

UKD 550.42:546.26.12/13:551.442.4"312":551.442.4"311":[552.541:551.734+551.78:550.93:546.26.14

Anna PAZDUR, Mieczysław F. PAZDUR

Skład izotopowy węgla we współczesnych stalagmitach i stalaktytach

Na podstawie porównania koncentracji izotopu ^{14}C we współczesnych stalagmitach i stalaktytach, w kwaśnych węglanach rozpuszczonych w wodzie i w atmosferycznym dwutlenku węgla stwierdzono, że węgiel zawarty w stalaktytach i stalagmitach pochodzi w znacznym stopniu z atmosferycznego dwutlenku węgla, charakteryzującego się wysoką koncentracją tego izotopu. Włączanie atmosferycznego dwutlenku węgla w ich strukturę krystaliczną zachodzi prawdopodobnie na drodze wymiany izotopowej. Na podstawie pomiarów stosunku izotopów stabilnych $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ wykazano, że koncentracja izotopu ^{13}C w stalagmitach i stalaktytach odbiega znacznie od koncentracji tego izotopu w typowych węglanowych naciekach jaskiniowych, jak też w wapieniach dewońskich i trzeciorzędowych.

WSTĘP

W ostatnich latach stosunkowo dużo uwagi poświęca się próbom datowania metodą ^{14}C jaskiniowych osadów węglanowych typu stalaktytów i stalagmitów (G. Delibrias i in., 1969; 1974; J. Sato i in., 1969; M. Stuiver, 1969; J.C. Vogel, M. Marais, 1971; J. Evin i in., 1973; S. Usačev i in., 1973; D. Srdoč i in., 1975; H. Felber, 1976; R.E.G. Williams, A.S. Johnson, 1976; E.T. Williams, 1977). Wyniki pomiarów koncentracji ^{14}C w stalaktytach i stalagmitach wykorzystano między innymi w badaniach zmian linii brzegowej Morza Śródziemnego (J. Evin i in., 1973) oraz w badaniach paleoklimatologicznych (J. Labeyrie i in., 1967). Problem wiarygodności datowania radiowęglowego nacieków węglanowych wymaga jednak dalszych badań, zmierzających przede wszystkim do określenia początkowej koncentracji ^{14}C w tworzącej się warstwie stalaktytu lub stalagmitu i zbadania czynników warunkujących tę koncentrację, a co za tym idzie, do możliwie dokładnego zbadania procesu powstawania nacieków węglanowych i określenia pochodzenia zawartego w nich węgla.

MECHANIZM POWSTAWANIA STALAKTYTÓW I STALAGMITÓW

Powszechnie przyjęty mechanizm powstawania nacieków węglanowych typu stalaktytów i stalagmitów jest stosunkowo prosty (J. Labeyrie i in., 1976). Woda

deszczowa, przesączając się przez biologicznie aktywne warstwy gleby, rozpuszcza dwutlenek węgla pochodzący z wydychania korzeni roślin, stając się jednocześnie zdolna do rozpuszczania CaCO_3 zawartego w glebie i niżej położonych warstwach. W wodzie zawarte są jony Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} oraz rozpuszczony dwutlenek węgla w równowadze termodynamicznej, uwarunkowanej ciśnieniem i temperaturą wody podczas przesączania się przez skały. W momencie wypływu wody do atmosfery (do naturalnej lub sztucznej jaskini lub na powierzchnię) zmienia się gwałtownie ciśnienie, a zatem także warunki równowagi termodynamicznej. Większość rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla ulatnia się do atmosfery i następuje wytrącanie się kryształów CaCO_3 , które mogą tworzyć stalaktyty, stalagmity lub inne formy makroskopowe. Zgodnie z przedstawionym mechanizmem aktywność ^{14}C wytrąconego CaCO_3 równa jest aktywności ^{14}C kwaśnych węglanów rozpuszczonych w wodzie. Wytrącony węglan może krystalizować w postaci aragonitu lub kalcytu w zależności od warunków fizykochemicznych, takich jak temperatura otoczenia, obecność śladowych ilości innych jonów itp. (W.A. Deer i in., 1962). Jeżeli osad wykrył w postaci metastabilnego aragonitu, może zachodzić powolna rekrytalizacja do stabilnej formy kalcytu.

OPIS PRÓBEK

Próbki stalagmitów i stalaktytów pobrano w sierpniu 1974 r. w jednej z kopalń głębinowych węgla kamiennego ROW, w zamkniętej, nieuczyszczanej części chodnika na głęb. 400 m pod powierzchnią. Podczas pobierania próbek wody do pomiarów aktywności ^{14}C stwierdzono występowanie znacznej ilości nacieków węglanowych na niewielkim obszarze w pobliżu jednego z trzech miejsc wypływu wody, wyodrębnionych w badanym chodniku. Omawiany chodnik został wydrążony po 1965 r. zatem tworzenie się nacieków węglanowych przypada na lata 1966–1974. Ze względu na brak wcześniejszych doświadczeń dotyczących sposobu postępowania z próbkami stalagmitów i stalaktytów, podjęto środki ostrożności dla zredukowania ich kontaktu z otoczeniem. Próbki po wysuszeniu przechowywano w szklanych słoikach lub woreczkach z folii polietylenowej. Masa suchych próbek wynosiła 100–250 g, ich średnica u nasady 1–3 cm, długość pobranych stalaktytów sięgała 15 cm. Rozmiary i kształty stalagmitów były bardzo zróżnicowane, z reguły były to jednak nieregularne stożki o wysokości 5–10 cm i podobnej średnicy podstawy. Wygląd zewnętrzny stalagmitu oznaczonego symbolem Stg2 przedstawiono na fig. 1. Budowa zewnętrzna tej próbki wykazuje istnienie wyraźnie wyodrębnionych warstw. Po przecięciu próbki Stg2 wzdłuż płaszczyzny pionowej przechodzącej w przybliżeniu przez środek stalagmitu

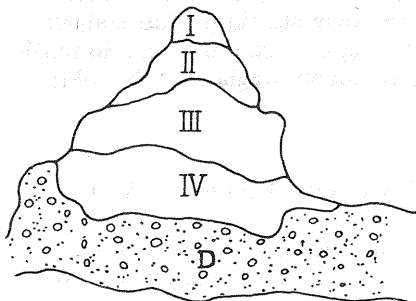


Fig. 1. Wygląd zewnętrzny stalagmitu Stg 2
Appearance of stalagmite Stg 2

I–IV – wyraźnie oddzielone warstwy; D – materiał podłoża

I–IV – markedly separate layers; D – material of substratum

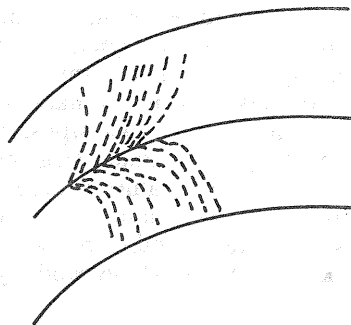


Fig. 2. Układ kryształów na granicy sąsiednich warstw stalagmitu Stg 2

Arrangement of crystals at the boundary of neighbouring layers in stalagmite Stg 2

stwierdzono, że charakterystyczne nieregularności kształtu zewnętrznego znajdują swoje odbicie w budowie wewnętrznej. Na płaszczyźnie otrzymanej po przecięciu stalagmitu Stg 2 widoczne były wyraźnie oddzielone warstwy. Granice podziału między warstwami stanowiły stosunkowo regularne ciemne linie, ponadto w sąsiednich warstwach, układ igielkowatych kryształów, przedstawiony na fig. 2.

Oprócz stalagmitu Stg 2 do pomiaru wzięto fragment stalaktytu Stk 0, o kształcie ściętego stożka, średnicy ok. 1 cm i długości ok. 5 cm, oraz stalagmit oznaczony symbolem Stg 1. Stalaktyt Stk 0 zbudowany był z wyraźnie oddzielonych współosiowych warstw, otaczających kołową szczelinę przebiegającą centralnie przez cały badany fragment.

PREPARATYKA PRÓBEK I POMIARY

Pomiary aktywności ^{14}C wykonano dla dwutlenku węgla otrzymanego ze stalaktytu Stk 0, z czterech warstw stalagmitu Stg 2 oraz trzech spośród pięciu warstw, na jakie podzielono stalagmit Stg 1.

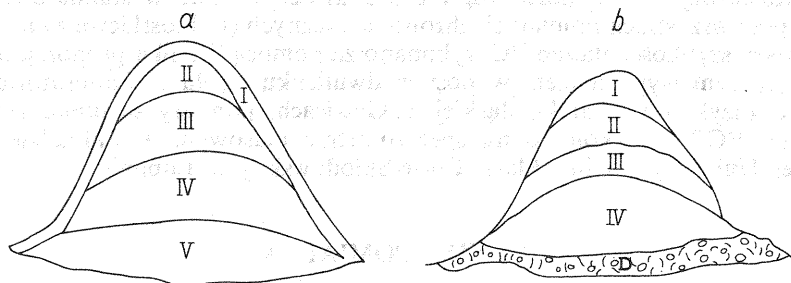


Fig. 3. Przekrój poprzeczny stalagmitów Stg 1 (a) i Stg 2 (b)

Cross-sections of stalagmites Stg 1 (a) and Stg 2 (b)

Objaśnienia jak na fig. 1

Explanations as given in Fig. 1

Kolejne warstwy stalagmitów Stg 1 i Stg 2, przedstawione na fig. 3, ściągano mechanicznie pilnikiem. Po zdjęciu warstwy odsoniętą powierzchnię przemywano rozcieńczonym kwasem solnym i wodą destylowaną. Wstępny rozkład CaCO_3 z kolejnych warstw stalagmitów Stg 1, Stg 2 i stalaktytu Stk 0 przeprowa-

dzono w oddzielnej małej aparaturze próżniowej, stosowanej do wstępnego oczyszczania CaCO_3 otrzymanego z próbek wody. Schemat aparatury przedstawiono na fig. 4. Sproszkowany materiał próbki umieszczono wraz z niewielką ilością wody destylowanej w naczyniu reakcyjnym. Po odpompowaniu z aparatury powietrza do zbiornika wpuszczono powoli 1 n roztwór HCl z naczynia A_1 . CO_2 powstający z rozkładu węglanów próbki był absorbowany w nasyconym roztworze zasady amoniakalnej w naczyniu A_2 . Ciśnienie CO_2 podczas trwania reakcji kontrolowano za pomocą manometru M . Po zakończeniu reakcji do naczynia A_2 wlewano gorący wodny roztwór CaCl_2 , a następnie aparaturę zapowietrzano przez układ płuczek P wypełnionych wodnym roztworem NaOH , który zapobiega

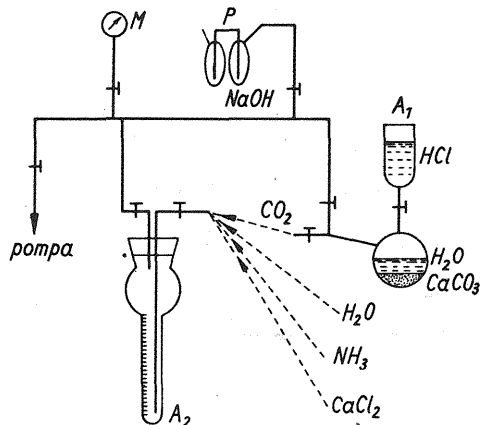


Fig. 4. Schemat aparatury próżniowej do rozkładu węglanu stalagmitów

Scheme of vacuum apparatus for disintegration of carbonate of stalagmites

przedstawianiu się atmosferycznego CO_2 , zaś wytrącony osad CaCO_3 płukano kilkakrotnie w gorącej wodzie destylowanej aż do uzyskania odczynu obojętnego. Otrzymany CaCO_3 rozkładano przez traktowanie 1 n HCl w dużej aparaturze próżniowej, a CO_2 pochodzący z próbki oczyszczano w standardowy sposób jak przy wszystkich pomiarach chronometrycznych (E. Kostkiewicz i in., 1973).

Pomiary szybkości zliczeń ^{14}C wykonano za pomocą licznika proporcjonalnego z wewnętrznym wypełnieniem w postaci dwutlenku węgla w Laboratorium ^{14}C Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach, pomiary stosunku izotopów stabilnych $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ wykonano na spektrometrze masowym w Zakładzie Fizyki Jądrowej Uniwersytetu im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

WYNIKI POMIARÓW

Wykonano 8 pomiarów szybkości zliczeń ^{14}C dla dwutlenku węgla otrzymanego z rozkładu stalaktytu Stk0, trzech warstw stalagmitu Stg1 i czterech warstw stalagmitu Stg2. Pomiary stosunku stabilnych izotopów węgla $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ i tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ wykonano dla trzech warstw stalagmitu Stg1. Wyniki wszystkich pomiarów przedstawiono w tab. 1 w znormalizowanej formie w postaci współczynników $\delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ zdefiniowanych zgodnie z międzynarodowymi konwencjami:

$$\delta^{14}\text{C} = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ próbka} - (^{14}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ wzorzec}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ wzorzec}} \cdot 1000\text{‰}$$

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ próbka} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ wzorzec}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ wzorzec}} \cdot 1000\text{‰}$$

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ próbka} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ wzorzec}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ wzorzec}} \cdot 1000\text{‰}$$

Jako wzorzec przy pomiarach $\delta^{14}\text{C}$ stosowano kwas szczawiowy, znakowany węglem ^{14}C , używany powszechnie w praktyce pomiarów radiowęglowych jako standard ekstrapolowanej aktywności ^{14}C współczesnej biosfery (tzw. *NBS oxalic acid standard*). Wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ wyznaczono względem standardu *PDB* zaproponowanego przez H. Craiga (1957).

Tabela 1

Wyniki pomiarów koncentracji izotopów ^{14}C , ^{13}C i ^{18}O

Numer laboratoryjny	Symbol próbki	$\delta^{14}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
Gd-292	Stk 0	-380 ± 17	—	—
Gd-483	Stg 1/I	-305 ± 15	-37,02	-24,9
Gd-484	Stg 1/III	-442 ± 12	-36,32	-22,4
Gd-481	Stg 1/V	-512 ± 11	-35,04	-22,0
Gd-288	Stg 2/I	$+3 \pm 17$	—	—
Gd-289	Stg 2/II	-147 ± 16	—	—
Gd-290	Stg 2/III	-252 ± 16	—	—
Gd-291	Stg 2/IV	-409 ± 11	—	—
Gd-480	Gs-2	$+349 \pm 16$	-20,10	-19,1
Gd-251	RJ-10	-987 ± 8	-19,51	-25,3

W miejscu pobrania próbek stalaktytów i stalagmitów wykonywano systematyczne pomiary aktywności ^{14}C kwaśnych węglanów rozpuszczonych w wodzie. Od stycznia 1972 r. do listopada 1974 r. pobrano i zmierzono aktywność 16 próbek. Daty poboru próbek oraz wyniki pomiarów przedstawiono w tab. 2 oraz na fig. 5. Zmierzone wartości aktywności ^{14}C kwaśnych węglanów rozpuszczonych w wodzie są znacznie niższe niż aktywność próbek stalaktytów i stalagmitów i nie wykazują żadnych zmian czasowych. Średnia wartość współczynnika $\delta^{14}\text{C}$ dla tych pomiarów wynosi $-980 \pm 3\text{‰}$, co odpowiada względnej koncentracji izotopu ^{14}C wynoszącej $2,0 \pm 0,3\%$ ekstrapolowanej aktywności ^{14}C współczesnej biosfery.

Oprócz powyższych pomiarów wykonano analizę rentgenowską sproszkowanego materiału próbki Stg 1. Fragment otrzymanego rentgenogramu przedstawiono na fig. 6. Tablicowe wartości odległości międzyplaszczynowych dla kalcytu podano według podręcznika Mirkina (1961). Widoczna jest doskonała zgodność wartości $d_{\text{zmierzone}}$ i d_{tabl} dla wszystkich zarejestrowanych linii. Na rysunku zaznaczono również kąt ugięcia odpowiadający najsilniejszej linii aragonitu. Pod względem krystalograficznym próbka Stg 1 przedstawia czysty kalcyt; otrzymany rentgenogram porównywalny jest z rentgenogramami wzorcowych próbek kalcytu, stosowanych w rutynowych analizach strukturalnych.

Tabela 2

Wyniki pomiarów koncentracji ^{14}C w kwaśnych węglanach
rozpuszczonych w wodzie

Numer laboratoryjny	Symbol próbki	Data pobrania próbki	$\delta^{14}\text{C}$
Gd-99	R-J-1	25.01.1972 r.	-998 ± 5
Gd-111	R-J-2	28.03.1972 r.	-972 ± 7
Gd-147	R-J-3	12.10.1972 r.	-940
Gd-155	R-J-4	22.01.1973 r.	-971 ± 6
Gd-198	R-J-5	15.03.1973 r.	-939 ± 18
Gd-207	R-J-6	22.05.1973 r.	-986 ± 8
Gd-223	R-J-7	10.08.1973 r.	-966 ± 7
Gd-237	R-J-8	24.10.1973 r.	-972 ± 8
Gd-244	R-J-9	12.12.1973 r.	-976 ± 9
Gd-251	R-J-10	14.03.1974 r.	-987 ± 8
Gd-261	R-J-11A	24.05.1974 r.	-987 ± 8
Gd-270	R-J-12B	24.05.1974 r.	-990 ± 8
Gd-269	R-J-13C	24.05.1974 r.	-995 ± 8
Gd-305	R-J-14A	23.11.1974 r.	-980 ± 8
Gd-306	R-J-15B	23.11.1974 r.	-980 ± 8
Gd-307	R-J-16C	23.11.1974 r.	-980 ± 8

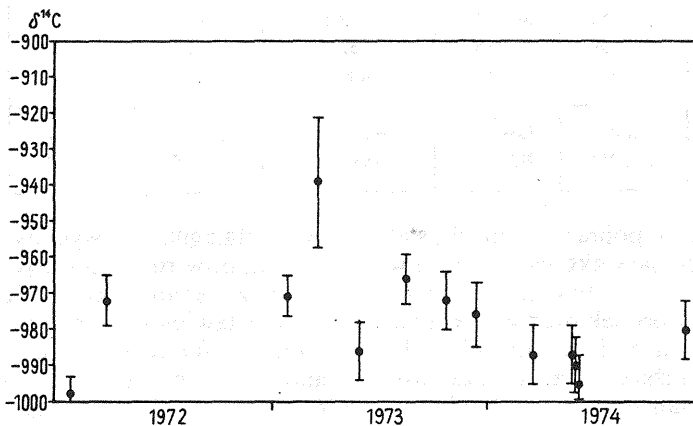


Fig. 5. Wyniki pomiarów koncentracji ^{14}C w kwaśnych węglanach
Results of measurements of concentration of ^{14}C in acid carbonates

DYSKUSJA

Pomiary aktywności ^{14}C współcześnie utworzonych nacieków węglanowych z jaskini południowej Francji (J. Labeyrie i in., 1967) wykazują, że aktywność początkowa form węglanowych takich jak stalaktyty i stalagmity, pokrywa się z aktywnością ^{14}C kwaśnych węglanów rozpuszczonych w wyciekającej wodzie

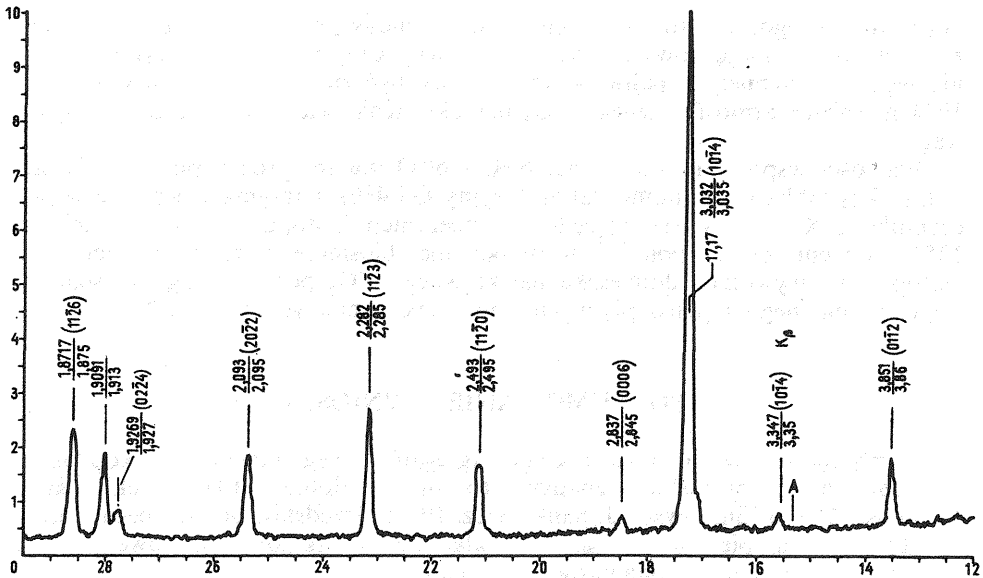


Fig. 6. Fragment rentgenogramu sproszkowanego stalagmitu Stg 1

Fragment of diffractograph of powdered stalagmite Stg 1

A – najsilniejsza linia aragonitu; 2,837/2,845 – odległości międzypłaszczyznowe zmierzone/odległości międzypłaszczyznowe wzorcowe; liczby w nawiasach – wskaźniki Millera; natężenie linii w jednostkach względnych

A – the strongest aragonite line; 2,837/2,845 – measured versus standard distance between planes; numbers in brackets – Miller indices; strength of lines in relative units

i wynosi ok. 65% aktywności ^{14}C współczesnej biosfery. Wyniki opisane w obecnej pracy odbiegają w zasadniczy sposób od podanych wyżej. Aktywność ^{14}C kalcytu, z którego zbudowane są stalagmity i stalaktyty, jest ok. 30–50 razy większa niż aktywność kwaśnych węglanów otrzymanych z wody wypływającej w miejscu tworzenia się nacieków. Ponieważ przypuszczalny okres powstawania nacieków (lata 1966–1974) nie pokrywa się całkowicie z okresem, w którym pobierano próbki wody (lata 1972–1974), można by przypuszczać, że badane stalaktyty i stalagmity zostały utworzone w bardzo krótkim czasie (przed 1972 r.), a ich wysoka aktywność ^{14}C jest odzwierciedleniem aktywności ^{14}C kwaśnych węglanów rozpuszczonych w wypływającej wówczas wodzie. Hipotezie tej przeczy jednak fakt utrzymywania się koncentracji ^{14}C kwaśnych węglanów na niezmiennym, bardzo niskim poziomie i brak jakichkolwiek zauważalnych zmian czasowych w objętym pomiarami blisko trzyletnim przedziale czasu (por. fig. 5) oraz to, że warstwy wcześniejsze (wewnętrzne) mają koncentrację ^{14}C mniejszą niż warstwy zewnętrzne, a więc późniejsze, przy czym aktywności skrajnych warstw różnią się dwukrotnie.

Jedyną hipotezą, w ramach której można wyjaśnić zarówno dużą różnicę koncentracji ^{14}C węglanu stalagmitów i kwaśnych węglanów rozpuszczonych w wodzie, jak też rozkład koncentracji ^{14}C w przekroju stalagmitów Stg 1 i Stg 2, jest wiązanie radioaktywnego węgla pochodzącego z atmosferycznego CO_2 . Jak wiadomo, pod koniec lat sześćdziesiątych i na początku siedemdziesiątych aktywność ^{14}C atmosferycznego CO_2 w obszarach nie objętych efektem przemysłowym wynosiła ok. 155% aktywności nieskażonej biosfery (R. Nydal i in., 1979). Biorąc pod uwagę, że pobrane próbki stalagmitów i stalaktytów pochodzą z rejonu wiel-

koprzemysłowego, w którym rozcieńczenie radioaktywnego CO_2 pochodzącego z wybuchów termojądrowych przez nieaktywny CO_2 powstały w wyniku spalania węgla kamiennego i paliw płynnych może być znaczne, pobrano w sierpniu 1974 r. próbkę atmosferycznego CO_2 dla określenia wielkości efektu przemysłowego.

Wartości współczynników $\delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ dla tej próbki podano również w tab. 1 (próbka Gs-2, numer laboratoryjny Gd-480). Otrzymana wartość współczynnika $\delta^{14}\text{C}$ odpowiada względnej koncentracji izotopu ^{14}C wynoszącej ok. 135% koncentracji izotopu ^{14}C w nieskażonej biosferze, a zatem rozcieńczenie izotopu ^{14}C , wywołane domieszką nieaktywnego CO_2 pochodzącego ze spalania węgla kamiennego i paliw płynnych, może być ocenione na 5–10%.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Występowanie różnego rodzaju agregatów węglanowych w kopalniach głębinowych jest zjawiskiem znanym stosunkowo dobrze (J.H. Mackin, H.A. Coombs, 1945; J. Sułkowski, J. Sankiewicz, 1974). Przedstawione w obecnej pracy wyniki stanowią pierwszy opisany przykład analizy składu izotopowego węgla wchodzącego w skład stalagmitów kopalnianych.

2. Skład izotopowy węgla badanych stalaktytów i stalagmitów kopalnianych różni się w zasadniczy sposób od składu izotopowego węgla typowych stalaktytów i stalagmitów jaskiniowych (J. Labeyrie i in., 1967; R.E.G. Williams, A.S. Johnson, 1976; E.T. Williams, 1977; J. Evin i in., 1973) i odbiega jeszcze bardziej od składu izotopowego węgla wapieni dewońskich i trzeciorzędowych (S. Hałas i in., 1973).

3. Porównanie wartości współczynników $\delta^{14}\text{C}$ dla węglanu stalagmitów, kwaśnych węglanów rozpuszczonych w wodzie i dla atmosferycznego dwutlenku węgla pozwala na stwierdzenie, że znaczna część węgla wchodzącego w skład węglanu stalagmitów i stalaktytów pochodzi z atmosferycznego dwutlenku węgla.

4. Nieuwzględnienie udziału atmosferycznego dwutlenku węgla w procesie powstawania nacieków węglanowych może prowadzić w przypadku pomiarów chronometrycznych do zupełnie błędnych wniosków o wieku tych nacieków i szybkości ich wzrostu.

Instytut Fizyki
Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Bolesława Krzywoustego 2
Nadesłano dnia 11 kwietnia 1978 r.

PIŚMIENNICTWO

- CRAIG H. (1957) – Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, p. 133–140.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J. (1962) – *Rock-forming minerals*, **5**, Non-Silicates. London.
- DELIBRIAS G., GUILLIER M.T., LABEYRIE J. (1969) – Gif Natural Radiocarbon Measurements III. *Radiocarbon*, **11**, p. 327–344.
- DELIBRIAS G., GUILLIER M.T., LABEYRIE J. (1974) – Gif Natural Radiocarbon Measurements VIII. *Radiocarbon*, **16**, p. 15–94.

- EVIN J., MARIEN J.G., PACCHIAUDI C. (1973) – Lyon Natural Radiocarbon Measurements III, 15, p. 134–155.
- FELBER H. (1976) – Vienna Radium Institute Radiocarbon Dates VII. Radiocarbon, 18, p. 240–247.
- HAŁAS S., LIS J., SZARAN J., ŻUK W. (1973) – Skład izotopowy węgla wapieni dewońskich i trzeciorzędowych. Prz. Geol., 21, p. 279–280, nr 5.
- KOSTKIEWICZ E., MOŚCICKI W., PAZDUR A., PAZDUR M., ZASTAWNY A., POMYKAŁA W. (1973) – Aparatura chemiczna i metodyka preparatyki próbek w pomiarach radiowęglowych. Zesz. Nauk. Pol. Śl., Ser. Mat.-Fiz., 23, p. 15–23.
- LABEYRIE J., DUPLESSY J.C., DELIBRIAS G., LETOLLE R. (1967) – Etude des temperatures des climats anciens par la mesure ^{18}O , ^{13}C , ^{14}C dans les concrections des cavernes. W: Radioactive dating and methods of low-level counting, p. 143–159. IAEA. Vienna.
- MACKIN J.H., COOMBS H.A. (1945) – An occurrence of “cave pearls” in a mine in Idaho. Jour. Geol., 53, p. 58.
- NYDAL R., LÖVSETH K., GULLIKSEN S. (1979) – Survey of radiocarbon variations since Test Ban Treaty. Proc. 9th Int. Radiocarbon Conf., p. 313–323. Los Angeles, USA.
- SATO J., SATO T., OTOMORIE J., SUZUKI H. (1969) – University of Tokyo Radiocarbon Measurements II. Radiocarbon, 11, p. 509–514.
- SRDOČ D., SLIPEVIĆ A., PLANINIĆ J. (1975) – Rudjer Bosković Institute Radiocarbon Measurements III. Radiocarbon, 17, p. 149–155.
- STUIVER M. (1969) – Yale Natural Radiocarbon Measurements IX. Radiocarbon, 11, p. 545–658.
- SUŁKOWSKI J., SANKIEWICZ J. (1974) – Magnezowy kalcyt jedwabisty w kopalni węgla kamiennego „Ziemowit”. Prz. Geol., 22, p. 496–498, nr 10.
- USAČEV S., POVINEC P., CHUDY M., SARO S. (1973) – Bratislava Radiocarbon Measurements I. Radiocarbon, 15, p. 443–450.
- VOGEL J.C., MARAIS M. (1971) – Pretoria Radiocarbon Dates I. Radiocarbon, 13, p. 378–391.
- WILLIAMS E.T. (1977) – Brooklynn College Radiocarbon Dates I. Radiocarbon, 19, p. 1–7.
- WILLIAMS R.E.G., JOHNSON A.S. (1976) – Birmingham University Radiocarbon Dates X. Radiocarbon, 18, p. 249–267.

Анна ПАЗДУР, Мечислав Ф. ПАЗДУР

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА В СОВРЕМЕННЫХ СТАЛАГМИТАХ И СТАЛАКТИТАХ

Резюме

В статье приведены результаты анализа изотопного состава углерода сталагмитов и сталактитов, образовавшихся в 1966–1974 годах. Образцы для анализа были отобраны в одной из глубоких угольных шахт в месте отпыва воды с практически нулевой активностью ^{14}C . Дополнительно сделано измерение концентрации ^{14}C в пробе атмосферной двуокиси углерода, отобранной в Гливицах летом 1974 г. Сравнение концентрации изотопа ^{14}C в сталагмитах и сталактитах, в кислых карбонатах, растворенных в воде, и в атмосферной двуокиси углерода, позволяет установить, что углерод, содержащийся в сталагмитах и сталактитах в значительной мере происходит из атмосферной двуокиси углерода, характеризующейся высокой концентрацией изотопа ^{14}C . Включение атмосферной двуокиси углерода в кристаллическую структуру образующихся сталагмитов и сталактитов вероятно происходит путем изотопного

обмена. По измерениям соотношения стабильных изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ установлено, что концентрация изотопа ^{13}C в сталагмитах и сталактитах значительно отличается от концентрации этого изотопа так в типичных карбонатных пещерных натеках, как и в девонских и третичных по возрасту известняках.

Anna PAZDUR, Mieczysław F. PAZDUR

ISOTOPIC COMPOSITION OF CARBON IN RECENT STALAGMITES AND STALACTITES

Summary

The paper presents the results of analysis of isotopic composition of carbon of stalagmites and stalactites formed in the years 1966–1974. Analysed samples were taken in deep coal mines at the place where inflowing water is characterized by practically inactive ^{14}C . For comparisons, there were measured concentrations of ^{14}C in sample of atmospheric carbon dioxide taken in Gliwice in summer 1974. Comparisons of concentrations of ^{14}C isotope in stalagmites and stalactites, acid carbonates dissolved in waters, and atmospheric carbon dioxide made it possible to state that carbon present in the studied stalagmites and stalactites is mainly derived from atmospheric carbon dioxide, characterized by high concentration of ^{14}C . Atmospheric carbon dioxide is included to crystalline structure of originating stalagmites and stalactites presumably by isotopic exchange. The measurements of the stable isotope ratio $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$ showed that the concentration of ^{13}C in stalagmites and stalactites markedly differ from that of typical carbonate cave sinter as well as Devonian and Tertiary limestones.