

Marek DULIŃSKI, Jerzy KULIŚ

Międzyresortowy Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

NAJNOWSZE WYNIKI DATOWAŃ METODĄ $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ORAZ ANALIZ KONCENTRACJI
IZOTOPÓW STABILNYCH W NACIEKACH KALCYTOWYCH Z JASKIŃ
POŁUDNIOWO-CENTRALNEJ POLSKI

Streszczenie: Autorzy opisują podstawy fizyczne datowania nacieków jaskiniowych metodą uranowo-torową oraz podstawy paleotermometrii izotopowej wykorzystującej pomiary $\delta^{18}\text{O}$ i δD w naciekach. Szczegółowo opisano procedury laboratoryjne stosowane w badaniach nacieków. Wykonano oznaczenia nacieków metodą uranowo-torową dwóch warstw stalagmitu z jaskini Bystrej oraz dwóch warstw. Zebra naciekowego z jaskini Bandzioch Kominiarski w Tatrach Zachodnich oraz polewy naciekowej i stalagmitu z Jaskini Wierchowskiej Górnej na Wyżynie Krakowsko-Wieluńskiej. We wszystkich próbkach wykonano pomiary $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w węglanie kalcytu oraz pomiary δD inkluzji wodnych zawartych w kalcyście. Na podstawie wyników pomiarów izotopowych wyznaczono paleotemperatury izotopowe.

WSTĘP

Jaskinie krasowe są jednym z najważniejszych tworów na obszarach lądowych zawierających informacje o przebiegu lokalnych zmian klimatycznych w plejstocenie. Od ok. 20 lat szczególnym zainteresowaniem badaczy cieszą się jaskiniowe nacieki kalcytowe (stalagmity, stalaktyty, polewy naciekowe) powstające w wyniku wytrącania CaCO_3 z wodnych roztworów węgla wapnia. Rozwój badań nad zachowaniem się aktywnoców w środowisku przyrodniczym stworzył podstawy do datowania tych utworów metodą $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (Rosholt, Antal, 1962; Hennig et al, 1983).

W artykule przedstawiono wyniki datowań kalcytowych osadów jaskiniowych wraz z rezultatami analiz koncentracji izotopów trwałych tlenu, węgla i wodoru uzyskane ostatnio w Zakładzie Fizyki Środowiska Międzyresortowego Instytutu Fizyki i Techniki Jądrowej w Krakowie.

PODSTAWY TEORETYCZNE

Szczególna łatwość, z jaką tor na drodze infiltracji wody jest usuwany w postaci produktów hydrolizy czy adsorpcji powierzchniowej na minerałach ilastych sprawia, że wraz z CaCO_3 w jaskini współstrącany jest praktycznie tylko uran. Tak więc, w chwili powstawania nacieku, równowaga promieniotwórcza w szeregu ^{238}U jest istotnie zaburzona (w siatkę krystaliczną CaCO_3 wbudowane są jądra ^{238}U i ^{234}U , brak natomiast jąder izotopu pochodnego - ^{230}Th). Wraz z upływem czasu, równowaga w szeregu

uranowym jest przywracana wskutek rozpadu ^{234}U . Mierząc stopień dojścia układu do stanu równowagi można określić czas, jaki upłynął od momentu powstania nacieku. Czas ten związany jest ze stosunkami aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ i $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ znanym równaniem:

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = \frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}} \cdot \{1 - \exp(-\lambda_{230} \cdot t)\} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \cdot \left(1 - \frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}}\right) \cdot \{1 - \exp(-(\lambda_{230} - \lambda_{234}) \cdot t)\} \quad (1)$$

gdzie $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ - aktualnie mierzone stosunki aktywności podanych izotopów, λ_{230} i λ_{234} - stałe rozpadu odpowiednio dla ^{230}Th i ^{234}U . Metoda ta pozwala na praktyczne określanie wieku do ok. 350 tys. lat wstecz.

Specyfika izotopowych procesów wytrącania CaCO_3 stwarza możliwość wyznaczania tzw. paleotemperatur izotopowych tj. temperatur panujących w jaskini w chwili powstawania nacieku. Praktyczne wyznaczanie paleotemperatur odbywa się na podstawie znajomości temperaturowej zależności współczynnika frakcjonowania izotopów tlenu w układzie $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Zależność tę określa wzór (O'Neil et al, 1969):

$$1000 \cdot \ln \alpha_{\text{c-w}} = 2.78 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 2.89 \quad (2)$$

gdzie $\alpha_{\text{c-w}} = (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{c}}) / (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{w}})^{1/2}$ - równowagowy współczynnik frakcjonowania izotopów tlenu w układzie kalcyt-woda, T - temperatura w skali bezwzględnej. Jak wynika z powyższego równania, w celu określenia paleotemperatur niezbędna jest znajomość koncentracji tlenu ^{18}O w kalcycie i wodzie infiltracyjnej, z której kalcyt ten powstał. O ile pomiar $\delta^{18}\text{O}$ w kalcycie nie przedstawia większych trudności, to wyznaczenie $\delta^{18}\text{O}$ dla wód infiltracyjnych w przeszłości jest kłopotliwe. Z uwagi na zmienność składu izotopowego tych wód w czasie, nie można w tym przypadku stosować danych dotyczących wód współczesnych. Istnieje eleganckie ominięcie tego problemu, polegające na pomiarze składu izotopowego tzw. ciekłych wrostków (z ang. fluid inclusions), czyli mikroprzestrzeni w strukturze kalcytu, całkowicie lub częściowo wypełnionych wodą z okresu jego powstawania.

Jednakże wykazano, że wartość $\delta^{18}\text{O}$ w ciekłych wrostkach jest na bieżąco modyfikowana wskutek wymiany izotopowej z otaczającym je kalcylem i nie może służyć do określania paleotemperatur (Różański, Duliński, 1988; Duliński, 1988). Pośrednią metodę stanowi pomiar koncentracji deuteru (δD) i wyliczenie wartości $\delta^{18}\text{O}$ wg zależności wiążącej δD i $\delta^{18}\text{O}$ w wodach meteorycznych na danym terenie. Wcześniejsze badania terenowe pokazały, że na obszarze południowo-centralnej Polski można stosować do tego celu

relację globalną:

$$\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10 \quad (\text{Różański, Duliński, 1987}).$$

Informacje paleoklimatyczne wynikające ze znajomości koncentracji węgla ^{13}C w naciekach są z reguły zatarte różnego typu efektami towarzyszącymi wytrącaniu kalcytu a prowadzącymi do frakcjonowania izotopów węgla. Niemniej izotop ten może spełniać rolę pomocniczą niosąc pośrednio informacje jakościowe o stopniu i intensywności rozwoju szaty roślinnej na danym terenie, czy przebiegu procesów wytrącania $CaCO_3$.

OBSZAR BADAŃ

Badane nacieki pochodziły z obszaru polskiej części Tatr oraz z Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej. Wykaz próbek wraz z ich lokalizacją przedstawia Tabela 1.

Jaskinia Wierchowska Górna położona jest w górnej części Doliny Kluczwody, we wsi Wierchowcie, woj. krakowskie. Jest rozwinięta poziomo na długości 950 m przy deniwelacji ok. 25 m. Posiada trzynaście otworów na wysokościach ok. 390, 388 i 399 m n.p.m. Próbkę KG21z stanowiła zewnętrzna część polewy naciekowej z przyrośniętym stalagmitem. Zbudowana była z drobnokrystalicznego kalcytu. Próbkę KG22 stanowił stalagmit o wysokości ok. 20 cm i średnicy u podstawy 7 cm z wyraźnie widocznymi warstwami przyrostowymi. Do badań wyseparowano warstwę środkową, stosunkowo najmniej zanieczyszczoną, zbudowaną z drobnokrystalicznego kalcytu. Miąższość jej mierzona na osi stalagmitu wynosiła ok. 4 cm, a od warstw starszej i młodszej oddzielona była wyraźnymi powierzchniami erozyjnymi.

Jaskinia Bystra położona jest u podstawy Kalackiej Turni, w pobliżu wywierzyska Bystrej i posiada otwór na wysokości 1178 m n.p.m., tj. ok. 20 m nad dnem Doliny Bystrej. Rozwinięta jest poziomo w wapieniach środkowego triasu i malmo-neokomu. Długość jej korytarza wynosi 1200 m, deniwelacja 20 m. Posiada system wodny mający połączenie z wywierzyskiem Bystrej (Zwoliński, 1987) w przeszłości penetrowany przez wody wytopione z lodowca podczas glacjałów: środkowopolskiego i północnopolskiego. Mały stalagmit KG16 wydobyty został z bocznego korytarza między IV a V syfonem (J. Głazek, inf. pryw.). Był zbudowany z przezroczystego, średniokrystalicznego kalcytu. Do badań wykorzystano warstwę zewnętrzną, oznaczoną kodem KG16-II. Stalagmit KG17 (o wys. ok. 7 cm i średnicy u podstawy 8 cm) znaleziony został na bloku zawałiska pokrytego szarym mułem. Sam także pokryty był mułem wykazując równocześnie ślady korozji. Miąższość warstwy zewnętrznej sięgała 3 cm. Oznaczono ją symbolem KG17-II.

Jaskinia Bańdzioch Kominiarski znajduje się w północno-wschodnim zboczu Kominiarskiego Wierchu nad Doliną Kościeliską. Jest jaskinią typu kaskadowego, złożoną z ciągów studni przedzielonych poziomymi lub mało nachylonymi odcinkami korytarzy. Posiada dwa otwory na wysokościach 1683 i 1456 m n.p.m. (Kardaś, 1980), czyli odpowiednio ok. 660 i 430 m nad dnem doliny. Rozwinięta jest w wapieniach jurajskich (fragment w piaskowcu

Tabela 1

Wykaz analizowanych próbek i ich lokalizacja

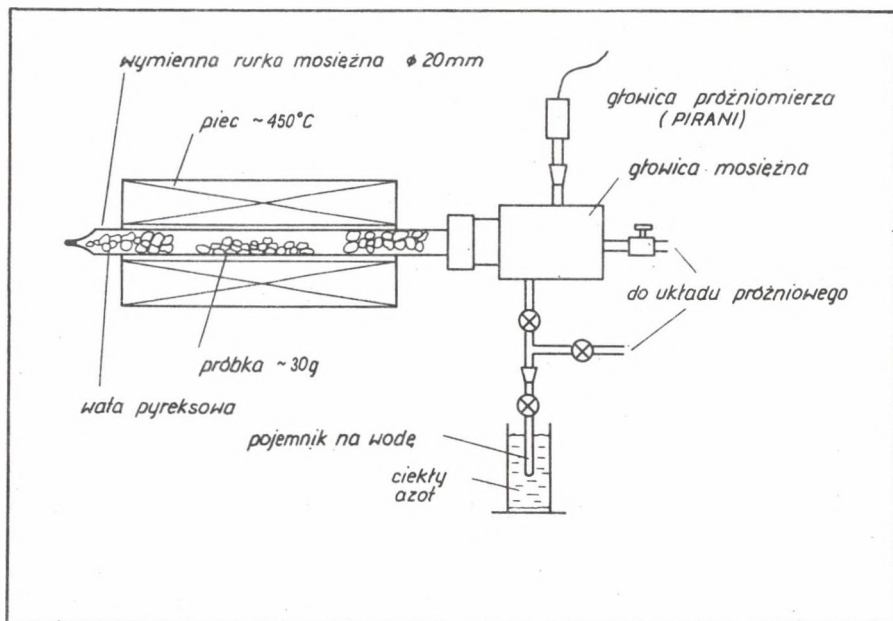
Obszar	Nazwa jaskini	Kod próbki	Uwagi
Tatry	Bystra	KG17-II	stalagmit - warstwa zewnętrzna
		KG16-II	stalagmit - warstwa zewnętrzna
	Bańdzioch Kominiarski	KG15-I	żebro naciekowe - warstwa wewnętrzna
		KG15-II	żebro naciekowe - warstwa zewnętrzna
Wyżyna Krakowsko- Wieluńska	Wierchowska Górna	KG21z	polewa naciekowa - warstwa zewnętrzna
		KG22	stalagmit - podstawa?

wapnistym) a łączna długość jej korytarzy wynosi 9200 m przy deniwelacji 562 m (Kardaś, 1986). Z jaskini tej zbadano jedno żebro naciekowe długości ok. 40 cm pobrane kilka metrów powyżej Mlecznego Progu, czyli ok. 100 m poniżej górnego otworu. W nacieku wyróżniono dwie warstwy wzrostowe: wewnętrzną - KG15-I i zewnętrzną - KG15-II.

METODY ANALITYCZNE

1. Ekstrakcja wody inkluzyjnej

Próbka kalcytu o masie 30-50 g wyseparowana z osiowej części pojedynczej warstwy wzrostowej nacieku jest poddawana dokładnemu oczyszczeniu mechanicznemu, po czym kruszy się ją wstępnie, umieszcza w mosiężnej rurce między dwoma warstwami waty pyreksowej, wkłada do pieca (jak na rys. 1) i wygrzewa przez 16 godzin w temperaturze 110°C z równoczesnym pompowaniem. Krok ten ma na celu usunięcie powierzchniowo zaadsorbowanej wody. Po zakończeniu wstępnego wygrzewania głowica wraz z rurką jest wyjmowana z pieca, po czym rurka zgniatana w dużym, ręcznym imadle. Całość powtórnie umieszczana jest w piecu a do głowicy dołącza się uprzednio dokładnie umyte, wysuszone i odpompowane szklane naczynko. Następnie próbka jest wygrzewana sukcesywnie w temperaturach 300°C, 400°C, 450°C (czas wygrzewania w każdej z tych temperatur - 1 godzina) a uwalniana woda inkluzyjna wymrażana w szklanym naczynku w temperaturze ciekłego azotu. Po zakończeniu ostatniego etapu wygrzewania naczynko ze zmrożoną wodą należy odpompować do ciśnienia poniżej 0.7 Pa a następnie, po zmianie kąpeli chłodzącej na mieszaninę aceton/ciekły azot, odpompować rozmrożony CO₂. Usunięcie dwutlenku węgla jest konieczne z punktu widzenia procedury przygotowawczej próbek dla pomiaru koncentracji deuteru.



Rys. 1. Schemat aparatury do ekstrakcji wody inkluzyjnej z kalcytu.

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus used for extraction inclusive water from calcite samples.

2. Pomiary $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ w kalcytcie oraz δD w wodzie inkluzyjnej

Próbki wód inkluzyjnych do pomiaru koncentracji deuteru przygotowuje się metodą stosowaną rutynowo w Pracowni Spektrometrii Masowej MIFiTu polegającą na redukcji wody na metalicznym uranie w temperaturze 600°C (Barański, 1976). Próbki o masach do 35 mg są wprowadzane do linii preparacyjnej wprost z naczynka, w którym zostały zebrane. Próbki o masach większych są uprzednio kapilarowane. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ w kalcytcie określa się w oparciu o pomiar CO_2 uwolnionego w reakcji ze 100% kwasem ortofosforowym.

Pomiary koncentracji izotopów trwałych wodoru, tlenu i węgla wykonano przy użyciu spektrometru masowego MICROMASS 602C (Vacuum Generators Ltd). Błąd pojedynczego pomiaru δD nie przekracza 1%, a błędy $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ - 0.1%.

3. Preparatyka chemiczna próbek do datowania metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Próbkę kalcytu po odzysku wody inkluzyjnej rozpuszcza się w 6M HCl, dodaje nośnika w postaci FeCl_3 , ściśle określoną ilość roztworu standardowego ^{232}U - ^{228}Th oraz ok. 5 ml 30% roztworu H_2O_2 , po czym roztwór odstawia się do następnego dnia. Następnie oddziela się osad poprzez dekantację i wirowanie, a roztwór doprowadza do stanu wrzenia na łaźni

piaskowej. Poprzez ostrożne wkraplanie stężonego NH_4OH do wrzącego roztworu wytrąca się $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (wraz z uranem i tor) i oddziela powstały osad przez dekantację i wirowanie. Otrzymany osad rozpuszcza się w takiej ilości stężonego HCl , aby uzyskać roztwór 8-9M, po czym przenosi się go za pomocą pipety na kolumnę jonowymienną wypełnioną żywicą DOWEX 1X8, 100-200 mesh, w formie Cl^- . W tej fazie uran wraz z żelazem jest adsorbowany w złożu, podczas gdy tor i wapń przechodzą swobodnie przez kolumnę. W celu uzyskania pełnego wymycia toru, przepuszcza się przez kolumnę dodatkowo ok. 50-70 ml 10M HCl . Bezbarwny eluat przenosi się na łaźnię piaskową i odparowuje do sucha. W celu wymycia z kolumny uranu i żelaza przepuszcza się przez nią i gromadzi w drugiej zlewce ok. 120 ml 0.1M HCl , po czym otrzymany roztwór odparowuje prawie do sucha. Gdy osad zaczyna wysychać rozpuszcza się go w 20 ml 0.5M H_2SO_4 , ochładza do temperatury pokojowej i przenosi do rozdzielacza. Dodaje się 20 ml 10% roztworu TiOA w ortoksylenie i wytrząsa energicznie przez 2 minuty. Na tym etapie następuje rozdział uranu od żelaza. Uran przechodzi do fazy organicznej, a żelazo pozostaje w fazie wodnej. Po rozdzieleniu się faz, faza wodna jest odrzucana. Operację tę powtarza się jeszcze trzykrotnie w celu kompletnego usunięcia żelaza. Do rozdzielacza wlewa się 20 ml 0.5M HNO_3 i wytrząsa przez 2 minuty. Na tym etapie uran przechodzi z powrotem do fazy wodnej. Po rozdzieleniu faz, fazę wodną zbiera się w zlewce. Czynność ta jest powtarzana czterokrotnie w celu kompletnego wymycia uranu. Po redukcji objętości poprzez odparowanie, roztwór finalny jest zadawany trzykrotnie stężonym HCl (5 ml każda porcja), po czym studzony. Po ustawieniu $\text{pH} \approx 1$ za pomocą stężonego NH_4OH roztwór przenosi się do celi elektrodepozycyjnej.

Otrzymany wcześniej osad torowo-wapniowy zadaje się na gorąco trzema porcjami (po 10 ml) stężonego HNO_3 za każdym razem odparowując osad do sucha. Finalnie rozpuszcza się go w 20 ml 8M HNO_3 i przenosi na drugą kolumnę jonowymienną (DOWEX 1X8, 100-200 mesh, forma NO_3^-). Tor zostaje zaadsorbowany na kolumnie, a wapń wymyty przez dodatkowe przepuszczenie 50 ml 8N HNO_3 . Tor wymywa się z kolumny przepuszczając przez nią kolejno i zbierając w czystej zlewce: 5 ml H_2O , 5 ml 1% NH_4OH oraz 50 ml stężonego HCl . Po redukcji objętości poprzez odparowanie i ostudzeniu do temperatury pokojowej ustawia się pH roztworu na poziomie ok. 1 za pomocą stężonego NH_4OH i przenosi do celi elektrodepozycyjnej.

Zarówno uran, jak i tor deponowane są metodą statyczną na dyskach ze stali nierdzewnej przy prądzie 0.1 A. Czas depozycji wynosi odpowiednio dla uranu - 5 godzin, dla toru - 12 godzin. Po wypłukaniu dysków i wyżarzeniu w płomieniu palnika, mierzy się aktywności zdeponowanych izotopów uranu i toru za pomocą klasycznego zestawu spektrometrycznego cząstek α . Szczegółowy opis procedury chemicznej, oraz sposobu określania wieku próbki w oparciu o dane pomiarowe można znaleźć w pracy Dulińskiego (1988).

WYNIKI POMIARÓW

A) Rezultaty datowań metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Uzyskane dla opisanych wcześniej próbek wyniki datowań zestawiono w Tabeli 2. Potwierdzają one wniosek sformułowany na podstawie wcześniejszych badań, że nacieki polskie charakteryzuje niska koncentracja uranu (Duliński, 1988). Aż trzy próbki spośród wymienionych posiadają koncentrację niższą niż 60 ppb. Stwarza to poważne trudności w uzyskaniu dobrej dokładności oznaczanego wieku. Dodatkową niepewność, co do oznaczanego wieku wprowadza wysoka (w porównaniu z koncentracją uranu)

Tabela 2

Wyniki datowań nacieków z jaskiń Bystrej, Bańdziocha Kominiarskiego i Wierzchowskiej Górnej

Kod	Koncentracja uranu [ppb]	$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}$	$\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}}$	Wiek [tys. lat]	Dolne granice wieków [tys. lat]
KG15-I	15 ± 1	1.46 ±0.10	1.79 ±0.15	6.1 ±1.3	> 300	---
KG15-II	25 ± 1	1.50 ±0.07	0.95 ±0.07	8.1 ±2.0	235 ⁺⁶² -41	212
KG16-II	214 ± 7	1.75 ±0.07	0.68 ±0.04	58 ±19	116 ⁺¹⁰ -10	114
KG17-II	224 ± 5	1.94 ±0.05	0.04 ±0.01	4.0 ±0.5	4.7 ^{+0.3} -0.3	2.3
KG21z	100 ± 3	1.14 ±0.05	0.66 ±0.04	4.5 ±0.4	121 ⁺¹² -11	82
KG22	44 ± 2	1.11 ±0.07	0.63 ±0.05	3.0 ±0.4	111 ⁺¹⁶ -14	51

koncentracja toru. Tylko w przypadku próbek KG16-II i KG17-II koncentracja toru jest znacznie niższa niż uranu. Próbką KG22 wykazuje koncentrację toru porównywalną z koncentracją uranu (31 ppb). W egzemplarzach KG15-II i KG21z koncentracje toru stanowią ok. 50% koncentracji uranu (odpowiednio 13 ppb i 51 ppb), a w przypadku KG15-I koncentracja toru nawet przewyższa o 40% koncentrację uranu.

Efekt obecności toru uwzględniono w postaci tzw. dolnych granic wieku. Wyznaczono je w oparciu o mierzone koncentracje toru oraz założenie, że w chwili odkładania kalcytu, stosunek $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ był równy 2. Jak się wydaje, założenie to realizuje najbardziej niesprzyjającą wartość początkowego stosunku torowego możliwego do napotkania w wodach infiltracyjnych w masywach wapiennych (Ku et al, 1979; Schwarcz, 1980; Ku, Liang, 1984).

Jak wynika z Tabeli 2 wpływ detrytycznego toru na wiek analizowanych próbek ma największe znaczenie w przypadku próbek KG17-II, KG21z i KG22. W

Tabela 3

Koncentracje izotopów trwałych wodoru, tlenu i węgla w analizowanych naciekach oraz wyznaczone paleotemperature izotopowe

Kod	Wiek [tys. lat]	Dolne granice wieków [tys. lat]	δD_{f1} [% SMOW]	$\delta^{18}O_c$ [% PDB]	$\delta^{13}C_c$ [% PDB]	Paleotem- peratura izotopowa [°C]
KG15-I	> 300	---	-72	-8.5	-8.1	8.3±0.6
KG15-II	235 ⁺⁶² -41	212	-71	-6.9	-6.0	2.8±0.6
KG16-II	116 ⁺¹⁰ -10	114	-84	-7.9	-6.2	0.4±0.6
KG17-II	4.7 ^{+0.3} -0.3	2.3	-71	-8.2	-6.8	7.7±0.6
KG21z	121 ⁺¹² -11	82	-53	-8.0	-7.2	16.6±0.7
KG22	111 ⁺¹⁶ -14	51	-69	-7.4	-8.2	5.5±0.6

pierwszym przypadku jest to spowodowane małym wiekiem próbki (niewielką aktywnością ^{230}Th), w pozostałych dwóch - wysoką koncentracją toru.

Wpływ detrytycznego toru na wiek próbek KG15-II i KG16-II jest niewielki wskutek odpowiednio: wysokiej aktywności ^{230}Th i niskiej koncentracji toru. Na uwagę zasługuje nienaturalnie wysoki stosunek $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ w próbce KG15-I. Można pokazać, że przy podanym stosunku uranowym, stosunek $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ na poziomie 1.79 ± 0.15 jest wartością niemożliwą do osiągnięcia w naturalnych układach zamkniętych. Wskazuje to na otwarcie się systemu, połączone z wymywaniem uranu. W związku z powyższym należy uznać wiek tej próbki za bliżej nieokreślony.

Cztery spośród analizowanych próbek (KG15-II, KG16-II, KG17-II, KG21z) pochodzą niewątpliwie z okresów interglacjalnych odpowiadających 1, 5, 7 stadium tlenowemu wg Shackletona i Opdyke'a (1973). Tylko próbka KG22 z jaskini Wierzchowskiej Górnej budzi wątpliwości z uwagi na dużą koncentrację detrytycznego toru. Teoretycznie jej wiek może odpowiadać stadium 3, 4 lub 5, chociaż założenie odnośnie początkowego stosunku torowego przy wyznaczaniu dolnej granicy wieku, każe sytuować ją raczej w stadiach 4 - 5.

KONCENTRACJE IZOTOPÓW TRWAŁYCH WODORU, TLENU I WĘGLA

Rezultaty pomiarów koncentracji deuteru w wodzie inkluzyjnej, węgla i tlenu w kalcycie analizowanych próbek przedstawiono w Tabeli 3. Generalnie wyniki pomiarów δD w wodach inkluzyjnych są zadowalające (może z wyjątkiem próbki KG16-II, w której koncentracja deuteru jest zbyt niska). Wartość średnia δD dla próbek tatrzańskich odniesiona do poziomu stacji meteorologicznej na Hali Ornak przeliczona z uwzględnieniem współczesnego gradientu wysokościowego δD w opadach (Róžański, Duliński, 1988)) wynosi

-71%. Średnia wartość δD dla dwóch próbek z jaskini Wierzychowskiej Górnej liczona dla poziomu tej jaskini wynosi -61%. Porównanie tych wartości z różnicą poziomów między Halą Ornak a jaskinią Wierzychowska Górną daje wielkość gradientu wysokościowego na poziomie ok. 1.4%/100m, co pozostaje w zgodzie z wcześniejszymi oszacowaniami (Róžański, Duliński, 1988) dla współczesnych wód opadowych Tatr i Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że średnia wartość δD dla wód inkluzyjnych próbek tatrzańskich jest zgodna ze średnią wartością δD dla współczesnych wód kapiących w jaskiniach (Róžański, Duliński, 1988).

Na uwagę zasługują wartości $\delta^{13}C$ kalcytu prezentowane w Tabeli 3. O ile dla jaskini Wierzychowskiej Górnej należy uznać je za typowe dla Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej, o tyle w przypadku próbek tatrzańskich wartości $\delta^{13}C$ różnią się od najczęściej spotykanych na tym terenie i wynoszących -3% - -5%. (Duliński, 1988). Różnicy tej nie można tłumaczyć efektem wysokościowym związanym ze stopniem rozwoju szaty roślinnej i co się z tym wiąże, większym ciśnieniem cząstkowym biogenicznego CO_2 w glebie. Wydaje się, że przyczyn tego stanu rzeczy należy upatrywać raczej w kinetyce procesu wytrącania nacieku. Problem ten nie jest jeszcze wyjaśniony i wymaga dodatkowych badań. Niższa wartość $\delta^{13}C$ dla próbki KG15-I w porównaniu z analogiczną wartością dla próbki KG15-II może (ale nie musi!) odzwierciedlać proces rekrytalizacji kalcytu. Wydaje się to prawdopodobne zważywszy nienaturalnie wysoki stosunek aktywności $^{230}Th/^{234}U$.

W Tabeli 3 prezentowane są także paleotemperature izotopowe wyznaczone z globalnej relacji między δD a $\delta^{18}O$ we współczesnych wodach meteorycznych. Wykonane dotychczas w świecie oznaczenia paleotemperature wskazują na istotny problem zaniżania paleotemperature izotopowych w stosunku do temperature rzeczywistych (np. Harmon, Schwarcz, 1981). Dane krajowe potwierdzają występowanie tego efektu (Duliński, 1988). W większości przypadków paleotemperature izotopowe obliczone dla współczesnych (czy holocenijskich) nacieków są niższe niż aktualnie rejestrowane w jaskiniach temperature powietrza. W wielu przypadkach są one nawet niższe od $0^{\circ}C$, co pozostaje w jaskrawej sprzeczności z wymogiem istnienia fazy ciekłej w trakcie wytrącania $CaCO_3$. Wydaje się, że powodów takiego stanu rzeczy należy upatrywać w kinetycznym frakcjonowaniu izotopów tlenu w czasie odgazowania CO_2 poprzedzającego, a potem towarzyszącego wytrącaniu $CaCO_3$. Efekt zawiżania paleotemperature jest rzadko spotykany i spowodowany, jak się wydaje, odparowaniem roztworu wodnego w trakcie spływu po powierzchni nacieku.

Omówione tutaj problemy prowadzą do wniosku, że pojedyncze paleotemperature izotopowe nie mają większego znaczenia. Istotnie, paleotemperature wyznaczone dla próbek KG15-II, KG16-II, KG22 są zaniżone, jeśli uwzględnić interglacialną genezę tych próbek. Warto podkreślić, że średnia temperatura powietrza dla Zakopanego za lata 1931-60 wynosi tylko $4.9^{\circ}C$ (Atlas Klimatyczny Polski, 1977) (analogiczna wartość dla stacji meteorologicznej Kraków-Wola Duchacka - $8.6^{\circ}C$). Ponieważ temperatura

wewnątrz jaskiń dobrze odzwierciedla długoterminową średnią temperaturę na powierzchni, zatem we wszystkich trzech wymienionych przypadkach zniżenie paleotemperatur jest wyraźne. Tylko dla próbki KG22 uzyskany wynik wydaje się być bliski współczesnej średniej temperaturze na Wyżynie Krakowsko-Wieluńskiej.

Paleotemperatura wyznaczona dla egzemplarza KG21z jest natomiast wyraźnie zawyżona. Średnia ważona wartość δD dla współczesnych wód opadowych kolekcjonowanych w Krakowie wynosi -64.9% . (Duliński 1988]. W tym świetle wartość $\delta D = -53\%$ dla wspomnianej próbki wydaje się wskazywać na efekt parowania w czasie wytrącania tego nacieku. Wysoka paleotemperatura dla próbek KG15-I i KG17-II wynika z niższej koncentracji ^{18}O w kalcycie i w przypadku pierwszej z nich, jak dyskutowano wcześniej, może być związana z procesem rekrystalizacji i otwarcia się systemu.

PODSUMOWANIE

Prezentowane rezultaty stanowią kontynuację badań nad izotopowymi metodami rekonstrukcji zmian klimatu prowadzonymi od kilku lat w Międzyresortowym Instytucie Fizyki i Techniki Jądrowej w Krakowie. Otrzymane wyniki potwierdzają ogólną prawidłowość wzrostu nacieków jaskiniowych w okresach ociepleń klimatu (interglacjałach). Przynależność czterech spośród analizowanych nacieków do stadiów tlenowych 1, 5 i 7 wg Shackletona i Opdyke'a jest bezsporna. Wyjątek stanowią próbka KG15-I (prawdopodobnie zrekrystalizowana) oraz próbka KG22 której, jak się wydaje, można przypisać stadium 4 lub 5.

Średnie wartości δD w wodach inkluzyjnych z obszaru Tatr i Wyżyny Krakowsko-Wieluńskiej wskazują na istnienie w przeszłości lokalnego gradientu wysokościowego równego $1.4\%/100m$, która to wartość pozostaje w zgodzie z wcześniejszymi oszacowaniami. W analizowanych próbkach tatrzańskich stwierdzono niższe koncentracje ^{13}C w stosunku do wartości typowych dla tego obszaru. W chwili obecnej przyczyna tego zjawiska pozostaje jednakże niejasna. Wyznaczone na podstawie pomiarów δD w wodach inkluzyjnych i $\delta^{18}O$ w kalcycie temperatury formowania nacieków utwierdzają w przekonaniu, że pojedyncze paleotemperature izotopowe nie mają większego znaczenia. Przyczyną tego są efekty kinetycznego frakcjonowania izotopowego związanego z parowaniem wody i ucieczką gazowego CO_2 z roztworu węglanowego, z którego wytrącane są nacieki. Problem ten jest jednakże złożony, nastęrcza duże trudności natury eksperymentalnej i nie wydaje się, aby w najbliższej przyszłości znalazł rozwiązanie umożliwiające wprowadzenie odpowiednich poprawek.

Praca finansowana częściowo w CPBP 03.01. pt. "Dynamika procesów geofizycznych obszaru Polski ze specjalnym uwzględnieniem zagłębi górniczych" a częściowo w CPBP 01.09.

LITERATURA

- Barański L., 1986, Spektrometria masowa trwałych izotopów tlenu, węgla i wodoru dla potrzeb hydrogeologii i geochemii; Raport INT 104/I, Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej AGH, Kraków.
- Duliński M., 1988, Skład izotopowy tlenu i wodoru w naciekach jaskiniowych datowanych metodą $^{238}\text{Th}/^{234}\text{U}$ jako obraz zmian paleoklimatycznych na obszarach kontynentalnych; Praca doktorska, MIFiJT AGH, Kraków.
- Harmon R. S., Schwarcz H. P., 1981, Changes of ^2H and ^{18}O enrichment of meteoric water and Pleistocene glaciation; *Nature*, t. 290, s. 125-128.
- Hennig G. J., Grun R., Brunnacker K., 1983, Speleothems, travertines and paleoclimates; *Quat. Res.*, t. 20, s. 1-29.
- Kardaś R. M., 1980, Największe jaskinie Polski; *Gacek (Informator STJ KW-Kraków)*, t. 36, s. 16-29.
- Kardaś R. M., 1986, Najgłębsze i najdłuższe jaskinie Polski; *Wiercica (Biuletyn Informacyjny Speleoklubu Warszawskiego)*, t. 65, s. 56-57.
- Ku T. L., Bull W. B., Freeman S. T., Knauss K. G., 1979, $\text{Th}^{230}\text{-U}^{234}$ dating of pedogenic carbonates in gravelly desert soils of Vidal Valley, southeastern California; *Geol. Soc. Am. Bull.*, t. 90, s. 1063-1073.
- Ku T. L., Liang Z. C., 1984, The dating of impure carbonates with decay-series isotopes; *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res.*, t. 223, s. 563-571.
- O'Neil J. R., Clayton R. N., MAYEDA T. K., 1969, Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates; *J. Chem. Phys.*, t. 30, s. 5547-5558.
- Rosholt J. N., Antal P. S., 1962, Evaluation of the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}/\text{U}$ method for dating Pleistocene carbonate rocks; *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper*, Nr 209, s. E108-111.
- Różański K., Duliński M., 1988, Deuterium and oxygen-18 content of fluid inclusions trapped in carbonate cave deposits; *Freiberger Forschungshefte*, t. C420, s. 92-105.
- Różański K., Duliński M., 1987, Deuterium content of European palaeowaters as inferred from isotopic composition of fluid inclusions trapped in carbonate cave deposits. [w:] *Isotope Techniques in Water Resources Development*, IAEA, Vienna, s. 565-578.
- Schwarcz H. P., 1980, Absolute age determination of archaeological sites by uranium series dating of travertines; *Archaeometry*, t. 22, s. 3-24.
- Shackleton N. J., Opdyke N. D., 1973, Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of Equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10^5 year and 10^6 year scale; *Quat. Res.*, t. 3, s. 39-55.
- Zwoliński S., 1987, W podziemiach tatrzańskich; *Wyd. Geol.*, Warszawa, wyd.2.

NEW RESULTS OF $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ DATING AND STABLE ISOTOPES ANALYSIS IN SPELEOTHEMS FROM CAVES IN SOUTH-CENTRAL POLAND

Summary

The authors give a concise description of the physical backgrounds of uranium-thorium method of dating speleothems and the foundations of the isotope palaeothermometry based on $\delta^{18}\text{O}$ and δD measurements in speleothems. Detailed description of laboratory method used in the investigations is also presented. The authors have performed uranium-thorium of a series of six samples: two layers of stalagmite from Bystra Cave and two layers of flowstone in the Bandzioch Kominiarski Cave in the Western Tatra Mts, and flowstone and stalagmite from the Wierzchowska Górna Cave in the Cracow-Wieluń Upland. In all dated samples have been measured values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in carbonate and in values of δD in water inclusions contained measurements were estimated paleotemperatures corresponding to formation of the dated samples.

НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДАТИРОВАНИЯ МЕТОДОМ $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ И АНАЛИЗА СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ КАЛЬЦИТОВ ИЗ ПЕЩЕР ЮЖНО-ЦЕНТРАЛЬНОЙ ПОЛЬШИ

Резюме

Авторы представляют основные положения датирования пещерных кальцитовых отложений ураново-ториевым методом и физические основы изотопной палеотермометрии использующей результаты измерений $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Подробно описано лабораторные результаты применяемые авторами при датировании по ураново-ториевому методу и при изотопных анализах углерода, кислорода и дейтерия. Проведено датировки отдельных слоев сталагмитов из пещеры Быстрой и пещеры Бандзюх коминярский в Западных Татрах и двух образцов из пещеры Вержовска Выжня на Краковско-Вельнской Ввышненности. Для всех образцов провели измерения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонате калцита. Из результатов измерений стабильных изотопов авторы определили изотопные палеотемпературы.