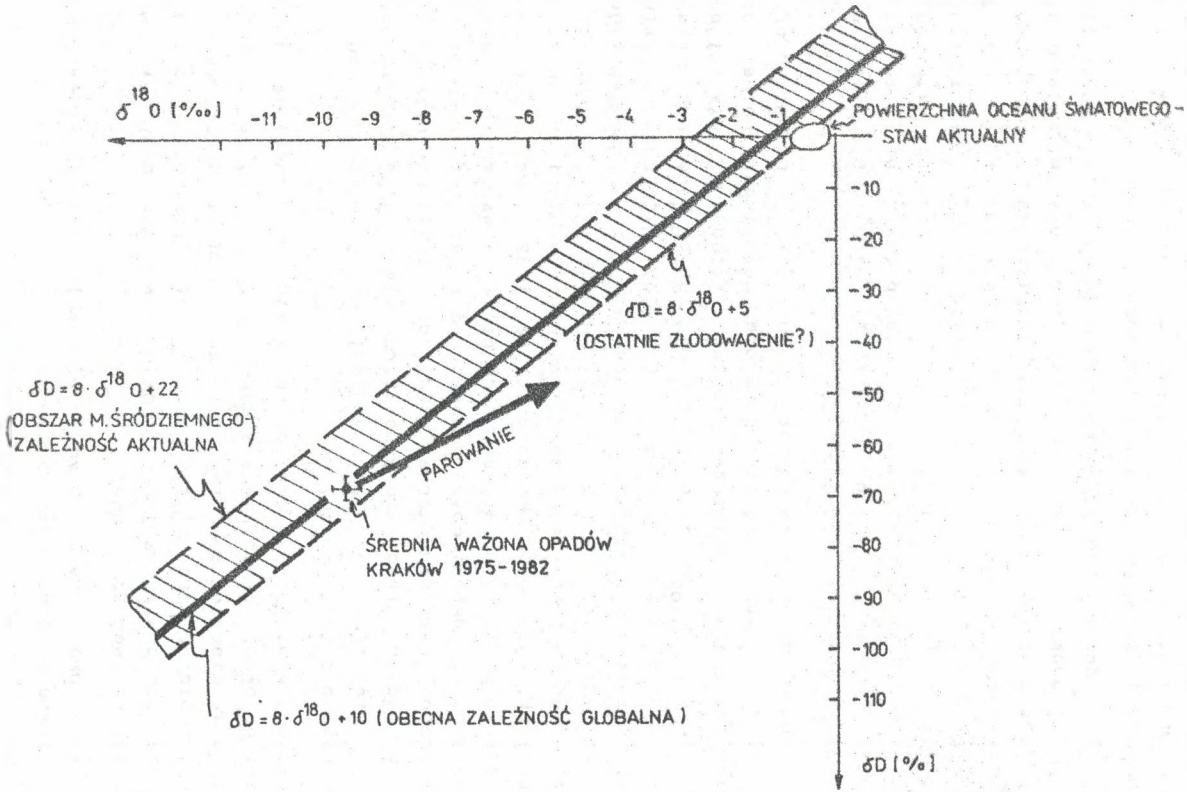
b) stała koncentracja $^{18}O$ w obrębie pojedynczej warstwy. Należy dodać, że pośrednim sposobem sprawdzenia założenia 1) może być również pomiar składu izotopowego współcześnie formujących się stalagmitów i porównanie temperatury wyznaczonej ze wzoru (2) z aktualnie mierzoną w jaskini (przy założeniu niezmienionych warunków procesu wytrącania $CaCO_3$ w badanym przedziale czasowym).

Najprostszą formą realizacji założenia 2) byłby bezpośredni pomiar. Wrostki ciekłe dostarczają tutaj odpowiedniego materiału (woda zamykana w procesie wytrącania $CaCO_3$). Niestety, istnieją duże trudności pomiarowe w analizowaniu małych ilości wody (typowa objętość wody uzyskiwana z 30 g kalcytu wynosi 0.05 ml).
Ponadto nie jest do końca wyjaśniony problem ewentualnej wymiany izotopowej między tlenem w wodzie inkluzyjnej a tlenem kalcytu już po uformowaniu się inkluzji. Efekt taki obserwowany jest w wodach termalnych (Truesdell i Hulston 1980).

Pośrednim rozwiązaniem jest pomiar deuteru ($\delta D$) w wodzie inkluzyjnej i wyliczenie koncentracji tlenu $^{18}O$ za pomocą znanej relacji pomiędzy $\delta D$ i $\delta^{18}O$ w wodach opadowych. Relacja ta, bardzo dobrze spełniona dla współczesnych wód opadowych, ma następującą postać:

$$\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 10 \qquad (3)$$

Analizując więc zawartość deuteru w wodzie inkluzyjnej (co jest technicznie łatwiejsze) można za pomocą zależności (3) wyznaczyć interesującą nas koncentrację tlenu $^{18}O$ tej wody, a w konsekwencji temperaturę formowania się inkluzji. Pewną komplikację stanowi tutaj fakt, iż nie ma całkowitej pewności, w jaki sposób zależność (3) ewoluowała w przeszłości geologicznej Ziemi. W szczególności istnieje przekonanie, iż wyraz wolny w równaniu (3), zwany parametrem d lub nadmiarem deuteru (z ang. "deuterium excess"), fluktuował wraz ze zmianami klimatu w przeszłości, ponieważ jest on kontrolowany przez średnią wilgotność względną nad obszarami źródłowymi dla atmosferycznej pary wodnej (Merlivat i Jouzel 1979). Ostatnie pomiary składu izotopowego lodu profili głębokościowych wielkich czap lodowych Antarktydy (Jouzel et al. 1982) oraz analizy izotopowe głębokich wód podziemnych Północnej Sahary (Sonntag et al. 1979) wydają się wskazywać, iż istotnie nadmiar deuteru był w czasie ostatniego zlodowacenia znacząco mniejszy (wynosił ok. 5). Ponadto należy brać pod uwagę lokalne efekty, jak np. znacznie większą wartość parametru d (~22) we współczesnych wodach opadowych rejonu Morza Śródziemnego, spowodowaną znacznym udziałem pary wodnej pochodzenia lokalnego, odparowanej w innych warunkach termodynamicznych niż typowa para oceaniczna (Gat i Magaritz 1980).
Rysunek 2 przedstawia prawdopodobny zakres zmienności relacji $\delta D$ - $\delta^{18}O$ dla wód opadowych w okresie ostatnich kilkuset tysięcy lat.




Rys. 2. Przypuszczalne fluktuacje zależności $\delta D - \delta^{18}O$ w opadach atmosferycznych na przestrzeni ostatnich kilkuset tysięcy lat

Jeżeli brak jest możliwości analizy koncentracji deuteru w inkluzjach wodnych, transformacja zmian zawartości tlenu $^{18}O$ w kalcycie stalagmitów na zmiany paleotemperatury musi uwzględniać następujące czynniki:

1. Zmiana równowagowego współczynnika frakcjonowania kalcyt - woda $\alpha_{cw}$ z temperaturą wynosi w otoczeniu 20°C -0.24‰/°C (zawartość $^{18}O$ w kalcycie rośnie ze spadkiem temperatury procesu wytrącania ($CaCO_3$).

2. W okresach zlodowaceń następował wzrost średniej koncentracji tlenu $^{18}O$ w oceanach spowodowany efektem izotopowym (preferującym lżejsze izotopy tlenu w procesie parowania) przy kumulowaniu dużych ilości wody w formie lodu w lodowcach obszarów podbiegunowych. Wielkość tego efektu została oszacowana na ok. 1.5‰ (Shackleton i Opdyke 1973). Średni spadek temperatury powietrza (średnia globalna) dla okresu ostatniego zlodowacenia szacowany jest na ok. 5°C (Gates 1976). Stąd przewidywany efekt wzrostu koncentracji $^{18}O$ w wodach opadowych na skutek wzrostu średniej zawartości $^{18}O$ w oceanie wynosi ok. -0.30‰/°C.

3. Skład izotopowy opadów w danym miejscu może być, w pierwszym przybliżeniu, określony poprzez skład izotopowy oceanicznej pary wodnej oraz średnią różnicę temperatury powietrza w obszarze źródłowym dla tej pary ($T_{oc}$) i w punkcie opadu ($T_{op}$). Różnica ta w ustalonych warunkach cyrkulacji atmosferycznej jest stała (średnia roczna) przy wyraźnych fluktuacjach sezonowych, zwiększających się przy posuwaniu się w głąb kontynentu. Korelacja pomiędzy wieloletnimi średnimi miesięcznymi koncentracji $^{18}O$ w opadach a średnią temperaturą powietrza w danym miesiącu wynosi dla Europy Środkowej ok. +0.35‰/°C (Różański et al. 1982). Wydaje się, że do wyznaczania paleotemperatury należy stosować raczej wspomnianą relację sezonową wyznaczoną dla danego obszaru badań niż często cytowaną wartość 0.7‰/°C, wyznaczoną przez Dansgaarda (1964) dla średnich rocznych koncentracji $^{18}O$ w opadach i temperatury powietrza dla różnych stacji. Sezonowość może być tutaj traktowana jako symulacja dużego zakresu zmian klimatycznych w krótkim okresie czasu.

4. W przypadku gdy wilgotność względna w jaskini jest mniejsza od 100% występuje efekt parowania zmieniający skład izotopowy wody, a zatem również i kalcytu przy niezmienionej temperaturze otoczenia. Należy zatem, o ile to możliwe, pobierać materiał do analiz z partii jaskini oddalonych od wylotu, gdzie ruch powietrza jest minimalny i warunki nasycenia są z dużym prawdopodobieństwem spełnione.

Stąd prawdopodobny sumaryczny efekt zmian $\delta^{18}O$ kalcytu stalagmitów z temperaturą dla obszaru Europy Środkowej wyniesie:

$$\Delta^{18}o/T = (-0.24 - 0.30 + 0.35)‰/°C \cong -0.2‰/°C \qquad (4)$$

A zatem zmiany $\delta^{18}O$ kalcytu mogą być efektywnie transformowane na zmiany średniej temperatury otoczenia. W każdym indywidualnym przypadku wyli-

czanie zmian paleotemperatury powinno być jednak poprzedzone szczegółową dyskusją punktów 3 i 4 z wyznaczeniem temperaturowej zależności składu izotopowego opadów dla danego obszaru.

W przeciwieństwie do tlenu $^{18}O$ zmiany zawartości węgla $^{13}C$ w kalcycie stalagmitów nie mają prostej relacji do zmian parametrów klimatycznych. Jak wynika z tabeli 1 i równania (1), skład izotopowy węgla w kalcycie jest kontrolowany poprzez $\delta^{13}C$ dwutlenku węgla znajdującego się w glebie. Jeżeli rozpuszczanie $CaCO_3$ zachodzi tylko na drodze reakcji (1) i $\delta^{13}C_{CO_2} \approx$ - 25‰, to kalcyt formujących się w jaskini stalagmitów powinien mieć zawartość $^{13}C$ na poziomie -12.5‰. Ponieważ $\delta^{13}C_{CaCO_3}$ w gruncie zmienia się w niewielkich granicach (0±2)‰, skład izotopowy węgla w kalcycie stalagmitów powinien być dość czułym wskaźnikiem warunków panujących w wierzchniej warstwie gleby. $\delta^{13}C_{CO_2}$ w glebie może zmieniać się w szerokich granicach w zależności od typu metabolizmu roślin: (-14 ± 4)‰ dla typu $C_4$ i (-25 ± 5)‰ dla typu $C_3$ charakteryzującego rośliny klimatu umiarkowanego (Mook 1980).

A zatem oprócz zależności temperaturowej współczynników frakcjonowania w układzie $CO_2 \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- \rightarrow CO_3^{--} \rightarrow CaCO_3$, zmiany szaty roślinnej i warunków glebowych w obszarze zasilania jaskini powinny indukować zmiany $^{13}C$ kalcytu stalagmitów, jednak w sposób skrajnie trudny do ilościowej oceny. Dotychczasowe pomiary nie wykazują żadnej korelacji pomiędzy temperaturą jaskini wyznaczoną z pomiaru $^{18}O$ a zawartością węgla $^{13}C$ w kalcycie (Harmon et al. 1978).

## III DATOWANIE MATERIAŁU JASKINIOWEGO METODAMI IZOTOPOWYMI

Dyskutowana w poprzednim ustępie możliwość określania paleotemperatury poprzez pomiar $\delta^{18}O$ naciekowych form jaskiniowych wymaga dysponowania odpowiednią metodą kalibracji czasowej obserwowanych fluktuacji składu izotopowego kalcytu. Dotychczas stosowano następujące techniki izotopowe do datowania materiału jaskiniowego:

Metoda $^{14}C$ - szeroko stosowana w archeologii, ma tutaj mniejsze znaczenie z uwagi na niewystarczający zasięg czasowy (40÷50 tys. lat), a przede wszystkim z uwagi na trudności interpretacyjne. Zgodnie z równaniem (1) stalagmit formujący się przed erą bombową (przed 1953 r.) powinien posiadać początkową aktywność węgla $^{14}C$ na poziomie 50% węgla współczesnego (0.95 aktywność standardu NBS oxalic acid). Zawartość węgla $^{14}C$ we współczesnych wodach infiltracyjnych zasilanych przed 1953 r. waha się od 50÷100% węgla współczesnego. Stąd zasadnicza trudność w dokładnym określeniu wieku poszczególnych warstw stalagmitu.

Metoda stosunku $^{230}Th/^{234}U$ - jest to niewątpliwie najlepsza i najszerzej stosowana obecnie metoda datowania materiału jaskiniowego. Jak wspomniano

we wstępie, w procesie infiltracji wody opadowej do jaskini zostaje z niej całkowicie usunięty tor generując pełną nierównowagę izotopową pomiędzy $^{234}U$ a jego produktem rozpadu $^{230}Th$. Przez pomiar stosunku $^{230}Th/^{234}U$ w materiale stalagmitu można określić czas, który upłynął od momentu odkładania się danej warstwy kalcytu. Zasięg czasowy metody wynosi 300-350 tys. lat. Metoda ta dyskutowana jest szczegółowo przez autorów w oddzielnym referacie (Duliński i Różański 1983).

Czynione są również ostatnio próby zastosowania metody termoluminescencyjnej (TL) i spinowego rezonansu elektronowego (ESR) do datowania materiału jaskiniowego (Hennig 1979, Hennig et al. 1981).

## IV UWAGI KOŃCOWE

Formy naciekowe jaskiń krasowych są ważnym źródłem informacji o zmianach klimatu obszarów kontynentalnych w okresie ostatnich kilkuset tysięcy lat. Pomiar składu izotopowego kalcytowego materiału jaskiniowego($\delta^{18}O$) może dostarczyć interesujących informacji o zmianach temperatury otoczenia w okresie odkładania danej formy naciekowej.Pomiar stosunku $^{230}Th/^{234}U$ pozwala na czasową kalibrację rejestrowanych fluktuacji składu izotopowego.

Wrostki ciekłe, obecne w materiale stalagmitów, reprezentują bezpośrednie źródło informacji o zmianach składu izotopowego ($\delta D$) wód infiltracyjnych w okresie wzrostu stalagmitu. Analizy składu izotopowego inkluzji mogą mieć duże znaczenie dla hydrogeologii izotopowej.

Zakład Fizyki Środowiska MIFiTJ AGH w Krakowie podjął działania mające na celu uruchomienie możliwości analiz składu izotopowego kalcytu stalagmitów ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) i inkluzji wodnych ($\delta D$) oraz datowania materiału jaskiniowego metodą stosunku $^{230}Th/^{234}U$.
Sądzimy, że rozszerzenie badań nad klimatem Polski o badania izotopowe materiału jaskiniowego powinno przyczynić się do pełniejszego poznania fluktuacji tego klimatu w przeszłości i uściślenia chronologii późnego Plejstocenu.

## LITERATURA

Dansgaard W., 1964, Stable isotopes in precipitation. Tellus, 16: 436-467

Dansgaard W., Johnson S.J., Clausen H.B. and Gundestrup N., 1973, Stable isotope glaciology. Medd. on Grønland, 197: 1-53.

Dörr H. and Münnich K.O., 1980, Carbon-14 and carbon-13 in soil $CO_2$. Radiocarbon, 22: 909-918.

Duliński M., Różański K., 1983, Datowanie kontynentalnych osadów węglanowych metodą stosunków $^{230}Th/^{234}U$, $^{231}Pa/^{235}U$, $^{234}U/^{238}U$ - uwagi metodyczne. "Metody geochronologii bezwzględnej", Gliwice.

Dupplessy J.C., Labeyre J., Lalou C. and Nguyen H.V., 1970. Continental climatic variations between 130,000 and 90,000 years B.P. Nature, 226: 631-633.

Gascoyne M., Schwarcz H.P. and Ford D.C., 1980. A paleotemperature record for the mid-Wisconsin in Vancouver Island. Nature, 285: 474-476.

Gat J.R. and Magaritz M., 1980. Climate variations in the Eastern Mediterranean Sea Area. Naturwissenschaften, 67: 80-87.

Gates W.L., 1976, Modeling the ice-age climate. Science, 191: 1138-1144.

Harmon R.S., Schwarcz H.P. and Ford D.C., 1978. Stable isotope geochemistry of speleothems and cave waters from the Flint Ridge-Mammoth Cave System, Kentucky: Implications for terrestrial climate change during the period 230,000 to 100,000 years B.P. J. Geol., 86: 373-384.

Hendy C.H., 1971, The isotope geochemistry of speleothems - I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimatic indicators. Geochim. et Cosmochim. Acta, 35: 801-824.

Hennig G.J., 1979, Beigräge zur Th-230/U-234 - Altersbestimmung von Höhlensintern sowie ein Vergleich der erzielten Ergebnisse mit denen anderer Absolutdatierungsmethoden. Praca doktorska, Uniwersytet Köln: 25-37.

Hennig G.J., Bangert U. and Herr W., 1980, Dating of speleothem by disequilibria in the U-decay series. British Museum Occasional Paper No 21 73-82.

Hennig G.J., Herr W., Weber E. and Xirotiris N.I., 1981, ESR-dating of the fossil hominid cranium from Petralona Cave, Greece. Nature, 292: 533--536.

Jouzel C., Merlivat L. and Lorius C., 1982, Deuterium excess in an East Antarctic ice core suggests higher relative humidity at the oceanic surface during the last glacial maximum. Nature, 299: 688-691.

Keeling C.D., Mook W.G. and Tans P.P., 1979, Recent trends in the C-13/ /C-12 ratio of atmospheric carbon dioxide. Nature, 277: 121-123.

Lorius C., Merlivat L., Jouzel J. and Pourchet M., 1979, A 30,000-yr isotope climatic record from Antarctic ice. Nature, 280: 644-647.

Merlivat L. and Jouzel J., 1979. Global climate interpretation of the deuterium-oxygen-18 relationship for precipitation. J. Geophys. Res., 84: 5029-5033.

Mook W.G., 1980, Carbon-14 in hydrogeological studies. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry vol. 1. The Terrestrial Environment A (P. Fritz and J. Ch. Fontes Editors). Elsevier Sci. Publ. Comp.: 49-74

Różański K., Sonntag C. and Münnich K.O., 1982, Factors controlling stable isotope composition of European precipitation. Tellus, 34: 142-150.

Savin S.M., 1977, The history of the earth's surface temperature during the past 100 million years. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 5: 319-355.

Schwarcz H.P., Harmon R.S., Thompson P. and Ford D.C., 1976. Stable isotope studies of fluid inclusions in speleothems and their paleoclimatic significance. Geochim. et Cosmochim. Acta, 40: 657-665.

Shackleton N.J. and Opdyke N.D., 1973, Oxygen isotope and paleoclimatic stratygraphy of equatorial Pacific core V28-238; Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a $10^5$ and $10^6$ year scale. Quat. Res., 3: 39-55.

Sonntag C., Klitzsch E., Lohnart E.P., El-Shazly E.M., Münnich K.O., Junghans Chr., Thorveihe U., Weistroffer K., Svailem F.M., 1978, Paleoclimatic information from deuterium and oxygen-18 in carbon-14 dated north Saharian groundwaters: grondwater formation in the past. Isotope Hydrology 1978. IAEA, Vienna, vol. II, 569-581.

Thompson P., Schwarcz H.P. and Ford D.C., 1974. Continental Pleistocene climatic variations from speleothems age and isotopic data. Science, 184: 893-895.

Thompson P., Schwarcz H.P. and Ford D.C., 1976, Stable isotope geochemistry, geothermometry and geochronology of speleothems from West Virginia. Geol. Soc. Am. Bull., 87: 1730-1738.

Truesdell A.H. and Hulston J.R., 1980, Isotopic evidence on environments of geothermal systems. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry vol. 1. The Terrestrial Environment A. (P. Fritz and J. Ch. Fontes Editors), Elsevier Sci. Publ. Comp.: 179-219.

Urey H.C., Epstein S., McKinney C. and Mc Crea J., 1948. Method for measurement of paleotemperatures. Geol. Soc. Am. Bull., 62: 1359-1360.

Vogel J.C. and Ehhalt D., 1963. The use of carbon isotopes in groundwater studies. [w:] Radioisotopes in Hydrology IAEA, Vienna: 355-369.

## ИЗОТОПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕЩЕРНЫХ НАТЁКОВ И ИХ ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Р е з ю м е

Дискутированы теоретические основы применения изотопного состава кальцита и водных включении сталактитов и сталагмитов в палеоклиматических исследованиях. Измерения концентрации кислорода - 18 в калците сталагмитов вместе с измерением концентрации дейтерия водных включении могут доставить информацию о колебаниях температуры окружающей среды в периоде формирования сталагмитов. Отношение $^{230}Th/^{234}U$ в кальците сталагмитов делает возможным датирование слоии сталагмитов вплоть до 350 000 лет назад.

## PALEOCLIMATIC SIGNIFICANCE OF STABLE ISOTOPES STUDIES OF SPELEOTHEMS

S u m m a r y

Paleoclimatic significance of stable isotopes studies of cave material (speleothems and fluid inclusions) is throughly discussed. The observed variations of oxygen-18 content is consecutive layers of stalactites and stalagmites can be effectively transformed to changes of paleotemperature provided that stable isotope content of infiltration waters is known and proper dating method is available. The ratio $^{230}Th/^{234}U$ is at present the most convenient technique to date speleothems back to 350,000 years. Fluid inclusions provide a unique possibility to measure variations in deuterium content of cave waters during the growth period of the investigated speleothem. This information is of great importance to isotope hydrology.