

Karsologie

Jiří Faimon

rozsah 2/0

3 kredity

Stabilní izotopy

Stabilní izotopy

Karsologie: stabilní izotopy

Prvek	Izotop	zastoupení
		[%]
vodík ${}_1\text{H}$	${}^1\text{H}$	99.985
	${}^2\text{H}$	0.015
uhlík ${}_6\text{C}$	${}^{12}\text{C}$	98.89
	${}^{13}\text{C}$	1.11
dusík ${}_7\text{N}$	${}^{14}\text{N}$	99.63
	${}^{15}\text{N}$	0.37
kyslík ${}_8\text{O}$	${}^{16}\text{O}$	99.759
	${}^{17}\text{O}$	0.037
	${}^{18}\text{O}$	0.204
síra ${}_{16}\text{S}$	${}^{32}\text{S}$	95
	${}^{33}\text{S}$	0.76
	${}^{34}\text{S}$	4.22
	${}^{36}\text{S}$	0.014

Relativní zastoupení izotopů

(izotopické složení) se mění během

- chemických a biochemických procesů (nejvýznamnější)
- fyzikálních procesů (difúze, odpar, srážky)

Lehké prvky **H, B, C, N, S, O, Si**

měřitelné změny v hmotnosti izotopů

Karsologie: stabilní izotopy

Proč se mění zastoupení stabilních izotopů?

Relativní zastoupení lehkých stabilních izotopů se mění díky jejich **frakcionaci** (ne rozpadem/přeměnou jader jako u radiogenních izotopů)!

Při dané teplotě mají **v průměru** všechny atomy příslušného prvku stejnou energii. Protože $E = \frac{1}{2} m v^2$, **těžší nuklidy musí mít v průměru nižší rychlost než lehčí izotopy**. Statisticky, těžší nuklidy mají průměrnou rychlost nižší!

Důsledkem je frakcionace (redistribuce, přerozdělení) během různých procesů:

- **Difúze**
 - Lehčí atomy se pohybují rychleji než těžší atomy - při stejném čase urazí delší dráhu. Těžší atomy se opožďují.

Karsologie: stabilní izotopy

- **Výpar**

Při odpařování - rychleji kmitající lehké atomu (molekuly) na fázovém rozhraní mají statisticky více “pokusů” při lámaní vazeb v kapalině

Důsledek: obohacení páry lehčími atomy v porovnání s těžšími:
 ${}^2\text{H}{}^1\text{H}{}^{16}\text{O}$ ($M = 19$) se bude odpařovat rychleji než ${}^1\text{H}_2{}^{18}\text{O}$ ($M = 20$), avšak pomaleji než ${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}$ ($M = 18$).

- **Kondenzace**

Pomalejší (těžší) atomy/molekuly v plynu jsou snadněji “spoutány” vazbami držícími atomy/molekuly v kapalině

Důsledek: kapalina je obohacena těžšími atomy. Dešťová voda je “těžší” než voda v mracích ze kterých vzniká!

Karsologie: stabilní izotopy

- **Chemická reakce**

- **kinetický izotopický efekt (KIE)**

Rychlost procesu závisí na hmotnosti izotopů a jejich vibračních energiích.

Pravidla

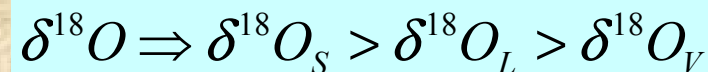
- Lehčí izotopy snadněji lámou vazby kterými jsou poutány
- Lehčí izotopy reagují rychleji a hromadí se v produktech reakce
- Zbytkové reaktanty se stávají hmotnější

- **rovnovážný izotopický efekt (EIE)**

Při ustalování rovnováhy dochází redistribuci izotopů mezi reaktanty (R) a produkty (P) a ustavování **izotopické rovnováhy!**

Pravidla

- Těžší izotopy zůstávají ve složkách s vyšším oxidačním stavem
- Těžší izotopy zůstávají v hustší fázi



při 25 °C, K = 1,03



Těžší izotop ^{18}O se přednostně váže do uhličitanu s vyšší molekulovou hmotností

$$K = \frac{C^{18}O_3^{2-} \cdot (H_2^{16}O)^3}{C^{16}O_3^{2-} \cdot (H_2^{18}O)^3}$$

Karsologie: stabilní izotopy

Kvantitativní vyjádření izotopického složení vzorku – mol. poměr R

R = poměr dvou izotopů stejného prvku ve vzorku ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)

Těžší izotopy v čitateli. R - špatně porovnatelné!

Delta hodnoty – názornější vyjádření relativního složení vzhledem ke standardu:

$$\delta = 1000 \times (R_{\text{vzorek}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}} [\text{‰}]$$

$\delta > 0$ vzorek je **těžší** než standard (nabohacený těžšími izotopy oproti standardu)

$\delta < 0$ vzorek je **lehčí** než standard (ochuzený těžšími izotopy oproti standardu)

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \times \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{sample}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{standard}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{standard}}} \text{‰}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}} = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{reference}}} - 1 \right) \cdot 1000$$

Karsologie: stabilní izotopy

prvek	δ	R	standard	R_{standard}
vodík	δD	$^2H/^1H$	Standard Light Antarctic Precipitation (SLAP)	0.000089089
			Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)	0.00015575
uhlík	$\delta^{13}C$	$^{12}C/^{12}C$	Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)	0.0112372
kyslík	$\delta^{18}O$	$^{18}O/^{16}O$	Standard Light Antarctic Precipitation (SLAP)	0.0018939
			Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)	0.0020052
			Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)	0.0020672

- Standard Mean Ocean Water (**SMOW**) (actually VSMOW is a mixture of distilled water samples from the world's oceans)
- Pee Dee Belemnite (**PDB**) (VPDB is finely-ground and homogenized belemnite fossils from the Cretaceous Pee Dee Formation of South Carolina)

Stable Isotope Standards

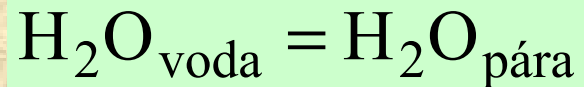
standard	description	$\delta^{2}\text{D}$ Relative to SNOW	$\delta^{18}\text{O}$ Relative to SNOW	$\delta^{13}\text{C}$ Relative to PDB
V-SMOW	Standard Mean Ocean Water	0.00	0.00	-
V-SLAP	Standard Light Antarctic Precipitation	-428.0	-55.5	-
PDB	Peedee Belemnite calcite	-	+30.91	0.00
NBS-19	Toilet seat limestone	-	+28.65 (-2.20 PDB)	+1.95
NBS-18	Carbonatite	-	+7.20 (-23.00 PDB)	-5.00
NBS-30	Biotite	-65	+5.10	-
NBS-22	Oil	-	-	-29.63

NBS – Natural Bureau of Standard

Reakce (proces)

Změny mezi izotopy zdroje (reaktantu) a produktu během fyzikálního a chemického procesu se **vyjadřují**

- **frakcionačním faktorem** α (poměr produkt / reaktant, zdroj)



$$\alpha = R_p / R_s$$

α - je funkcí teploty

$$\alpha^{18}\text{O}_{\text{voda-pára}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{pára}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{voda}}}$$

- **Izotopickým rozdílem** Δ

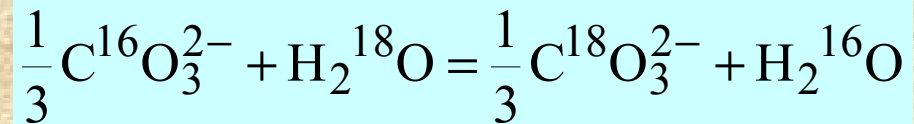
$$\Delta = (\delta_s - \delta_p) / (1 + \delta_p/1000) = 1 - \alpha$$

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{voda-pára}} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{voda}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{pára}}) / (1 + \delta^{18}\text{O}_{\text{pára}} / 1000)$$

kde index **s** znamená zdroj, reaktant a **p** produkt

Rovnovážná frakcionace

Izotopická výměna kyslíku mezi karbonátovými iony a vodou



$$K = \frac{a_{\text{C}^{18}\text{O}_3^{2-}}^{1/3} a_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{a_{\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}}^{1/3} a_{\text{H}_2^{18}\text{O}}} = \frac{\left(a_{\text{C}^{18}\text{O}_3^{2-}} / a_{\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}} \right)^{1/3}}{a_{\text{H}_2^{18}\text{O}} / a_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}$$

Frakcionační faktor α pro danou reakci

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}} = \frac{\left({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \right)_{\text{CO}_3^{2-}}}{\left({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \right)_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Vliv teploty na frakcionaci

Rovnovážná izotopická výměna $aA_1 + bB_2 = aA_2 + bB_1$

Rovnovážná konstanta **K** i frakcionační faktor α této reakce **závisí na teplotě**

(*T* - absolutní teplota K): $\ln \alpha_{A-B} \sim 1/T^2$

obecný tvar teplotní závislosti $1000 \ln \alpha_{A-B} = \delta_A - \delta_B = 10^6 C T^{-2} + D$

konstanty C a D je nutné stanovit experimentálně pro každý systém

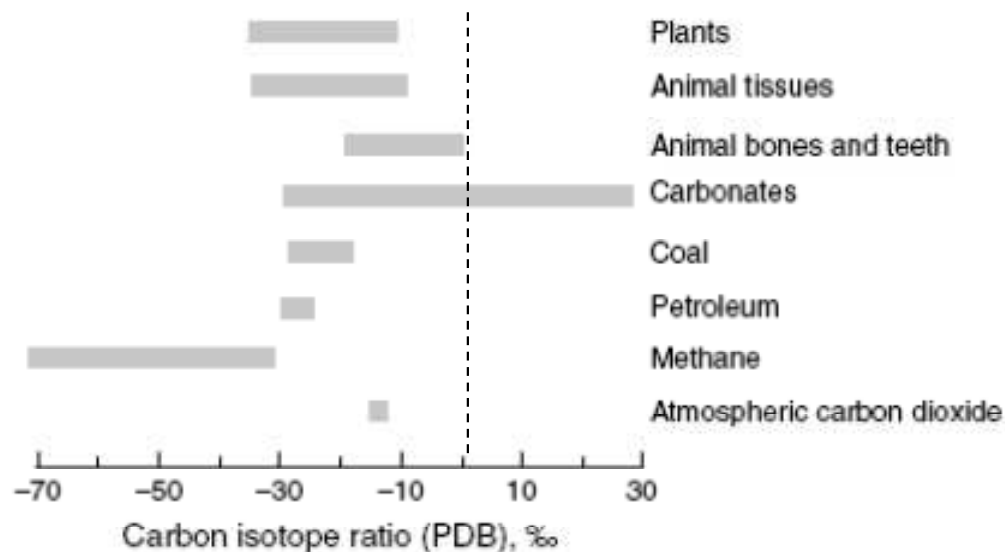
IZOTOPICKÁ TERMOMETRIE ^{18}O a ^{16}O

Termometrie tři předpoklady :

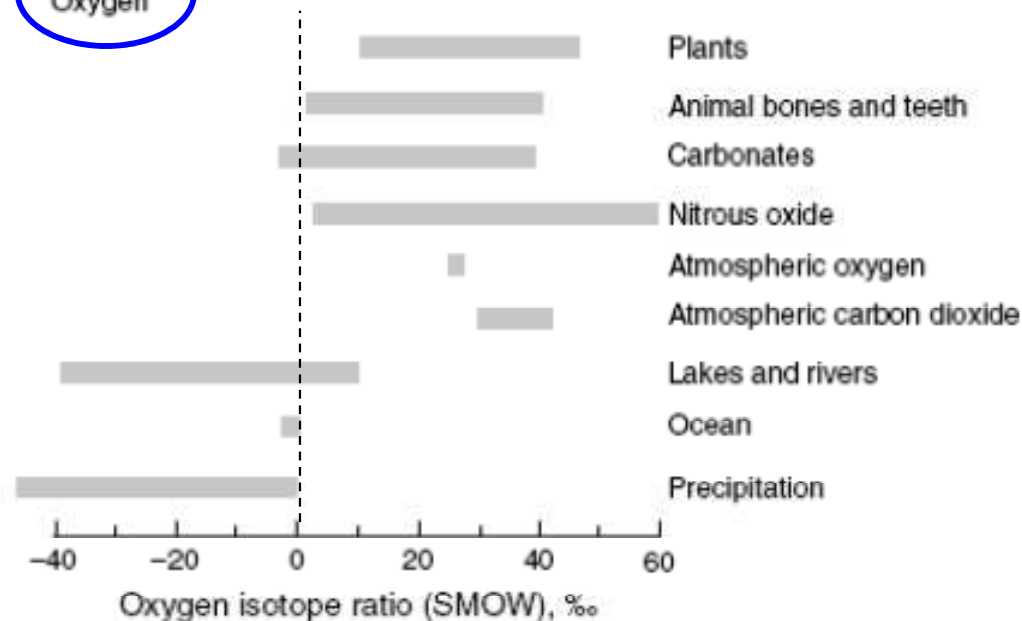
- při izotopické výměně byl systém v rovnováze
- izotopické složení nebylo od ustavení rovnováhy změněno
- pro daný systém jsou známy číselné hodnoty konstant C a D, stanovují se experimentálně - reakce minerálu s vodou za různých teplot až do ustavení izotopické rovnováhy s vodou

Variabilita lehkých izotopů

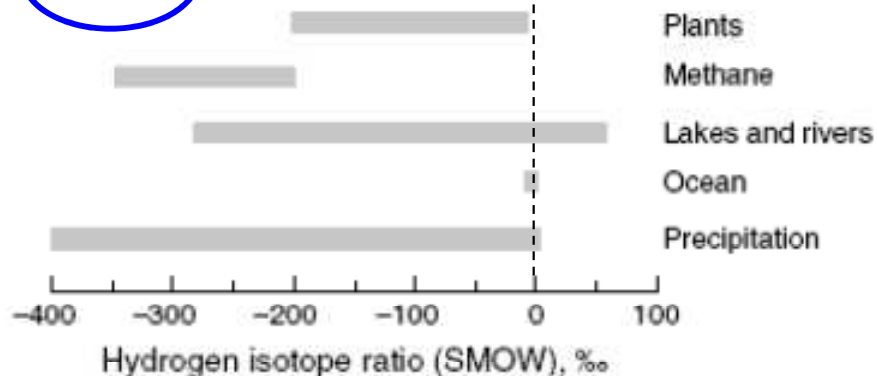
Carbon



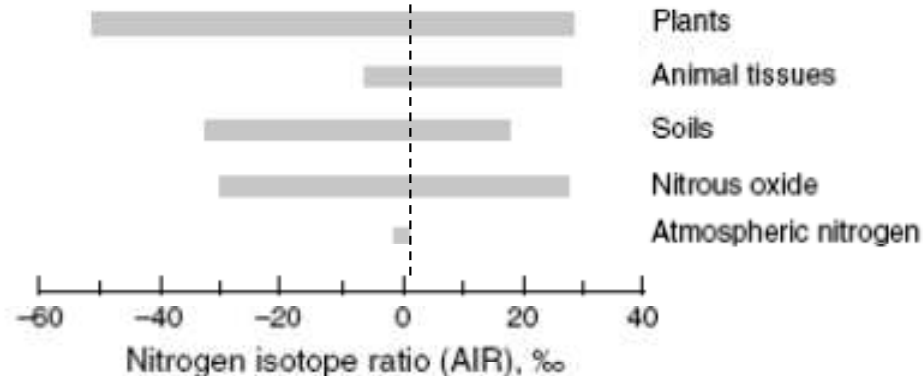
Oxygen



Hydrogen



Nitrogen



Karsologie: stabilní izotopy

Environmentální signál ve speleotémách

Rysy jeskynního prostředí umožňují **využití stabilních izotopů při rekonstrukci palaeo-klimatu.**

- (1) Teplota v jeskyni zůstává během roku relativně konstantní (typicky 7°C)
- (2) Teplota v jeskyni je blízká průměrné roční teplotě regionu nad jeskyní
- (3) Jeskynní atmosféra má vysokou vlhkost (typicky 95–99%) což minimalizuje odpar vedoucí k izotopické frakcionaci

Ve speleotémách záznam

- povrchových teplot vzduchu (signál $\delta^{18}\text{O}$)
- složení/typ vegetace na povrchu (signál $\delta^{13}\text{C}$)

Izotopické složení – informace o **reakčně-transportní cestě**

Základní výhoda – speleotémy mohou být datovány (**U/Th metoda** a **metoda ^{14}C**)

Kyslík

Velká variabilita v izotopovém složení vody

Rozsah hodnot $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ve vodě (relativně k SMOW)

- $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ oceánská voda ~ -0.5 až +0.5 ‰
- $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sladká voda ~ -10 až -4 ‰
- $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sníh, led ~ -60 až -20 ‰
- $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ meteorická voda ~ -24 až +7 ‰
- srážky ~ -50 až -2 ‰

Karsologie: stabilní izotopy

Kyslík: izotopické složení speleotém

Za předpokladu izotopické rovnováhy při tvorbě speleotémy -
parametr $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ může být citlivý palaeoklimatický indikátor.

Je určen

- **teplotou**
- **$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ vody ze které vznikal**

Teplota uvnitř jeskyně reprezentuje průměrnou roční teplotu venku, takže průměrná roční teplota na povrchu může být počítána z izotopického složení karbonátu.

Většina speleotém vykazuje nepřímou závislost mezi $\delta^{18}\text{O}$ hodnotami kalcitu a paleoteploty.

Kyslík: Izotopické složení skapových vod

Izotopové složení je funkcí složení

(1) srážkové vody

(2) primárních karbonátů (vápenců)!

Oba faktory určují $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ve speleotémách a musí být zvažovány při odhadu průměrných anuálních teplot paleoklimatu.

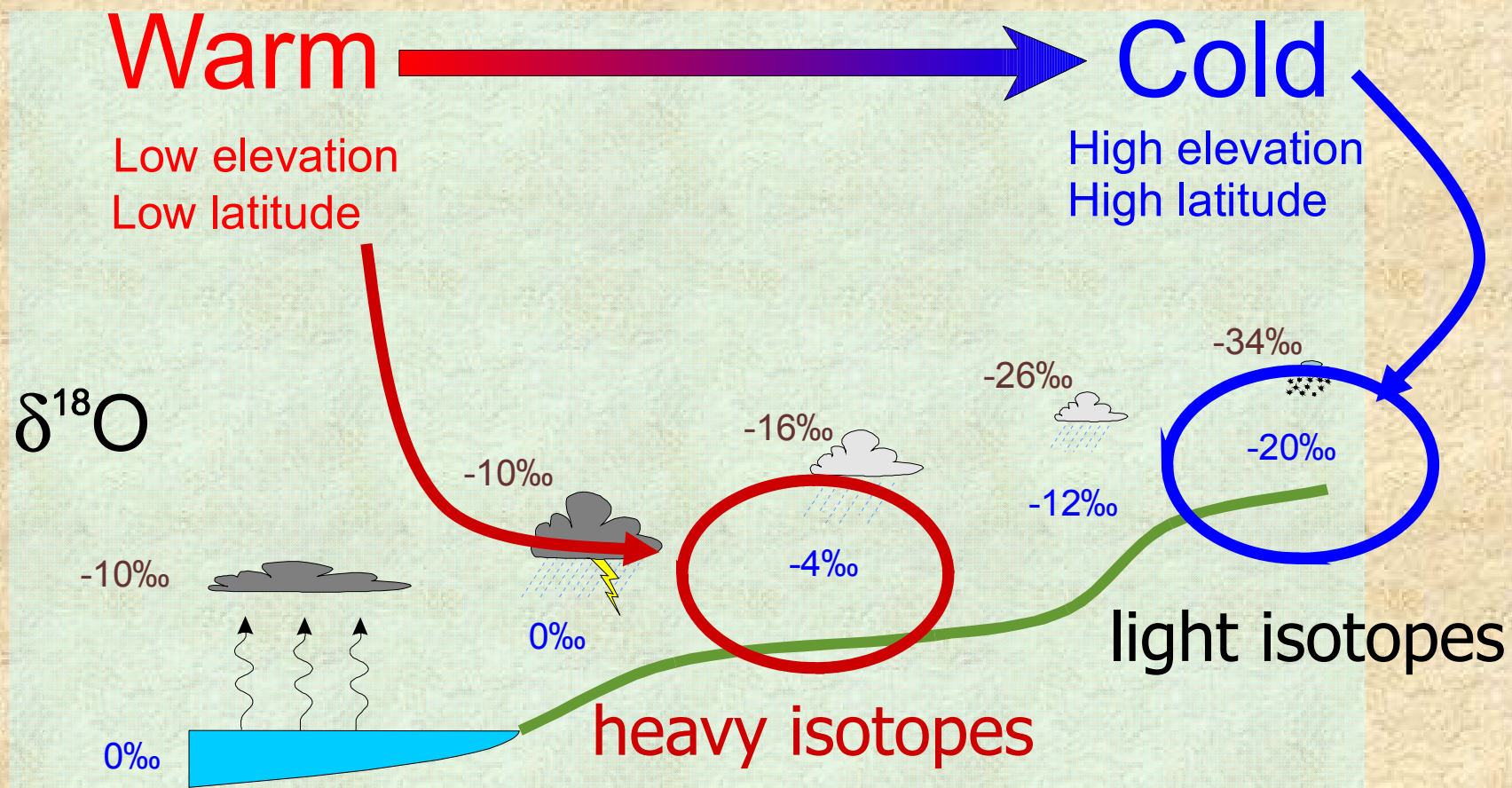
Kyslík: Izotopické složení srážkových vod

Faktory ovlivňují poměr $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ v dešťové a následně v podzemní vodě:

- složení oceánu ($\delta^{18}\text{O}$ mořské vody jako zdroje páry)
- vzdálenost transportu (teplotní gradient mezi místy zdroje páry a srážek)
- vydatnost srážek množství srážek (izotopická výměna v kapkách vody)
- rychlost výparu (podíl odpařené a infiltrované vody)
- regionální teploty (teplota v mracích při kondenzaci páry)

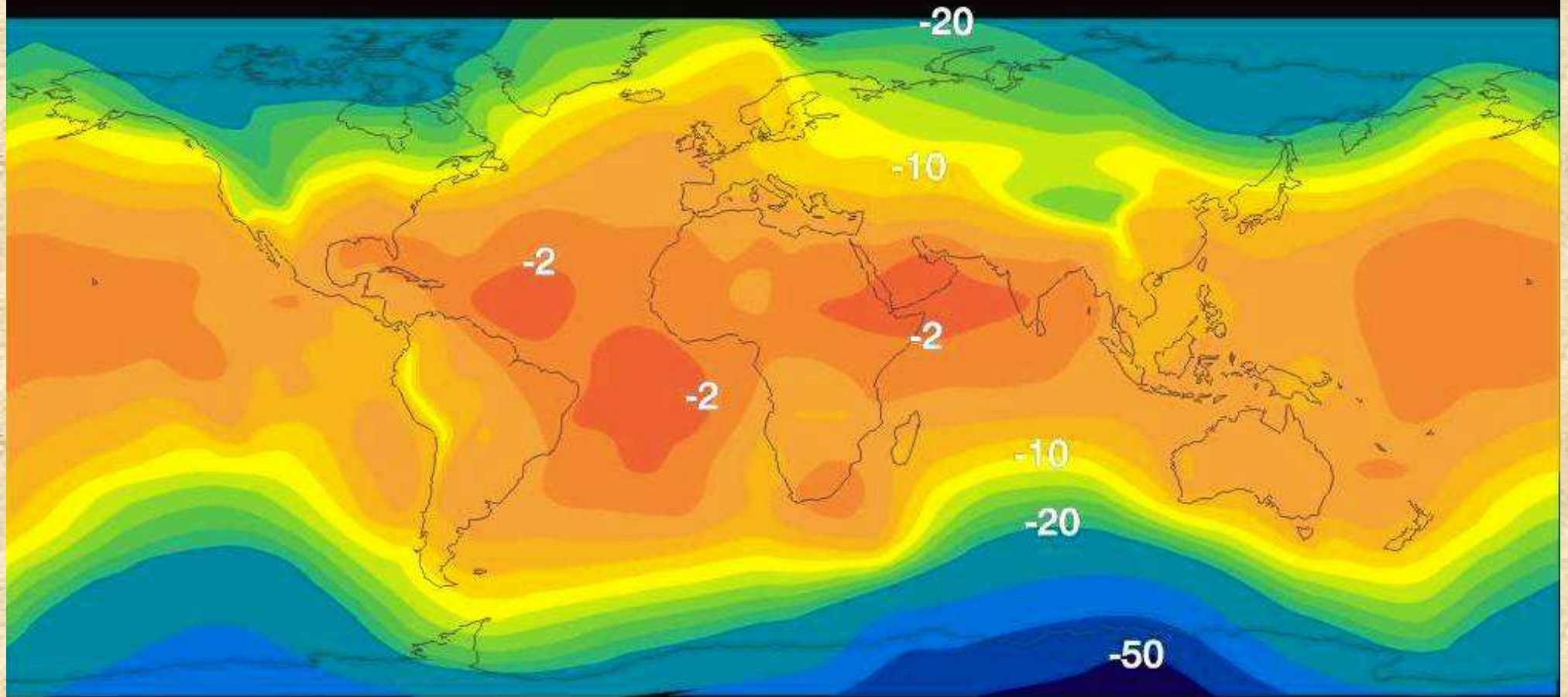
Karsologie: stabilní izotopy

Izotopické složení srážek: Rayleighova destilace

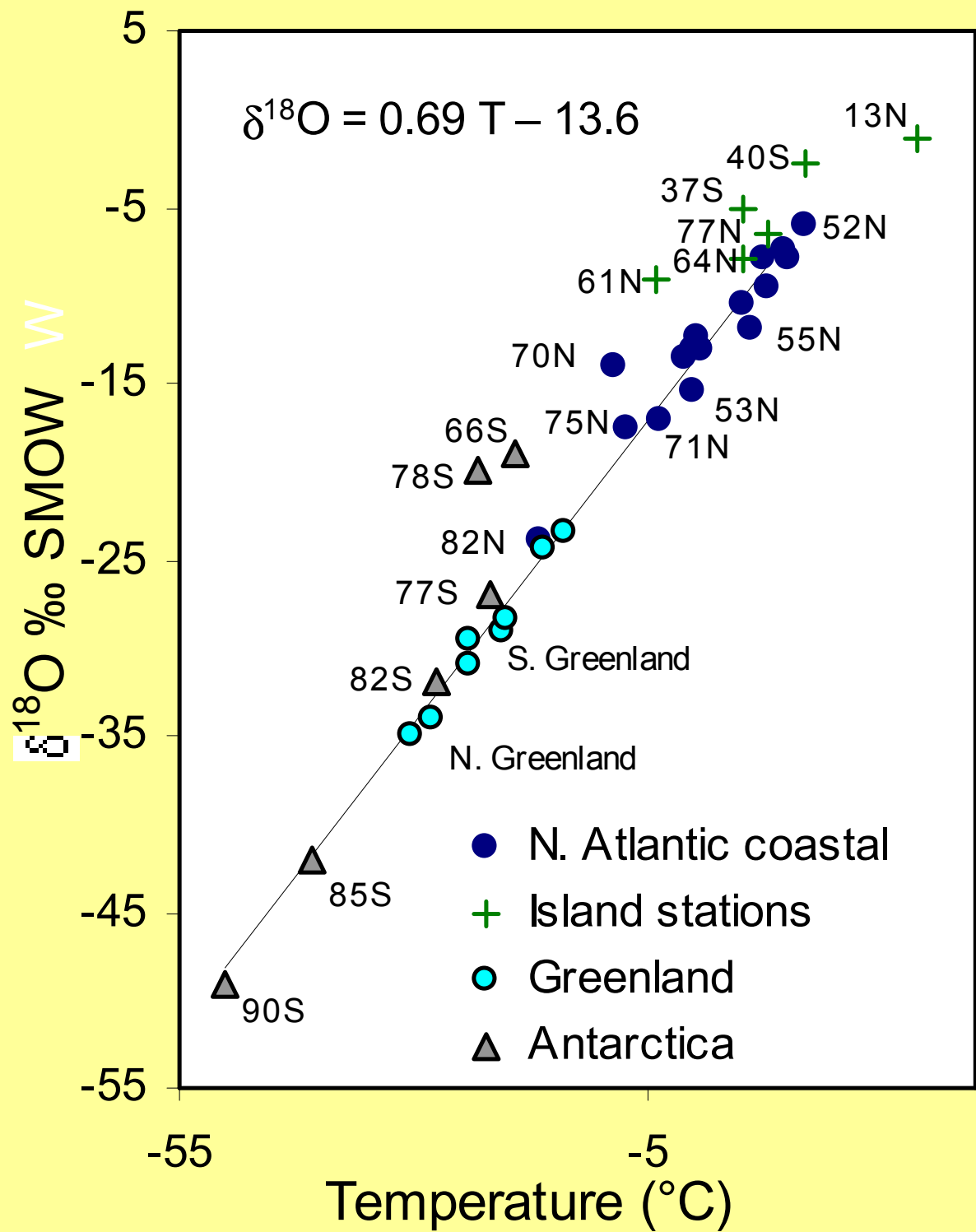


Karsologie: stabilní izotopy

$\delta^{18}\text{O}$ in precipitation



The $\delta^{18}\text{O} - T$ Correlation in Precipitation



Karsologie: stabilní izotopy

Kyslík: izotopické složení srážkových vod - problémy

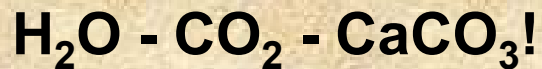
Alternativní faktory k průměrné roční teplotě, které mohou způsobit variace v $\delta^{18}\text{O}_p$ v intervalech od stovek do tisíců let (McDermott et al., 1999):

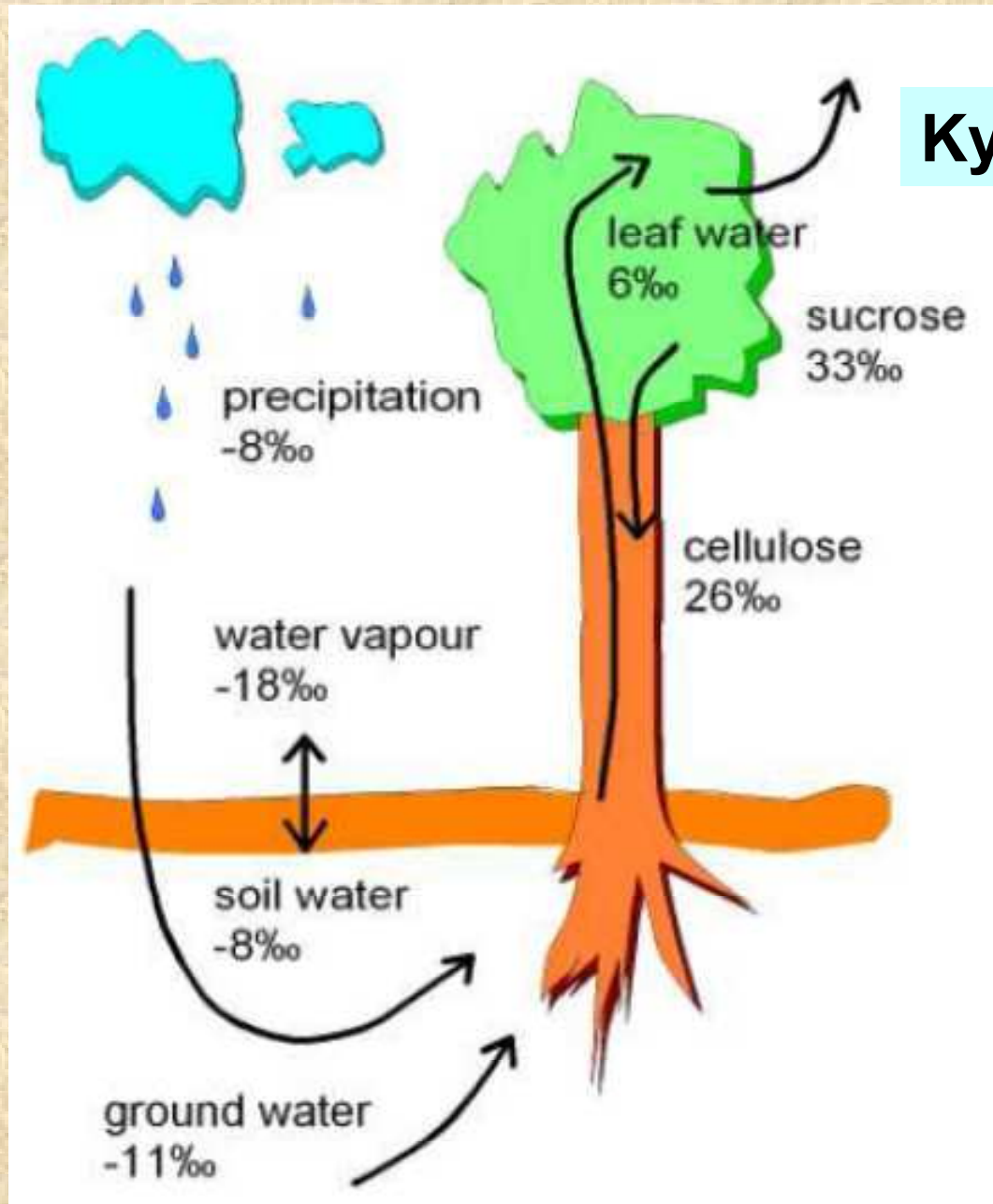
- (i) změny v $\delta^{18}\text{O}$ přípovrchových vod oceánu spojené se změnami objemu ledu doprovázející zalednění a ústup (tání) ledovců
- (ii) změny v rozdílech teplot mezi povrchovými vodami oceánu v místech zdroje páry a teplotou studované lokality
- (iii) dlouhodobé změny ve zdrojích páry a směry bouří
- (iv) Změny ve vydatnosti srážek odvozených od neoceánských zdrojů např. recyklované z kontinentálních povrchových vod (Koster et al., 1993) atd.

Karsologie: stabilní izotopy

Frakcionace kyslíku při průniku vod vertikální profilem krasu – koncepční model

Izotopická výměna O mezi všemi složkami:





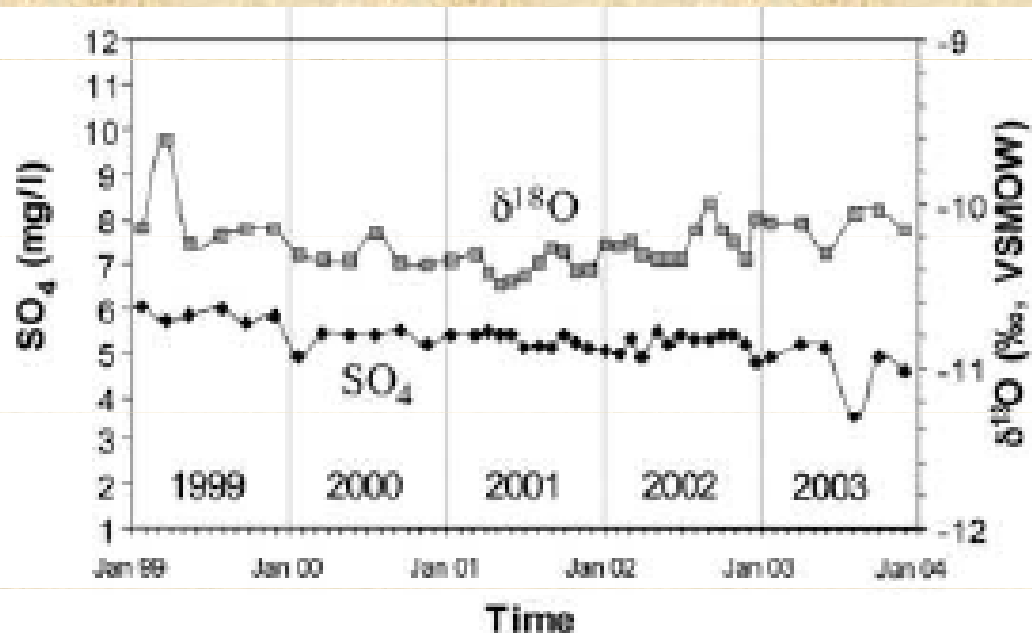
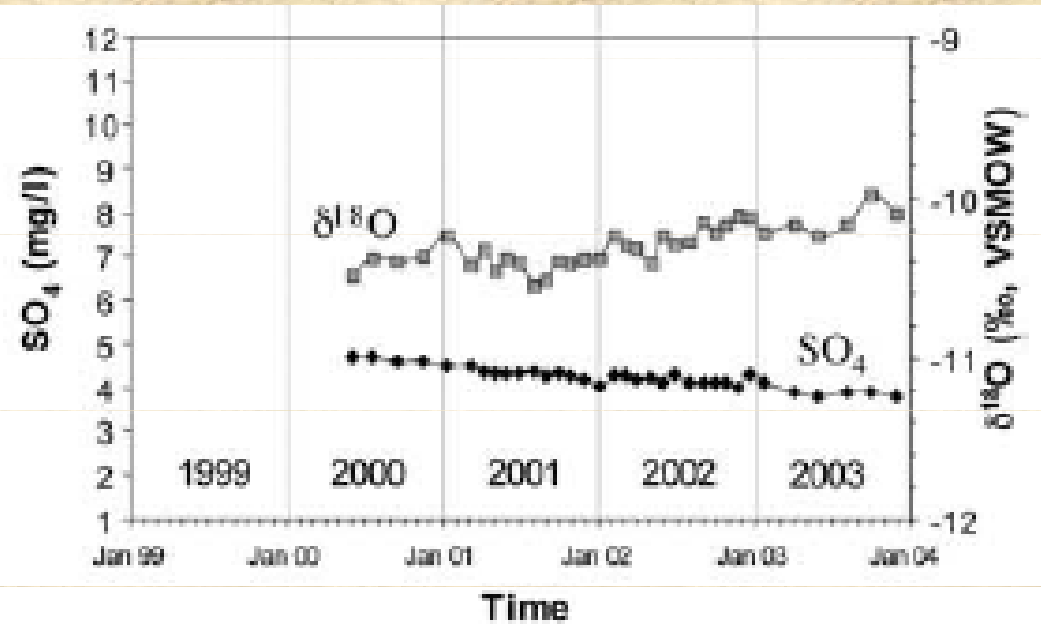
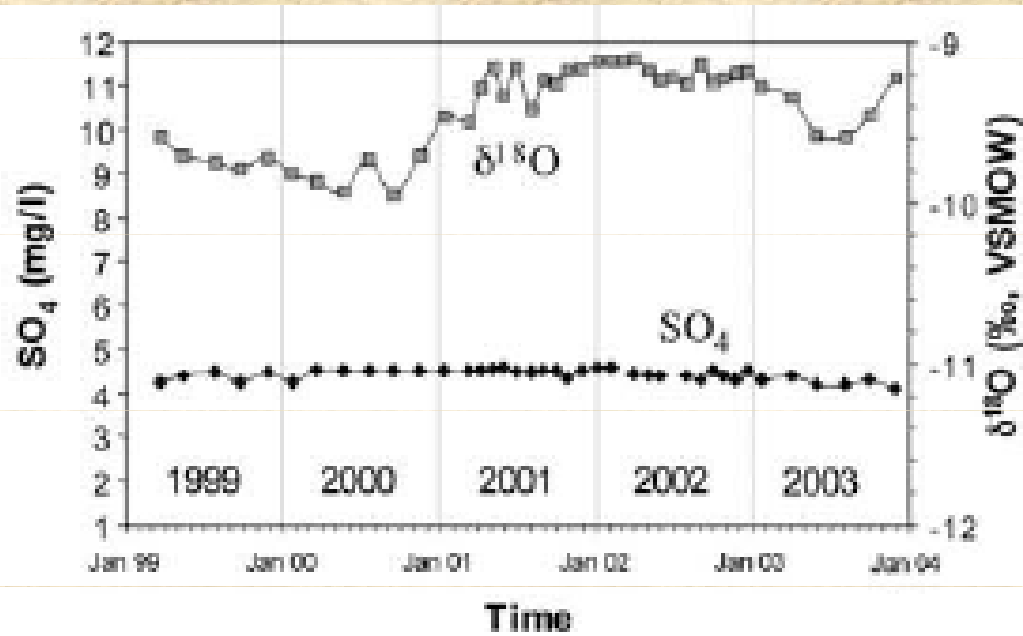
Kyslík v organogenním CO_2

Příklad hodnot $\delta^{18}\text{O}$ v různých částech systému voda-rostlina – promítne se do izotopického složení organogenního CO_2 !!!

- hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ ve srážkách a mělké půdní vodě - odpovídají letním hodnotám ve Švýcarsku
- hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ v podzemní vodě, vodní páře, vodě v listech a glukóze jsou odhadnuté
- hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ celulózy – průměrné hodnoty v bucích

(Saurer et al. 1997, Tellus, 49B, 80-92)

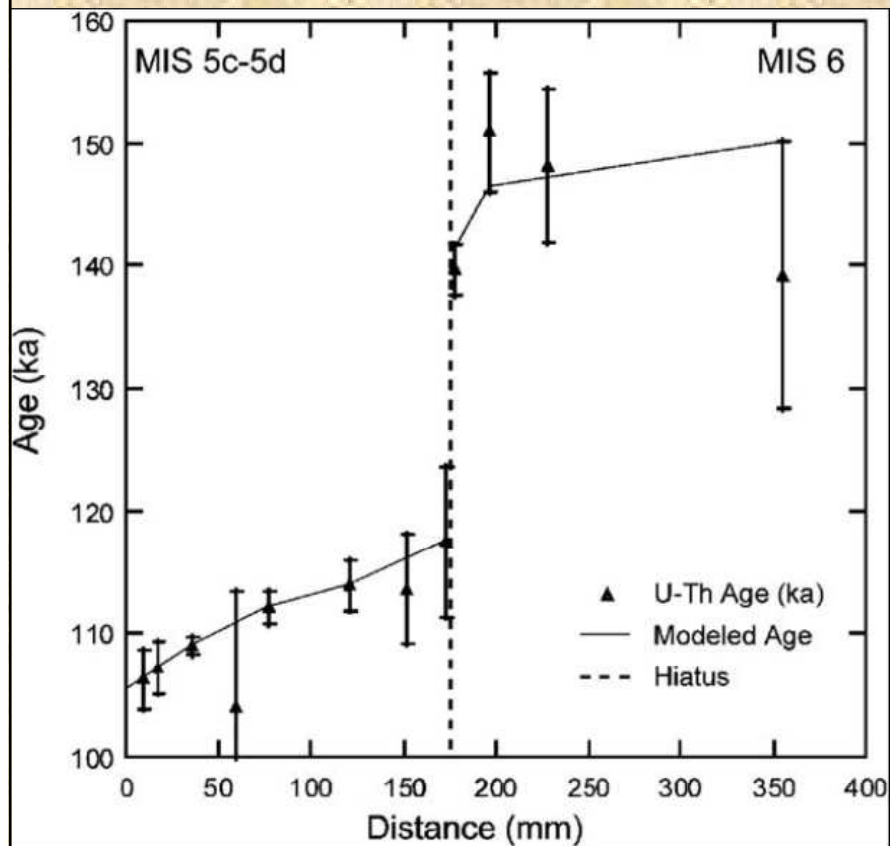
Karsologie: stabilní izotopy



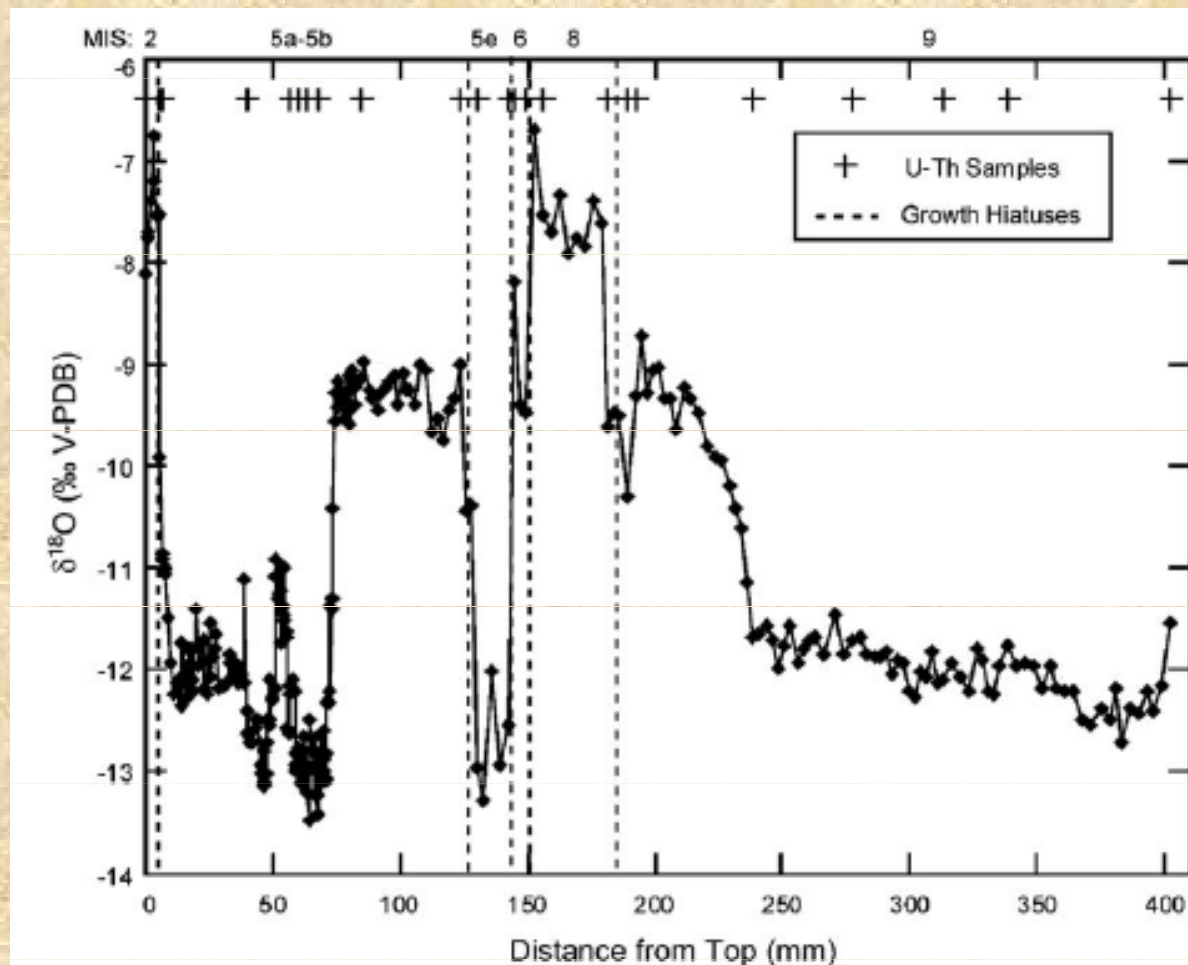
Variations in hydrochemical parameters of dripwaters monitored at three different sites in the RBO (Rassl-Bumslucke-O2J System).

Karsologie: stabilní izotopy

K.R. Johnson et al. / Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 236 (2006) 5–19



A plot of U–Th age (with 2σ error bars) versus distance for sample WXSM 52. The vertical line indicates the depositional hiatus. The growth model age, based on a combination of linear regression and stepwise linear fit methods, is shown as a solid line.



Oxygen isotopic composition plotted versus distance from the top of the sample for WXSM 51. The depositional hiatuses are indicated by vertical dashed lines. The location of U–Th samples and the Marine Isotope Stage represented by each period of growth are also shown.

Karsologie: stabilní izotopy

Kyslík: izotopické složení skapových vod

Výrazy pro výpočet paleoteploty

Izotopické složení kalcitu je dáno jak **teplotou** při které vzniká tak výchozím izotopickým složením **$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ vody**.

Rovnice pro **aragonit** (trošku odlišná od kalcitu):

$$T(^{\circ}\text{C}) = 19 - 3.52 \left(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w \right) + 0.03 \left(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w \right)^2$$

$\delta^{18}\text{O}_w$ současné izotopické složení skapové vody

$\delta^{18}\text{O}_c$ izotopické složení **stalagmitu**

Pokud dosadíme současnou hodnotu -3.13 ‰ za $\delta^{18}\text{O}_w$ a měřenou hodnotu -2.93 ‰ za $\delta^{18}\text{O}_{ct}$ (určenou ze špičky stalagmitu) do rovnice, spočítáme hodnotu $T = 18.3$ která je blízko současné průměrné anuální teplotě 18°C .

Karsologie: stabilní izotopy

Kyslík: izotopické složení skapových vod

Teplota tvorby kalcitu je dána rovnicí (Craig, 1965):

$$T(^{\circ}\text{C}) = 16.1 - 4.15 \left(\delta^{18}\text{O}_{\text{c}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{w}} \right) + 0.13 \left(\delta^{18}\text{O}_{\text{c}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{w}} \right)^2$$

$\delta^{18}\text{O}_{\text{ct}}$ izotopické složení kalcitu

$\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$ izotopické složení vody ze které se kalcit sráží

Vodík

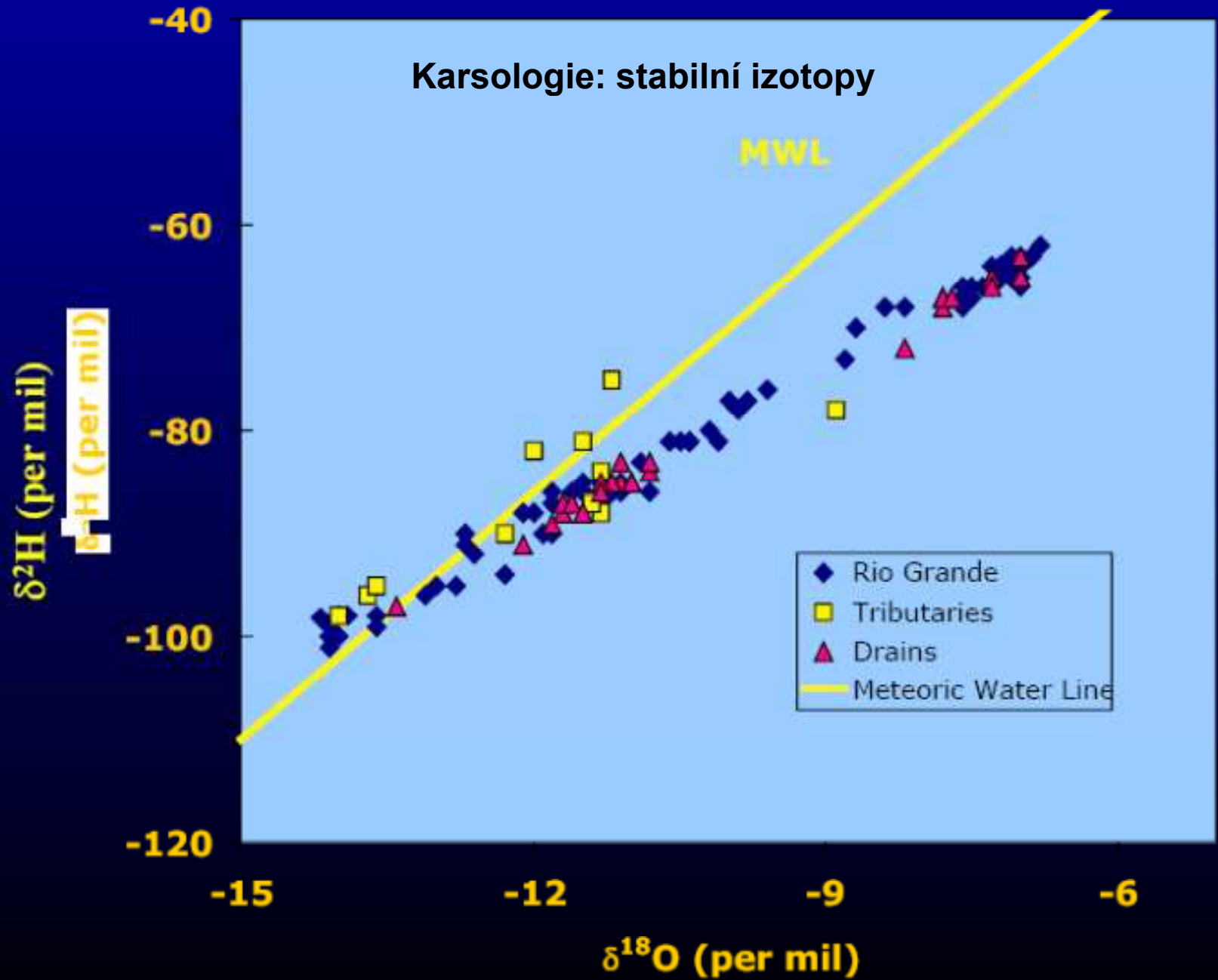
Lineární vztah mezi δD and $\delta^{18}O$ současných meteorických vod (**meteoric water line, MWL**)

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$$

Izotopické složení D/O variuje díky frakcionaci při odpařování a kondenzaci

- *Atmosferická vodní pára – izotopické složení s hodnotami δ více negativní*
- *Izotopické složení koreluje se zeměpisnou šířkou (negativnější ve vyšších z. šířkách)*
- *Variace od pobřeží směrem do oceánu*

$\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$ (Summer '01)



Karsologie: stabilní izotopy

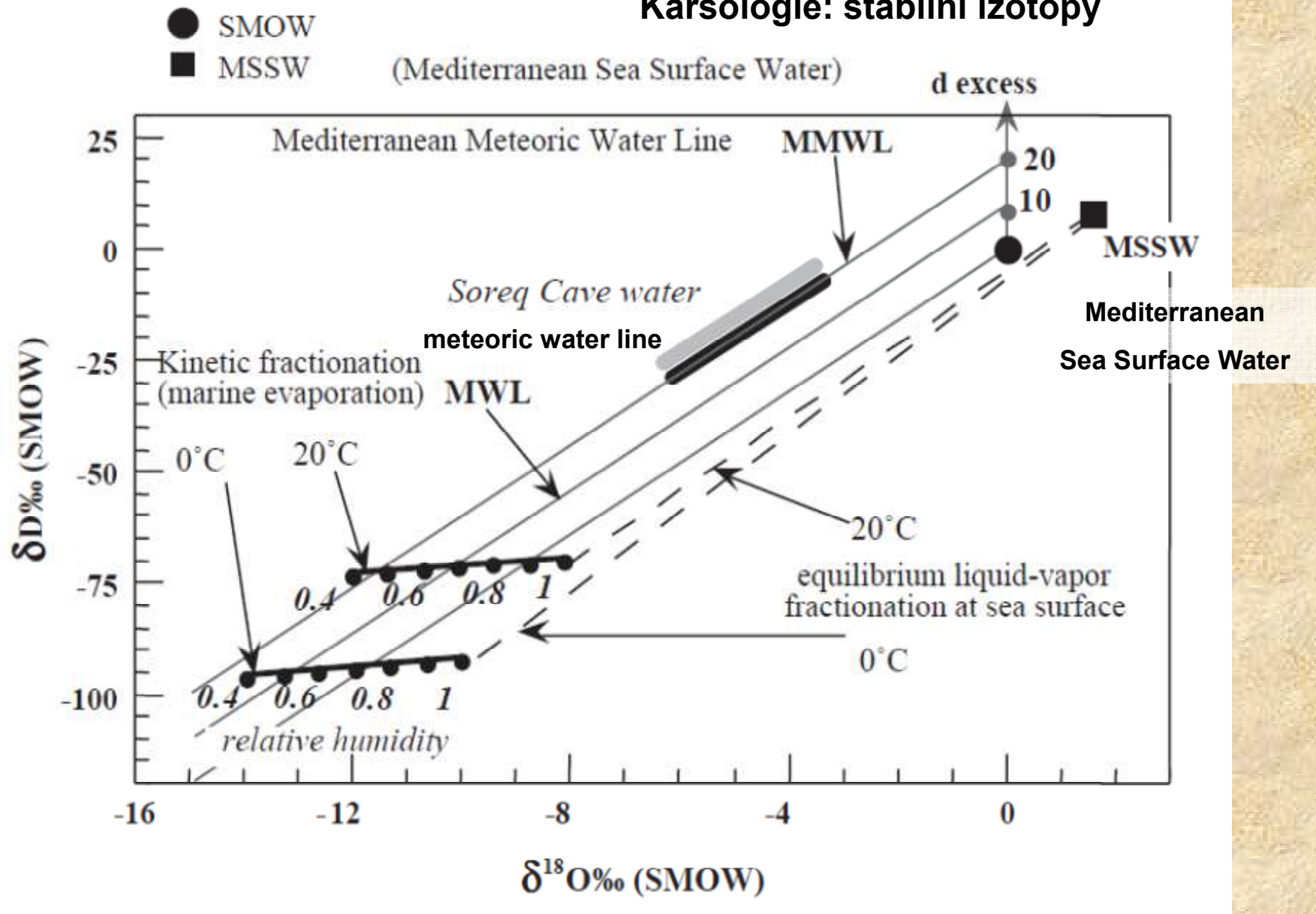


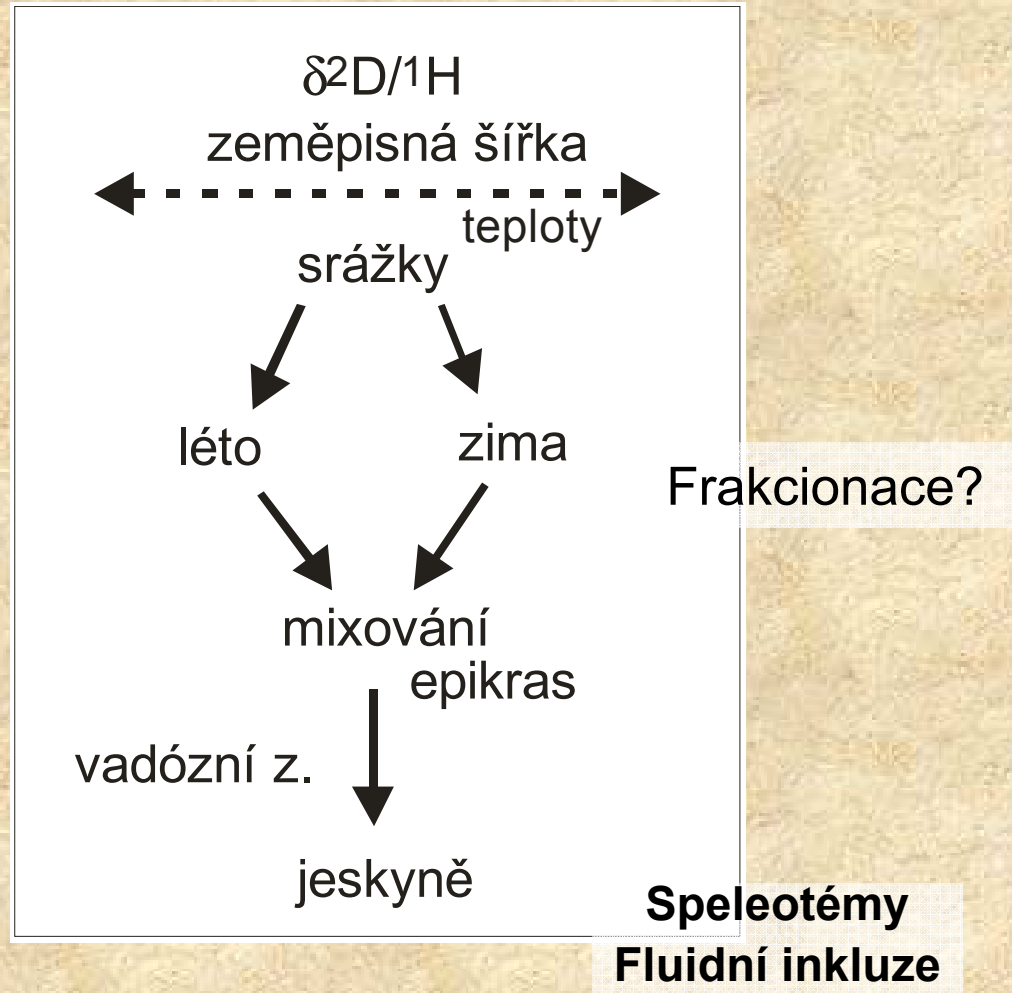
Diagram δD vs. $\delta^{18}O$: mořská část hydrologického cyklu. Vliv relativní vlhkosti při různých teplotách. S. McGarry et al. / Quaternary Science Reviews 23 (2004) 919–934

Karsologie: stabilní izotopy

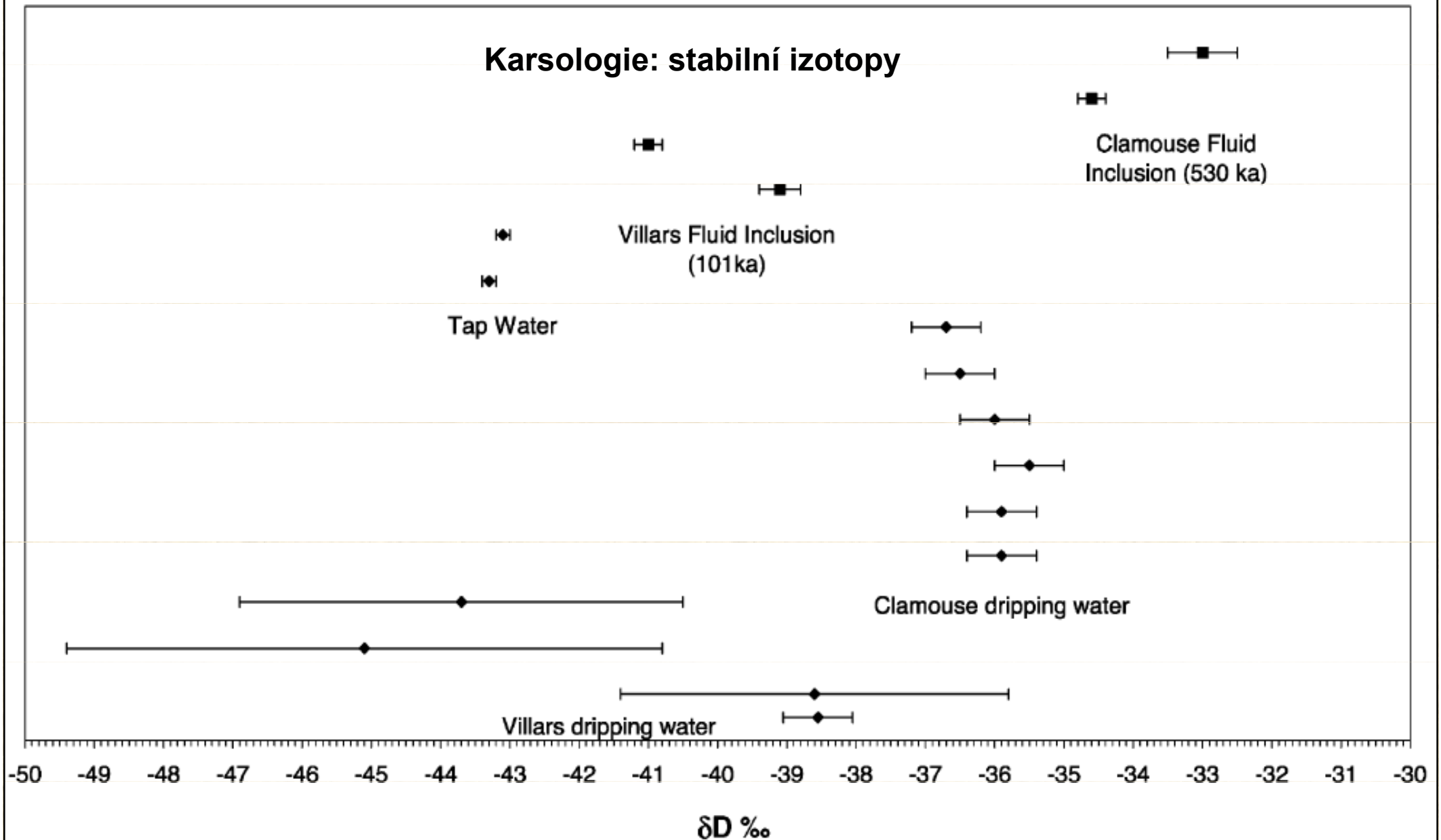
Frakcionace **kyslíku** složitá!

Pro srovnání: určení
paleoteploť z δD z **fluidních
inkluzí speleotém!**

→
Krasový profil: Změny
v izotopovém složení
vodíku



Karsologie: stabilní izotopy



Hodnoty δ^2D ve stalagmitech. Srovnání roztoků makroskopických fluidních inkluzí se skapovými vodami. Velké variace ve složení skapových vod – sezónní změny (D. Genty et al. / Chemical Geology 184 (2002) 83–95).

Karsologie: stabilní izotopy

$$T (^{\circ}\text{C}) = 15.7 - 4.36(\delta^{18}\text{O}_{\text{ct}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{w}}) + 0.12(\delta^{18}\text{O}_{\text{ct}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{w}})^2$$

Hays and Grossman (1991)

Po zanedbání kvadratického členu a za zjednodušeného předpokladu, že $\delta^{18}\text{O}_{\text{ct}}$ je konstantní:

$$T \approx A + 4.36 \delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$$

kde A konstanta.

Z rovnice MWL

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{w}} = 0.133 \delta\text{D} - 0.21$$

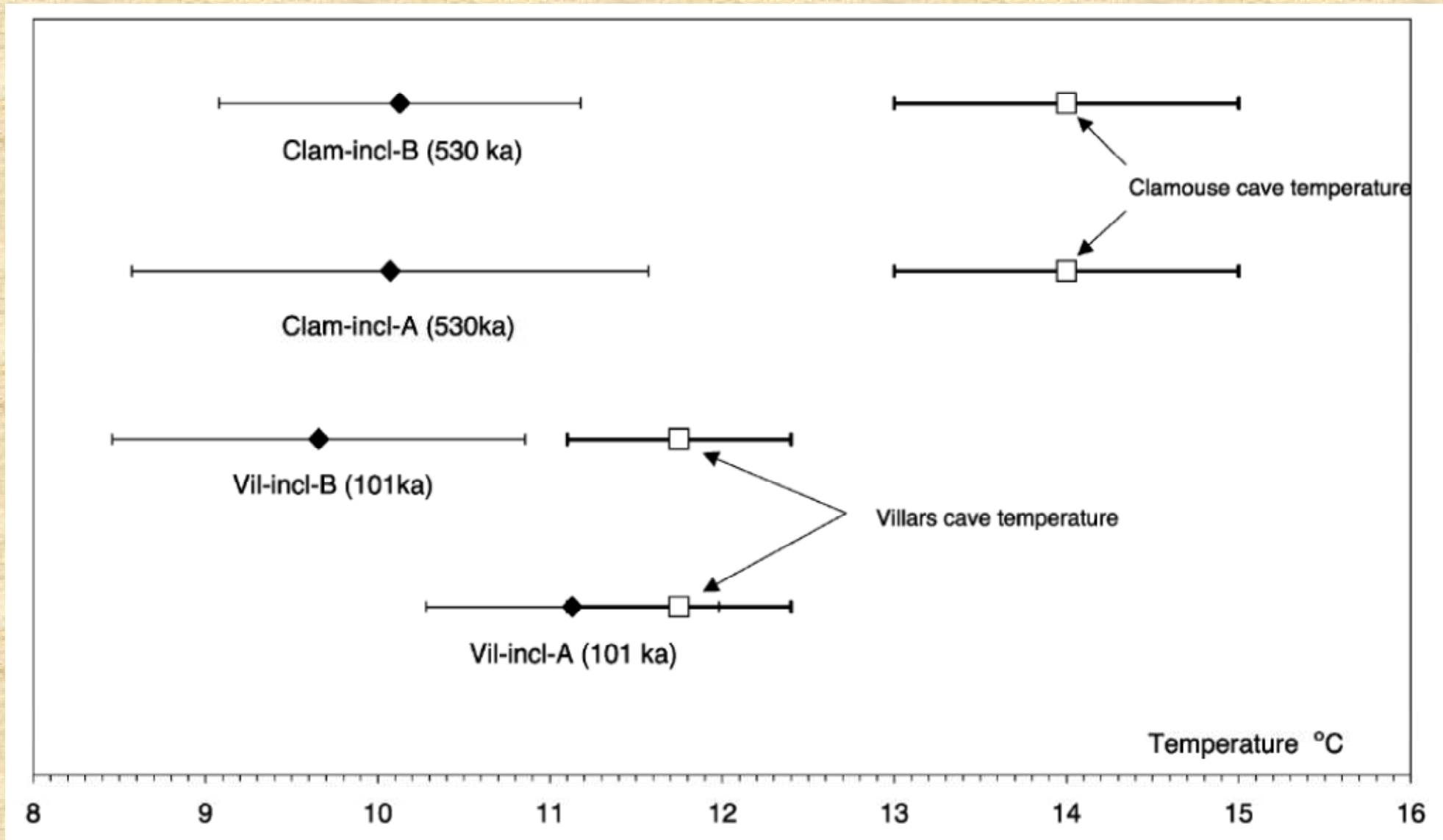
Po dosazení a úpravách

$$T \approx 0.580 \delta\text{D} + B \text{ (where } B \text{ is a constant)}$$

Derivováním dostaneme směrnici: $d(\delta\text{D})/dT = 1.72 \text{ ‰} / ^{\circ}\text{C}$

Z fluidních inkluzí $d(\delta\text{D})/dT = 1.46 \text{ ‰} / ^{\circ}\text{C}$

Karsologie: stabilní izotopy



Paleotemperature calculation from fluid inclusion isotopic content and comparison with present day cave temperatures (D. Genty et al. / Chemical Geology 184 (2002) 83–95.)

Karsologie: stabilní izotopy

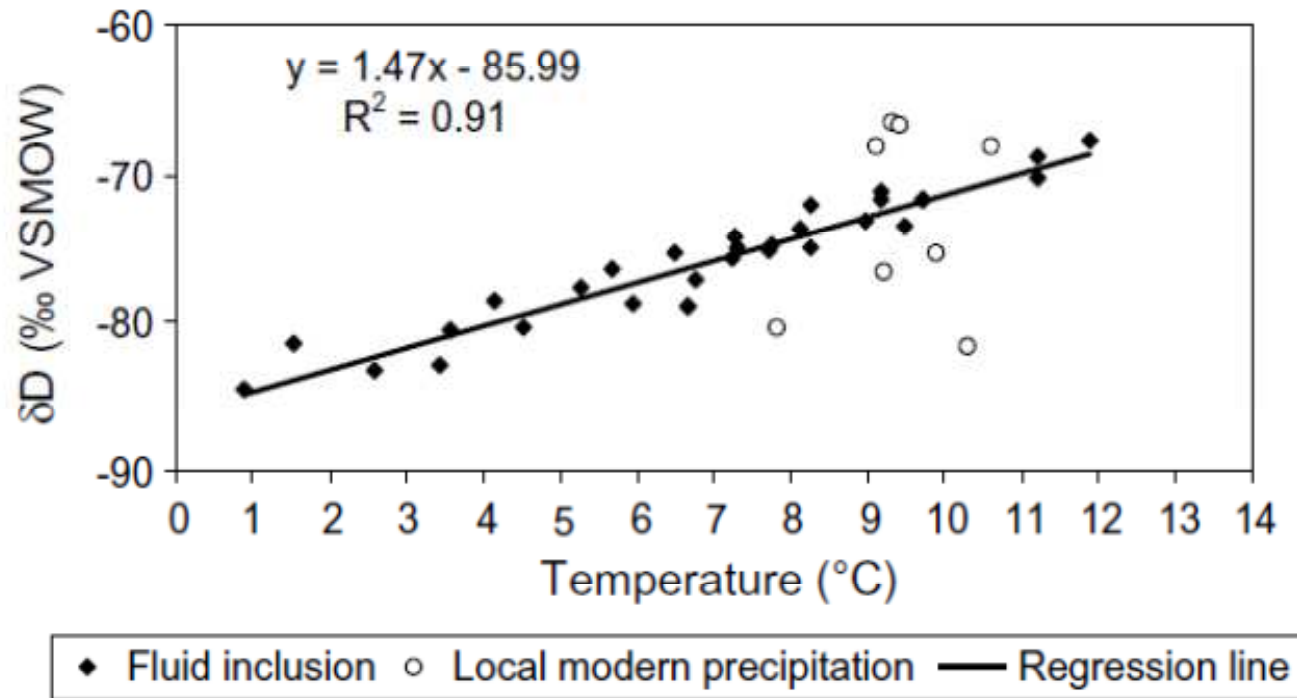
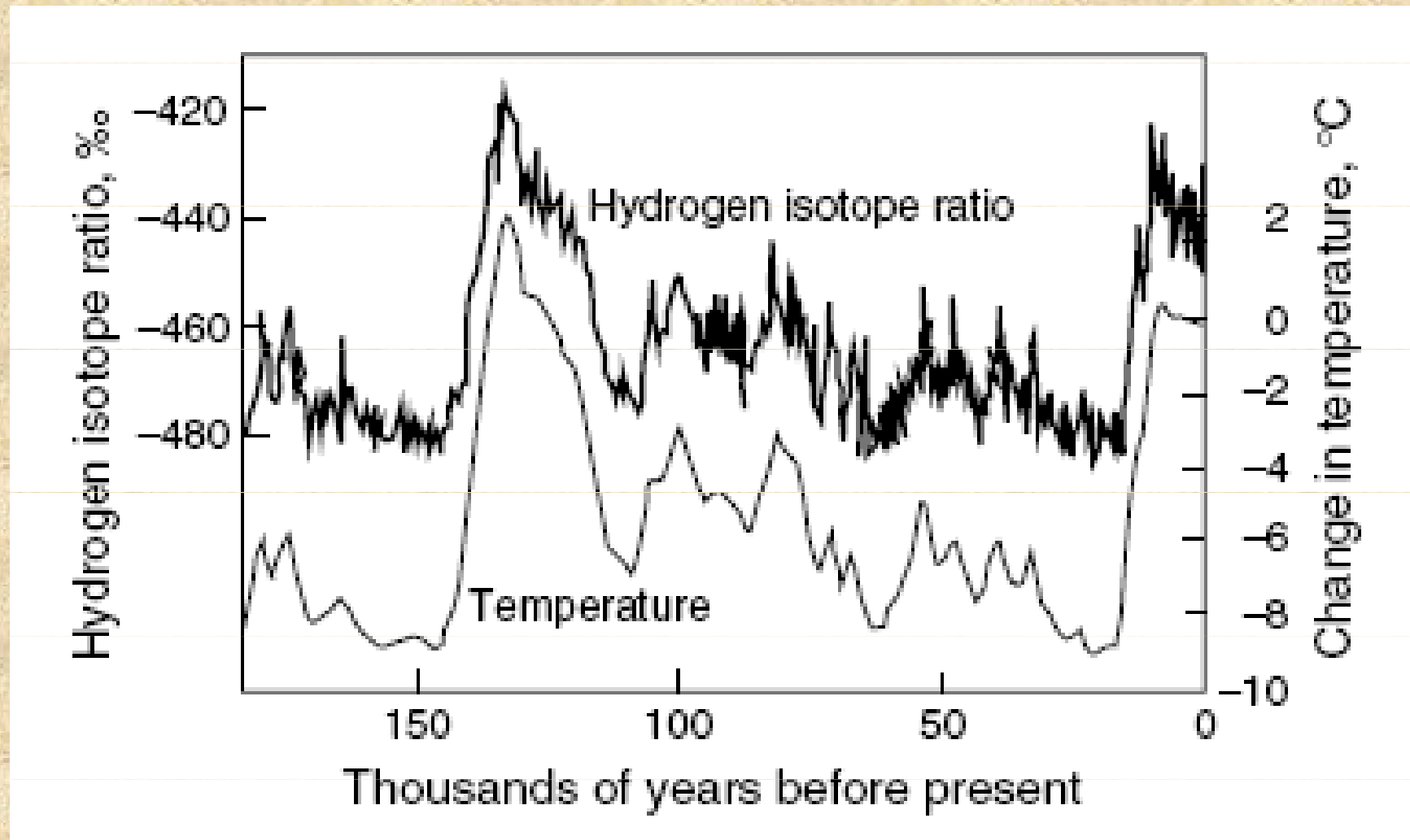


Fig. 12. Local δD - T relationship obtained from speleothem fluid inclusion study and its comparison with Victoria modern precipitation data.

Izotopické oscilace $\delta^2\text{D}/^1\text{H}$ během glaciálů a interglaciálů



δD variace ve vodě z ledu (**Vostok ice core, Antarctica**) a vypočítané teploty (Adapted from Jouzel et al., 1990)

Uhlík

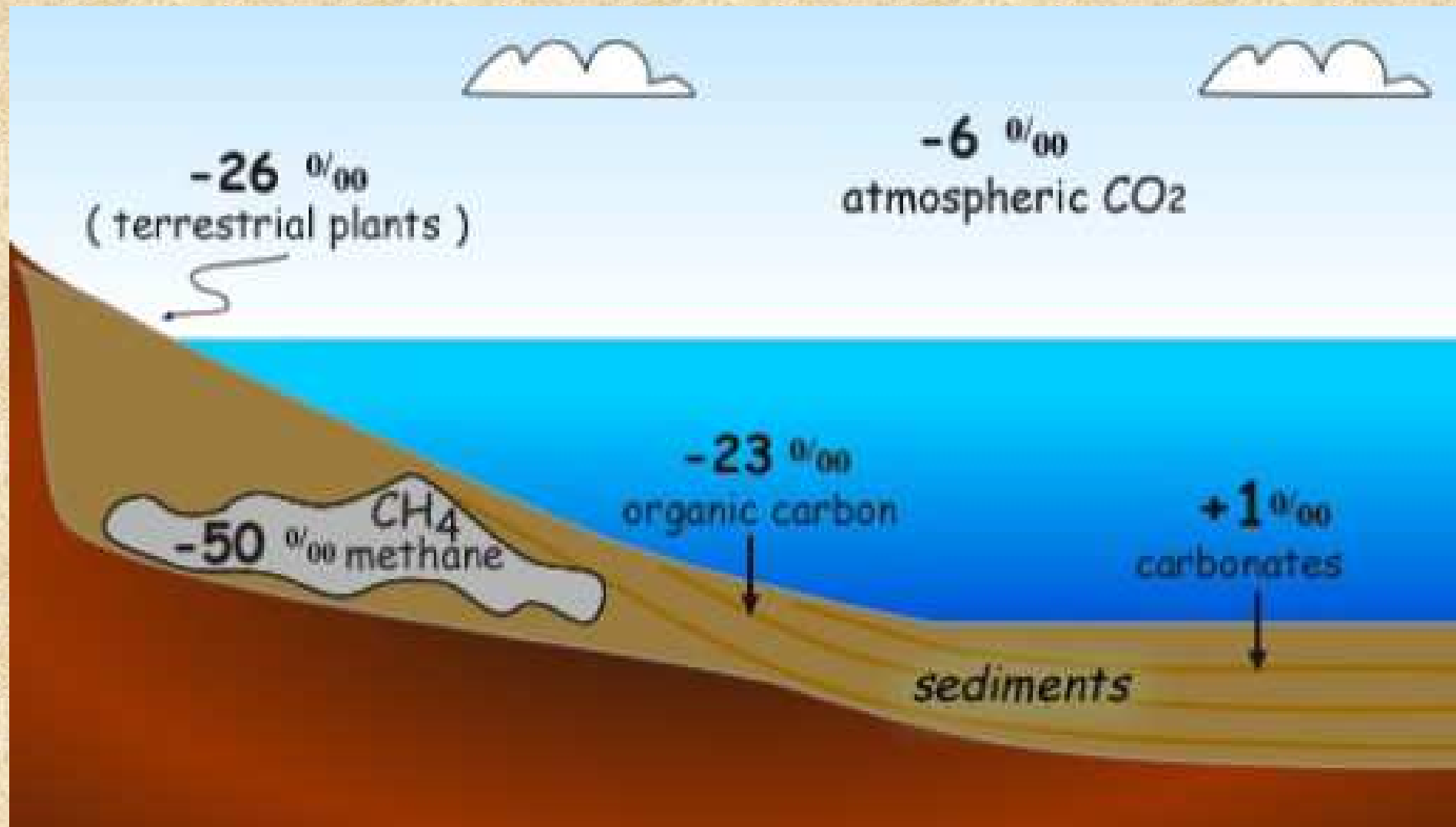
Izotopické složení uhlíku - důležitý klimatický indikátor (climatic proxy) ve speleotémách

Klimatický signál je nesen prosakujícími **meteorickými fluidy** (CO_2) přes půdní profil, epikras, vadózní zónu a je zakódován v kalcitových speleotém.

Rozpuštěný uhlík v **prosakujících vodách** (a také odvozený ve speleotémách) pochází z následujících zdrojů:

- **CO_2 v atmosféře**
 $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \sim -6$ až -8 ‰
- **CO_2 ve vápencích (rozpouští se prosakující vodou)**
 $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ mořských vápenců ~ -3 až $+4$ ‰
 $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ sladkovodných vápenců ~ -8 až -2 ‰
- **CO_2 z rozkládající se organické hmoty a z dýchání kořenového systému**
 $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ vyšších rostlin ~ -34 až -6 ‰

Karsologie: stabilní izotopy



Karsologie: stabilní izotopy

Výsledné **izotopické složení** rozpuštěného HCO_3^- a vysráženého CaCO_3 závisí na

- hodnotě $\delta^{13}\text{C}$ reaktantů v systému
- kinetických frakcionačních faktorech v systému $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3-\text{CO}_2$
- saturačních stavech vzhledem ke sráženému CaCO_3
- výměnách s plynou fází
- rychlostech srážení CaCO_3 atd.

Systém je složitý:

- variace ve srážkách a teplotě mohou způsobit přechodné a prostorové variace v hodnotách $\delta^{13}\text{C}$ sráženého kalcitu vlivem kinetiky rozpouštění a srážení
- **Nejužitečnější informace odvozené z $\delta^{13}\text{C}$ speleotém jsou o vegetačních změnách**

Karsologie: stabilní izotopy

Stupeň snížení hodnoty ^{13}C v rostlinách vzhledem k atmosférickému CO_2 odráží typ fotosyntetického mechanismu (photosynthetic pathway):

- **Rostliny v Calvinově cyklu C_3 (Calvin cycle pathway)** - produkují fosfoglycerovou kyselinu jako první stabilní produkt. Tradiční plodiny a původní vegetace v chladnějším zeměpisném pásmu (stromy, křoviny, byliny a sezónní tráva (cool season grasses)). Vegetace C_3 má hodnoty $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ mezi **-25** a **-32 ‰**.
- **Rostliny v Hatch-Slackově cyklu C_4 (Hatch-Slack pathway)** - produkují 4-uhlíkové sloučeniny jako první stabilní produkt). Hlavně tropické a subtropické rychle rostoucí rostliny (kukuřice, cukrová třtina), adaptované na vysokou intenzitu záření a horké sezóny. Vegetace C_4 má hodnoty $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ mezi **-10** a **-14 ‰**.

Karsologie: stabilní izotopy

Rozdíly v obsahu ^{13}C v C_3 a C_4 vegetaci poskytuje nástroj ke studiu změn klimatu (změny vegetace C_3 na C_4).

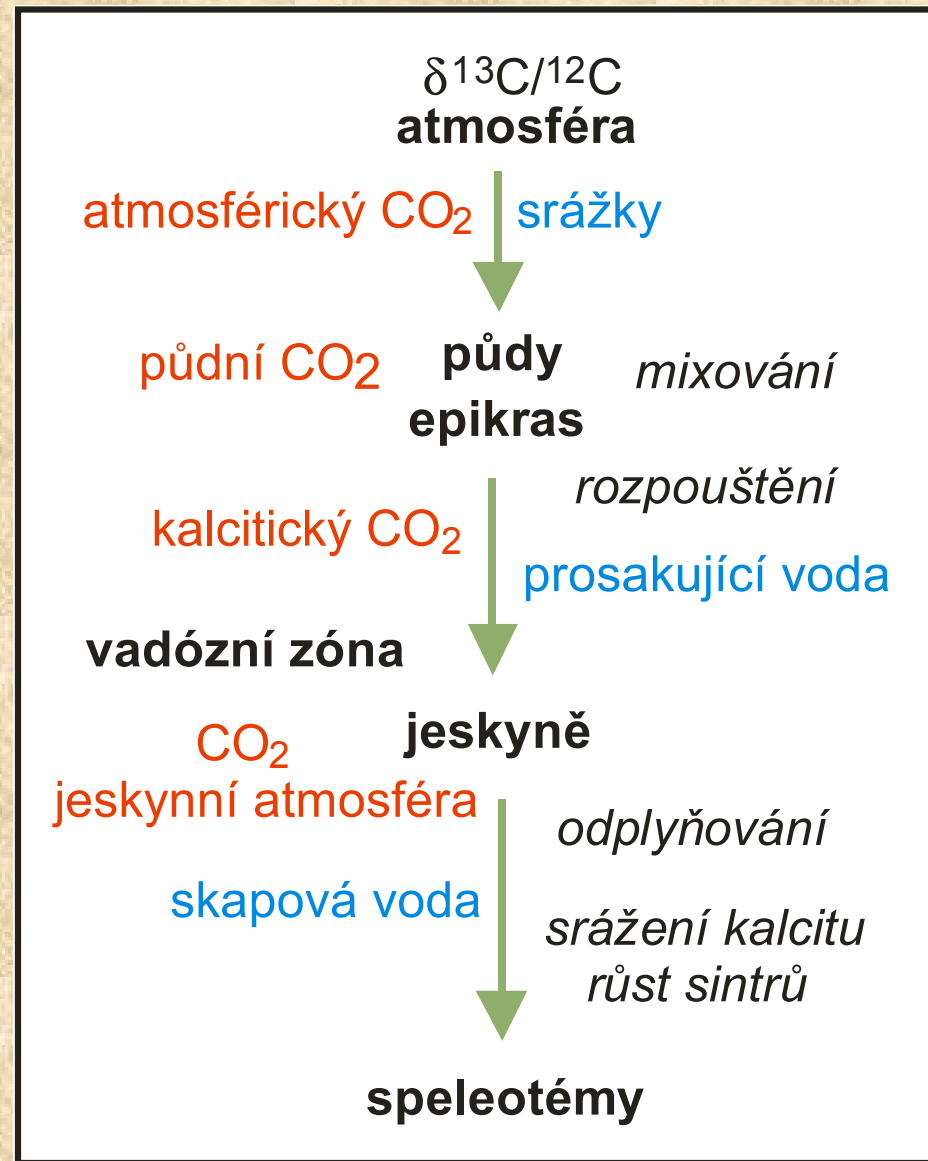
Poměr C_3/C_4 vegetace rostoucí nad jeskyní může být obecně odlišný od poměru C_3/C_4 v organické hmotě. Oba typy vegetace tak mohou přispívat k izotopickému složení prosakujících meteorických vod. Vstup z různých zdrojů může maskovat signál $\delta^{13}\text{C}$ vegetace ve speleotémách.

Izotopický signál ^{13}C v prosakujících vodách může být modifikován následujícími procesy

- *Odplyňování CO_2 může obohatit roztok a srážený kalcit o ^{13}C*
- *Rychlá infiltrace může roztoku zabránit dosažení rovnováhy s půdními plyny a vápencovým podkladem*

Karsologie: stabilní izotopy

Frakcionace uhlíku při průniku vodou vertikálním profilem krasu – koncepční model



Karsologie: stabilní izotopy

Dva krajní modely

Model otevřeného systému

- Trvalá rovnováha mezi prosakující vodou a neomezeným reservoárem půdního CO₂.
- CO₂ řídí plynulý nárůst obsahu HCO₃⁻ během rozpouštění vápenců

Za těchto podmínek odráží $\delta^{13}\text{C}$ rozpuštěných látek izotopické složení půdního CO₂ (bez znatelného izotopického vlivu karbonátových hornin).

V oblastech s rostlinami typu C3 se očekává $\delta^{13}\text{C}$ rozpuštěného anorganického uhlíku (DIC) v prosakujících roztocích v rozmezí -14‰ to -18‰ , pokud bylo dosaženo rovnováhy s CaCO₃ v závislosti na půdním p_{CO2} a teplotě (Hendy, 1971; Salomons and Mook, 1986; Dulinski and Rozanski, 1990)

Karsologie: stabilní izotopy

Model uzavřeného systému

- V uzavřeném systému jsou prosakující vody izolovány od půdního rezervoáru CO₂ (Hendy, 1971; Salomons and Mook, 1986). Rozsah rozpouštění karbonátů je limitován počátečním obsahem rozpuštěného CO₂.
- Za těchto podmínek ovlivňuje izotopické složení podložních karbonátových hornin izotopické složení rozpuštěného anorganického uhlíku (DIC).
- V systému s vegetací typu C3 s izotopickým složením půdního CO₂ s $\delta^{13}\text{C} \sim -23\text{‰}$ a podložních vápenců s $\delta^{13}\text{C} \sim +1\text{‰}$ bude vykazovat DIC typicky $\delta^{13}\text{C} \sim -11\text{‰}$.

Karsologie: stabilní izotopy

Většina přírodních systémů je částečně otevřené (Dreybrodt, 1988).

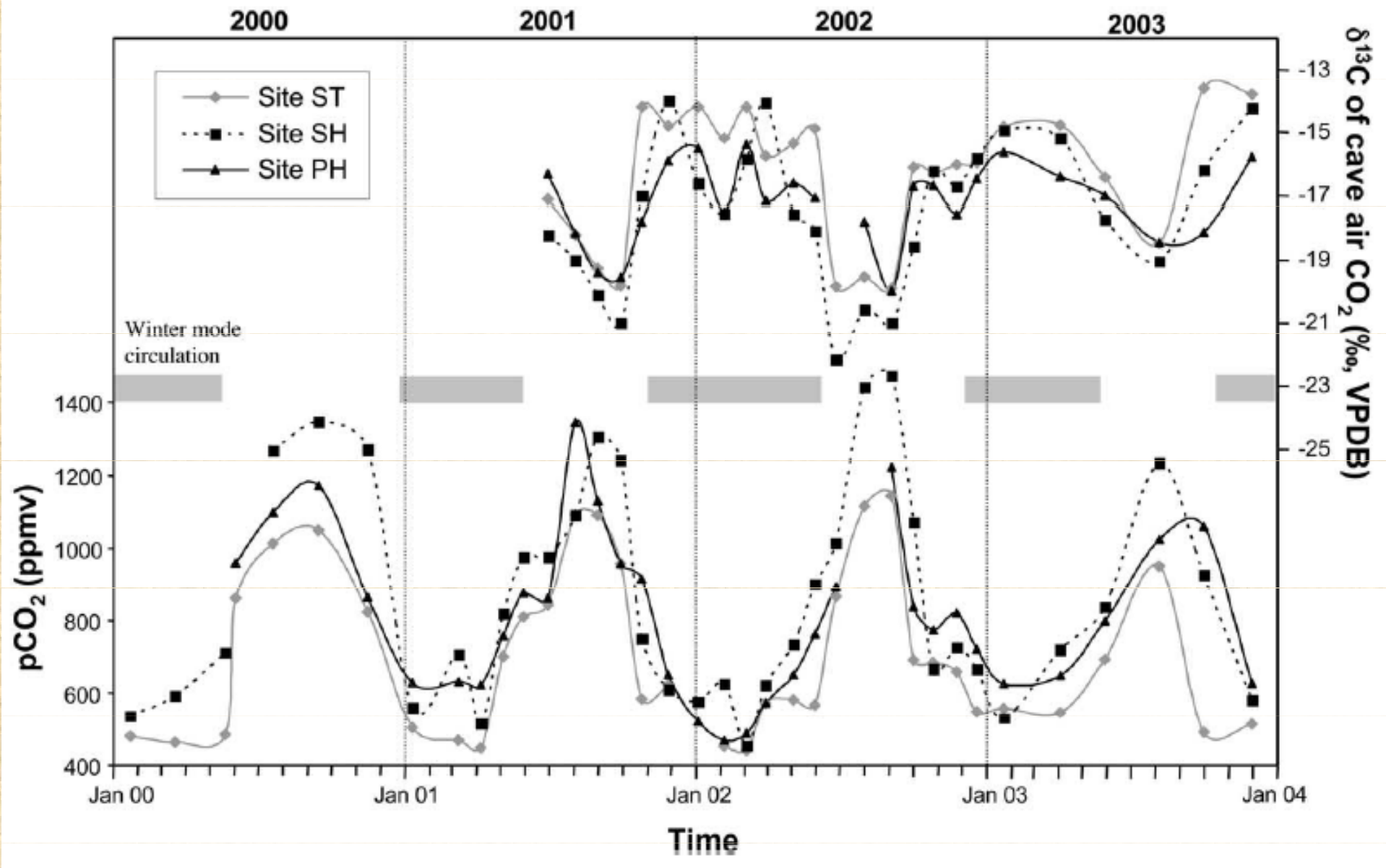
V aridních oblastech je velký posun v hodnotách $\delta^{13}\text{C}$ speleotém připisován klimaticky řízeným změnám ve vegetaci, např. z C3 na C4 a opačně (Dorale et al., 1992; Bar-Matthews et al., 1997). Data z pedogenních karbonátů tuto interpretaci podporují (Cerling, 1984; Cerling et al. 1991).

Aktuální posun v hodnotách $\delta^{13}\text{C}$:

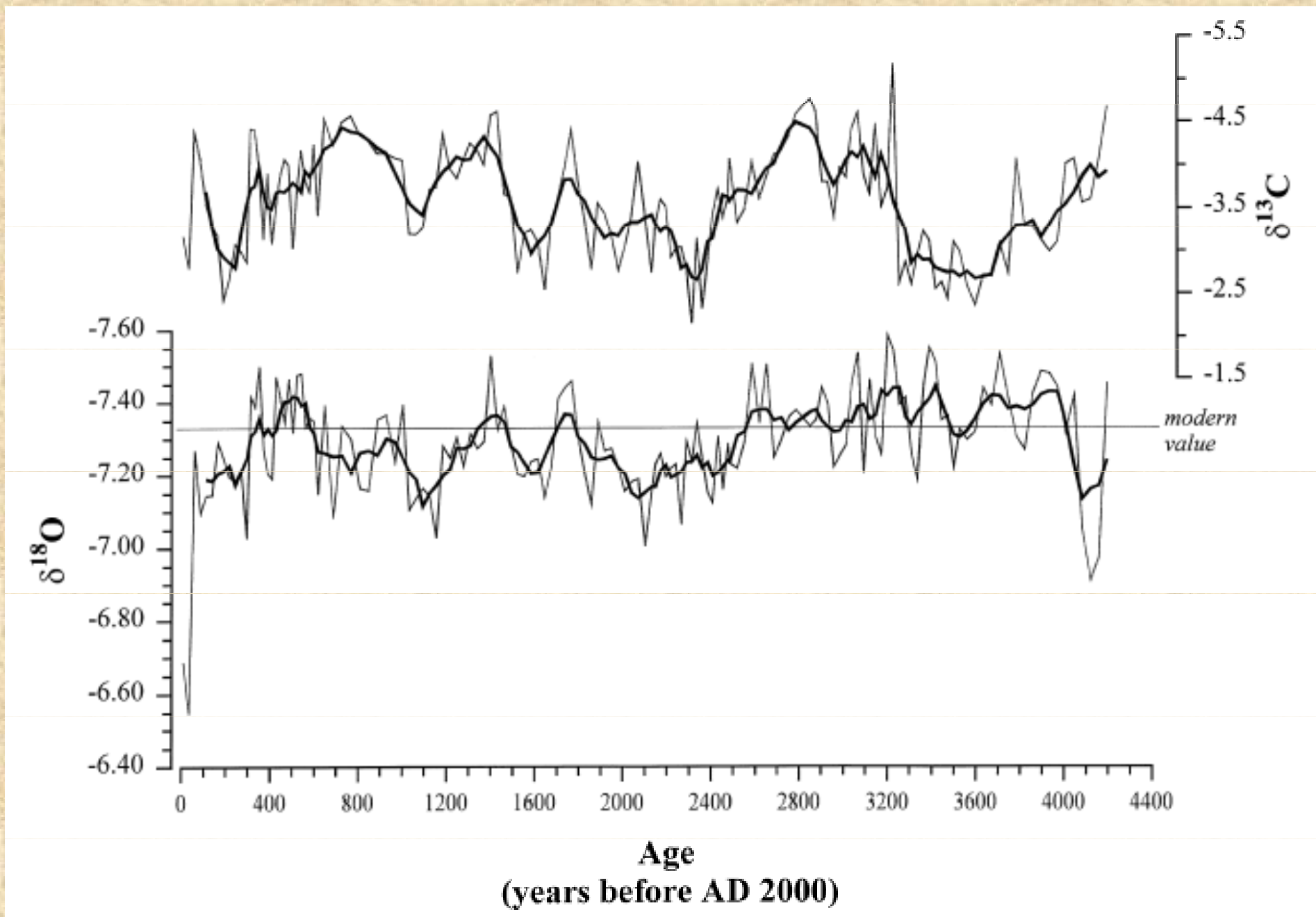
- půdní CO_2 v rovnováze s uhlíkem rostlin typu C3 vykazuje $\delta^{13}\text{C}$ v rozmezí od -26‰ do -20‰
- půdní CO_2 v rovnováze s uhlíkem rostlin typu C4 je významně těžší ($\delta^{13}\text{C}$ od -16‰ do -10‰).

Rozdíly ve složení CO_2 jsou archivovány v $\delta^{13}\text{C}$ sekundárních karbonátů carbonates

- -14‰ až -6‰ v karbonátech ukládaných v rovnováze s CO_2 produkovaným vegetací C3
- -6‰ až +2‰ v karbonátech ukládaných v rovnováze s CO_2 produkovaným vegetací C4

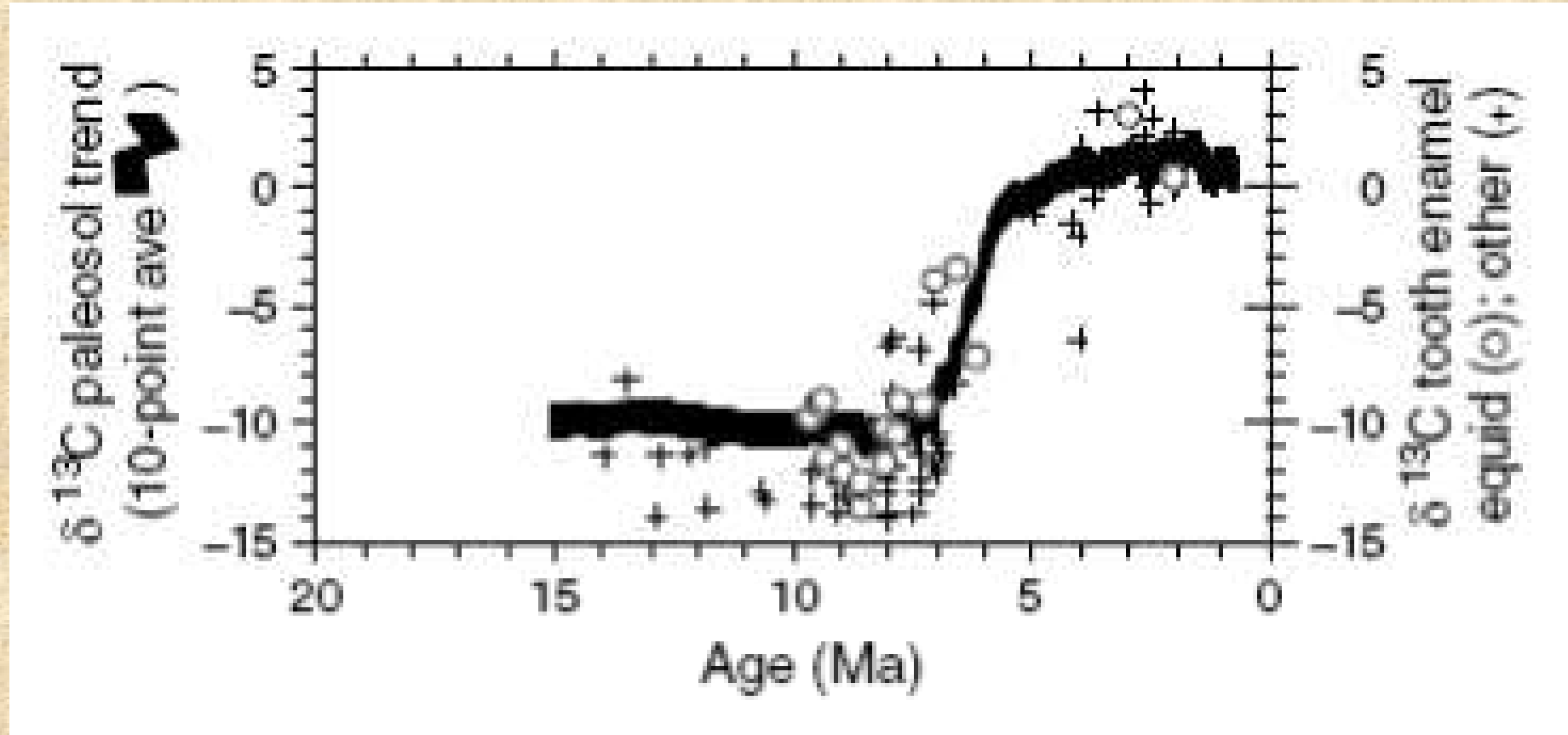


Seasonal variations in p_{CO_2} of cave air and ^{13}C isotopic composition of CO_2 measured at three locations within the RBO System. Gray horizontal bars indicate intervals during which air was drawn through the adit into the cave (winter circulation).



The stable isotopes against age. The horizontal line represents the modern $\delta^{18}\text{O}_c$ value. Note that both of the stable isotope scales show heavier values downwards and lighter values upwards. The two upper measurements are omitted in the running means.

Karsologie: stabilní izotopy



$\delta^{13}\text{C}$ data fosilních karbonátů (zuby kopinatců, the Siwalik sediments in Pakistan)

Strava kopinatců:

- rostliny C3 před 8 miliony let
- rostliny C4 později

indikace změny ekosystému (Adapted from Cerling et al., 1998)

Karsologie: stabilní izotopy