

BP 56

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,  
Ústav geologie a paleontologie

# **Chemostratigrafie (Chemostratigraphy)**

Bakalářská práce

Jarmila Bartošová



Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Petr Kraft, CSc.

Praha 2008

## ABSTRAKT

Chemostratigrafie je v současnosti velmi dynamicky se rozvíjející novou disciplínou stratigrafie. Na základě studií izotopové geochemie může srovnávat stratigrafická data sedimentárních sekvencí. Jednotlivé sedimentární sekvence totiž mohou obsahovat různé izotopické složení a z toho lze následovně interpretovat např. změny v prostředí, ve kterých hornina sedimentovala, změny v uhlíkovém cyklu v geologické historii a také korelace dat získaných z různých sedimentárních vrstev, které ovšem vznikaly v jiných oblastech Země. Tato fakta může chemostratigrafie zjistit na základě studia a stanovení obsahů stabilních izotopů v sedimentárních vrstvách. Mezi hlavní stabilní izotopy, které chemostratigrafie využívá, patří C, O, Sr a Nd. Principem využití chemostratigrafických dat je ten, že během celého historického vývoje planety se v geologickém záznamu zastoupení radiogenních izotopů měnilo na základě radiogenního rozpadu izotopů některých prvků a dále na základě procesu zvaného frakcionace. Proto jsou mezi sedimentárními horninami rozdíly v izotopickém složení a proto je vhodné toto složení studovat, protože nám v sobě nesou stopy o vývoji Země v minulosti a o procesech, které tento vývoj zapříčinily. Podle různého charakteru izotopů se některé využívají pro stanovení změn teploty v geologické historii, jiné např. pro stanovení koncentrací CO<sub>2</sub> v atmosféře, fluktuace mořské hladiny, biologické produkce organické hmoty, hraničních podmínek v evoluci některých skupin organismů atd. Některé procesy, které se odráží na izotopickém složení sedimentárních hornin, jsou sledovatelné i dnes (ve srovnání s délkou života planety Země v tak nepatrném krátkém časovém úseku) a proto jsou jejich příčiny dobře známé. Jiné jsou pouhými domněnkami, podloženými z výsledků mnoha a mnoha vědeckých studií, a v podstatě nám dodnes některé souvislosti ve změnách izotopického složení s různými působícími procesy zůstávají na úrovni nepřímých důkazů a spekulací.

## SUMMARY

Chemostratigraphy is a very dynamically evolving new branch of the stratigraphy. Based on the studies of the isotopic geochemistry, the chemostratigraphy can compare the stratigraphic data of the sedimentary successions. Individual successions can include different isotopic compositions and, subsequently, we can interpret for example the changes in the environment in which the rocks were formed, the changes in the Carbon cycle during the geologic history as well as the data correlation of the different sedimentary beds from different areas of the Earth. The chemostratigraphy can identify these facts by determining the stable isotope concentrations in the sedimentary beds. C, O, Sr, and Nd are the most important elements used by the chemostratigraphy. Within the whole development of the Earth, the amount of the radiogenic isotopes has been changed by radiogenic decomposition of some isotopes and by the fractionation process. That is why the sedimentary rocks have a different isotopic composition. Thus it is important to study their composition as the rocks preserve the signatures about the development of the Earth, about the processes and their causes. That is the reason why chemostratigraphy studies the chemical isotopic composition of the sedimentary rocks. Isotopes can be used to determine the temperature changes within geologic history, CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere, fluctuation of the sea level, biological production of the organic matter, evolutionary critical limits of some organisms etc. Some processes which are responsible for isotopic composition of the sedimentary rock are running also today (even comparing to the age of the Earth it is a very short time slice) and consequently their causes are well known. The other processes are explained mainly by hypotheses usually based on many scientific results. That is the reason why these processes and their causes are usually based on indirect evidences only.

## OBSAH

1. ÚVOD – CHEMOSTRATIGRAFIE OBECNĚ .....	1
2. PODSTATA CHEMOSTRATIGRAFIE .....	2
2.1 Izotopy uhlíku .....	2
2.2 Procesy důležité pro izotopy uhlíku .....	5
2.3 Složení izotopů uhlíku v geologické historii .....	6
2.4 Současné hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ .....	8
2.5 Izotopové trendy C a dalších prvků .....	10
2.5.1 Uhlík .....	10
2.5.2 Kyslík .....	12
2.5.3 Síra .....	12
2.5.4 Stroncium .....	13
3. VÝSLEDKY STUDIÍ POMOCÍ CHEMOSTRATIGRAFIE .....	13
3.1 Dlouhodobé trendy .....	13
3.2 Sedimentární cyklus .....	14
3.3 Karbonátové horniny .....	15
3.4 Geologický záznam fanerozoika .....	17
4. POUŽITÍ IZOTOPŮ UHLÍKU V PRAXI .....	19
4.1 Odběr vzorků .....	19
4.2 Zpracování vzorků v laboratoři .....	19
4.3 Měření na hmotnostním spektrometru .....	19
4.4 Měření organického uhlíku .....	20
4.5 Pozitivní $\delta^{13}\text{C}$ v siluru .....	20
4.5.1 Vymírání graptolitů .....	21
4.5.2 Vymírání konodontů .....	21
4.5.3 Pokles pánevního dna shodné s pozitivními odchylkami $\delta^{13}\text{C}$ .....	22
4.5.4 Zvýšení pohřbení uhlíku jako příčina pozitivní odchylky $\delta^{13}\text{C}$ .....	23
4.5.5 Zvýšení zvětrávání karbonátů jako příčina pozitivní odchylky $\delta^{13}\text{C}$ .....	23
4.5.6 Další možné příčiny pozitivní odchylky $\delta^{13}\text{C}$ .....	24

4.5.6.1 Změny ve výměně plynů mezi oceánem a atmosférou, teploty a tlaku CO <sub>2</sub> .....	24
4.5.6.2 Změny v primární produkci .....	24
4.5.6.3 Změny v poměru aridita/humidita .....	24
4.6 Pražská pánev v siluru .....	24
5. ZÁVĚR .....	27
Seznam použité literatury .....	28

## SEZNAM TABULEK

**Tab. 1.** Uznávané standardní množství pro izotopy uhlíku a kyslíku. (Převzato z Mackenzie a Lerman, 2006).

**Tab. 2.** Pomocné izotopické standardy pro uhlík. (Převzato z Hladíková, 1988).

**Tab. 3.** Sekulární variace hodnot  $\delta^{13}\text{C}$  mořských vápenců. (Převzato z Hladíková, 1988).

## SEZNAM OBRÁZKŮ

**Obr. 1.** Izotopické složení uhlíku některých organických i anorganických materiálů na zemském povrchu. (Převzato z Mackenzie a Lerman, 2006).

**Obr. 2.** Výměna uhlíku mezi atmosférou, biosférou, litosférou a pláštěm. (Převzato z Kachlík a Chlupáč, 2003).

**Obr. 3.** Izotopické složení uhlíku rezervoárů na zemském povrchu. (Převzato z Mackenzie a Lerman, 2006).

**Obr. 4.** Koncentrace  $\text{CO}_2$  v atmosféře a její izotopické složení od roku 1000. (Převzato z Mackenzie a Lerman, 2006).

**Obr. 5.** Izotopické složení uhlíku biosféry. (Převzato z Hladíková, 1988).

**Obr. 6.** Izotopické složení uhlíku ve svrchním proterozoiku a fanerozoiku. (Převzato z Mackenzie a Lerman, 2006).

**Obr. 7.** Křivky zaznamenávající stav mořské hladiny v geologické historii. (Převzato z Loydell, 2007).

**Obr. 8.** Rozložení kontinentů ve svrchním siluru. (Převzato z Lehnert, 2007).

**Obr. 9.** Geografická pozice pražské pánve v siluru. (Převzato z Lehnert, 2007).

## SEZNAM ZKRATEK

DIC – dissolved inorganic carbon

DOC – dissolved organic carbon

POC – particulate organic carbon

PIC – particulate inorganic carbon

PDB – Pee Dee Formation belemnite

VPDB – Vienna Pee Dee Formation belemnite

## **P o d ě k o v á n í**

Nejprve bych ráda v úvodu této bakalářské práce poděkovala svému školiteli Doc. RNDr. Petrovi Kraftovi, CSc. za seznámení s disciplínou chemostratigrafie vůbec a za sblížení s danou problematikou tohoto mezioboru, za velmi cenné rady při psaní této práce a za laskavé zajištění návštěvy v laboratořích Geologického ústavu na Barrandově za účelem poznání praktického použití chemostratigrafických metod.

Dále bych ráda poděkovala RNDr. Jiřímu Frýdovi, Dr. za velmi ochotný a vstřícný přístup k mé bakalářské práci, za velice zajímavé a důležité informace o chemostratigrafii samotné i o jejím praktickém využití, za možnost navštívit přímo samotnou laboratoř s měřicími přístroji v Geologickém ústavu a poznat tak chemostratigrafii v praxi a za zajištění seznámení, prostřednictvím dalších zaměstnanců Geologického ústavu na Barrandově, celého procesu použití metody chemostratigrafie organického i anorganického uhlíku od sbírání vzorků v terénu až po samotné výsledky zpracované v počítači.

Tímto bych ráda ještě poděkovala i doktorandce Mgr. Stanislavě Berkyové za výklad o sbírání vzorků v terénu a názorné předvedení přípravy vzorků před jejich odesláním do laboratoří ke zpracování a dále Ing. Františkovi Bůzkovi, CSc. za seznámení s měřicími přístroji a za vysvětlení praktického fungování těchto přístrojů.

Všem zmíněným děkuji za velmi ochotnou a vstřícnou výpomoc pro napsání této bakalářské práce.

## 1. ÚVOD – CHEMOSTRATIGRAFIE OBECNĚ

Chemostratigrafie je disciplína stratigrafie, která studuje různé chemické složení sedimentárních sekvencí a používá tato data k stratigrafické korelaci. V současnosti se metody chemostratigrafie soustředí na využití poznatků izotopové geochemie. Mezi hlavní stabilní izotopy, které jsou používány chemostratigrafií, patří C, O, Sr, Nd (Hladíková, 1988). K velkému rozvoji chemostratigrafie v druhé polovině 20. století přispěl především vývoj nových přístrojů na zjišťování chemického složení hornin. Také vývoj atomové fyziky přispěl ke studiu stabilních izotopů v geochemii. Pro chemostratigrafii byl ovšem nejvýznamnější objev Herolda Ureyho a Cesarea Emilianiho v 50. letech 20. století, kteří zjistili, že různorodost izotopů kyslíku v kalcitových schránkách foraminifer mohou být využívány jako proxy data pro teploty oceánu v historii Země (<http://en.wikipedia.org/wiki/Chemostratigraphy>, 28.1.2008).

V důsledku vývoje planety Země se zastoupení radiogenních izotopů v geologickém záznamu měnilo. Procesy, které tyto změny mohou vyvolat, jsou spojeny s radioaktivním rozpadem izotopů některých prvků. Rovněž se měnilo zastoupení stabilních izotopů ve fosilním ekosystému, což bylo a je způsobeno procesem zvaným frakcionace. Jde v podstatě o rozdílné chování izotopů v některých fyzikálně chemických procesech. Data získaná studiem stabilních izotopů nám mohou poskytnout dva hlavní typy údajů. Jedním z použití chemostratigrafie je zjišťování změn v prostředí na úrovni lokální, regionální i globální na základě různého chemického složení hornin. Chemické složení hornin je odrazem podmínek prostředí, ve kterých hornina vznikala. Příkladem je např. obecně vysoká koncentrace iridia (v zemské kůře málo se vyskytujícího prvku) v geologických záznamech při hranici křídly a terciéru, který indikuje velké množství extraterrestrického materiálu. Tento materiál pravděpodobně pochází z impaktu asteroidu v této době. Chemostratigrafie je vhodná k rekonstrukci změn v procesu uhlíkového cyklu v různých úrovních biologické evoluce podle poměru izotopů uhlíku  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Druhým typem využití je srovnávání chemostratigrafických dat vrstev, které vznikaly na různých místech Země. Tato korelace sekvencí nám může pomoci pochopit tektonický vývoj regionů a evoluci organismů, které žily na těchto regionech (<http://en.wikipedia.org/wiki/Chemostratigraphy>, 28.1.2008).

V mé bakalářské práci se věnuji především chemostratigrafickým metodám, které jsou založeny na studiu obsahu izotopů uhlíku v sedimentárních horninách.



## 2. PODSTATA CHEMOSTRATIGRAFIE

### 2.1 Izotopy uhlíku

Izotopy, které mohou být stabilní nebo radioaktivní, jsou užívány jako indikátory v mnoha různých geologických a biologických procesech. Jejich relativní množství poukazuje na původ materiálu. Využití stabilních izotopů v geologii je vhodné především pro získání informací o vlivech exogenních pochodů nebo pochodů, které se dějí v blízkosti zemského povrchu, protože jejich frakcionace je významná v oblasti nízkých tlaků a teplot. Frakcionace stabilních izotopů je změna poměru v příslušném páru daná různým chováním jednotlivých izotopů v určitých podmínkách (Kachlík a Chlupáč, 2003). Je závislá na rozdílech v chemických a fyzikálních vlastnostech různých izotopů daného prvku. Rozdíly v chemických a fyzikálních vlastnostech jsou v přímé souvislosti s rozdílnou atomovou hmotností izotopů. Vliv na frakcionaci izotopů má nejen chemická vazba, ale také krystalová struktura. Mřížky s těsnějším uspořádáním a vyšší symetrií mají zvýšený obsah těžšího izotopu. Např. grafit má nižší obsah izotopu  $^{13}\text{C}$  než diamant, těžší izotopy uhlíku a kyslíku jsou přednostně v aragonitu (Hladíková, 1988).

V přírodě se vyskytují dva stabilní izotopy uhlíku:  $^{12}\text{C}$  a  $^{13}\text{C}$ . Izotop  $^{12}\text{C}$  je lehčí a početnější, než izotop  $^{13}\text{C}$  (toto pravidlo platí pro většinu izotopů v periodické tabulce). Obecně platí, že izotopy těžší mají silnější pouta mezi atomy a jejich sloučeniny tak reagují pomaleji, než je tomu u izotopů lehčích. Dále např. platí, že izotopy lehčí se snadněji vypařují a izotopy těžší snadněji kondenzují. Proto při procesu vypařování, který běžně probíhá na hladině oceánu, se plynná složka obohacuje o izotopy lehčí a v kapalně složce se hromadí izotopy těžší (Hladíková, 1988). Ve vnějších obalech Země má izotop  $^{13}\text{C}$  procentuální zastoupení jen něco málo přes 1% (z toho vyplývá atomový podíl  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  kolem 92). Je-li množství izotopu  $^{13}\text{C}$  vyšší, může to mimo jiné naznačovat vznik materiálu v mezihvězdném prostoru (z mezihvězdného prostoru známe např. uhlíkaté chondrity, které jsou silně obohaceny izotopem  $^{13}\text{C}$ , atomový podíl  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  je kolem 42). Obohacení hmoty izotopem  $^{13}\text{C}$  je závislé na změnách organické hmoty rozdílnými procesy za vysokých teplot (Mackenzie a Lerman, 2006).

Izotopy uhlíku můžeme najít např. v molekule  $\text{CO}_2$ , složené z atomu uhlíku a dvou atomů kyslíku. Dva izotopy uhlíku kombinované se 3 izotopy kyslíku mohou dohromady vytvořit 12 odlišných molekul  $\text{CO}_2$  s jinými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. V přírodě se nejhojněji objevují molekuly  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  (Mackenzie a Lerman, 2006).

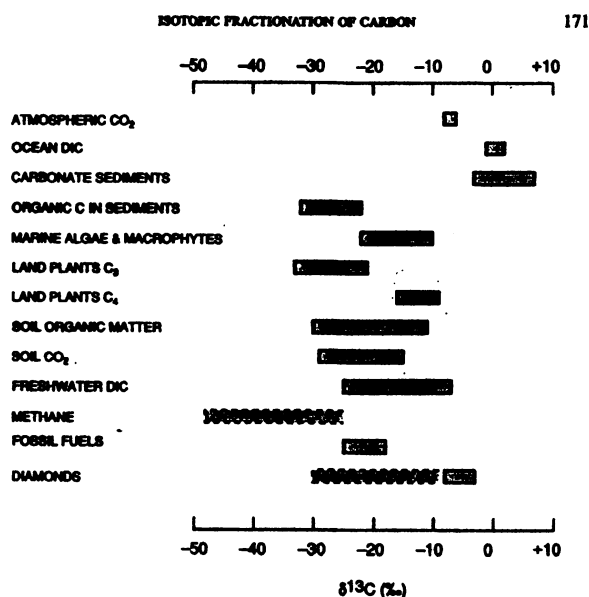
Množství izotopů  $\delta$  je udáváno v jednotkách procentuálního množství relativního ku množství standardnímu. Obecný vzorec (1) pro výpočet množství izotopů  $\delta$  je:

$$\delta (\text{‰}) = \left( \frac{R_{(\text{vzorku})} - R_{(\text{standardu})}}{R_{(\text{standardu})}} \right) \cdot 1000 \quad (1),$$

kde R představuje měřený izotopový poměr (Hoefs, 1997). Množství izotopu  $^{13}\text{C}$  lze vypočítat následovně (2):

$$C = \delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{vzorku}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standardu}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standardu}}} \quad (2),$$

kde  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  je atomové množství podílu těžkých a lehkých izotopů ve vzorku a ve standardu. Vyjdou-li hodnoty  $\delta$  pozitivně, znamená to, že vzorek je izotopem  $^{13}\text{C}$  obohacen vzhledem k standardu. Naopak vyjdou-li hodnoty  $\delta$  negativní, byly těžší izotopy  $^{13}\text{C}$  spotřebovány (Mackenzie a Lerman, 2006). Obr. 1. ukazuje hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  některých organických i anorganických materiálů.



Obr. 1. Izotopické složení uhlíku některých organických i anorganických materiálů na zemském povrchu. Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  jsou v měřítku standardů PDB nebo VPDB (viz Tab.1). (Podle Mackenzie a Lerman, 2006).

Izotopické složení standardů je známé, proto ho můžeme srovnávat s izotopickým složením neznámého vzorku. Mezinárodně uznané standardy musí splňovat určitá kritéria, např. jejich izotopické složení musí být blízké středu rozsahu přírodních variací daného prvku, musí se nacházet v dostatečně velkém množství,

musí mít homogenní izotopické složení, musí být vhodné pro chemickou přípravu a izotopické měření (Hladíková, 1988). V současnosti uznávaný standard poměru izotopů  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  odpovídá hodnotě  $^{13}\text{C}$  ve vápenci Vienna-PDB, jak ukazuje následující Tab. 1.

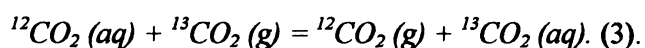
Tab. 1. Standardy poměrů izotopů uhlíku a kyslíku. Standard PDB byl pro jeho nedostupnost nahrazen stejným standardem Vienna-PDB. (Převzato z Mackenzie a Lerman, 2006).

Izotop	Poměr zastoupení	Standardní název	Označení	Odkazy
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0,011237	Pee Dee Formation belemnite	PDB	Craig (1957)
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0,011056	Vienna – PDB	VPDB	Coplen et al. (2002)
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0,011078	CaCO <sub>3</sub> marble	NBS19	NIST (1992)
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0,011180	Vienna – PDB	VPDB	NIST (2002)
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0,011202	CaCO <sub>3</sub> marble	NBS19	NIST (2002)
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0,0020672	Vienna – PDB	VPDB	NIST (2002), Clark a Fritz (1997)
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0,0019934	Standard Mean Ocean Water	SMOW	Craig (1961), Fritz a Fontes (1980)
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0,0020052	Vienna – SMOW	VSMOW	Baertschi (1976), Clark a Fritz (1997)

Tab. 2. Pomocné izotopické standardy pro uhlík, jejich označení a izotopické složení. (Podle Hladíková, 1988).

Označení		$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)
PDB	Křídový belemnit	0,0
NBS – 18	Karbonatit z Fenu v Norsku	– 5,0
NBS – 19	Mořský vápenec	1,9
NBS – 20	Solenhofenský vápenec	– 1,1
NBS – 21	Spektrální grafit	– 27,8
NBS - 22	Standardní ropa	– 29,4

Výměnné reakce mezi izotopy těžšími a lehčími v plynné atmosféře a ve vodním roztoku lze zapsat rovnicí (3):



Z této rovnice můžeme zjistit frakcionační faktor  $\alpha$ :

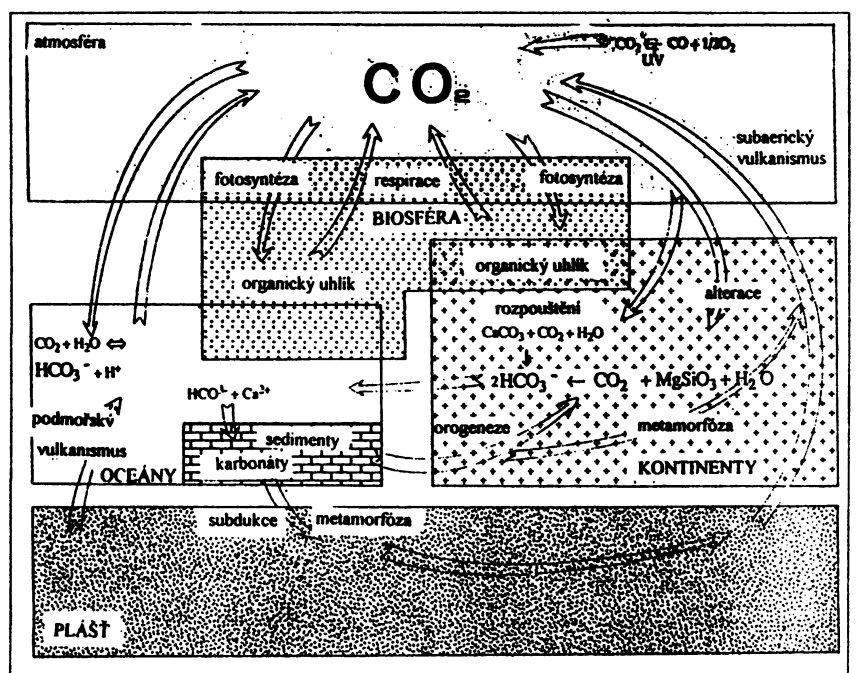
$$\alpha = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{aq}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_g} = \frac{(^{13}\text{CO}_{2(aq)}/^{12}\text{CO}_{2(aq)})}{(^{13}\text{CO}_{2(g)}/^{12}\text{CO}_{2(g)})}$$

Na zemském povrchu je frakcionační faktor  $\alpha$  blízký 1.

Výměnné reakce mezi izotopy závisí na teplotě. Je-li teplota vysoká,  $\alpha$  se blíží k 1. Způsob výměny je různý podle typu systému, ve kterém k výměně dochází. Hodnoty  $\alpha$  přibližně kolem - 1 indikují, že fáze, která je v čitateli zlomku, je bohatší izotopem  $^{13}\text{C}$  ku fázi, která je ve jmenovateli zlomku frakcionačního faktoru (Mackenzie a Lerman, 2006).

## 2.2 Procesy důležité pro izotopy uhlíku

K výměně  $\text{CO}_2$  mezi atmosférou, hydrosférou a litosférou dochází různými procesy. Jako příklad lze uvést rozpouštění  $\text{CO}_2$  v mořské vodě za vzniku  $\text{HCO}_3^-$ , biochemické srážení karbonátů, zvětvávání silikátů nebo rozpouštění karbonátů (Kachlík a Chlupáč, 2003). Mezi nejdůležitější biologické procesy v uhlíkovém cyklu (Obr. 2.) patří fotosyntéza a respirace. Při těchto procesech dochází k jeho izotopové frakcionaci.



Obr. 2 Výměna uhlíku mezi atmosférou, biosférou, litosférou a pláštěm (Podle Kachlíka a Chlupáče, 2003).

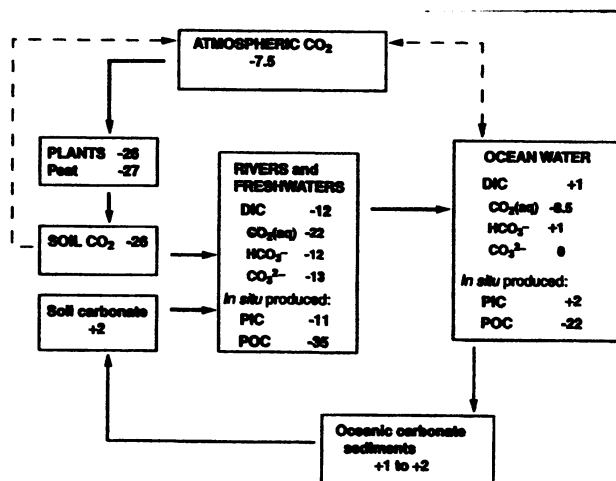
Mechanismus, který redukuje anorganický C na organický, je fotosyntéza (reakcí mezi  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  za vzniku glukózy a  $\text{O}_2$ ). Produkce organické hmoty vodním a mořským planktonem zahrnuje C, N a P v poměru  $\text{C} : \text{N} : \text{P} = 106 : 16 : 1$ . Tento poměr označujeme jako Redfieldův poměr pojmenovaném po jeho objeviteli. Respirací a oxidací organické hmoty se produkuje  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , P a  $\text{H}_2\text{O}$ , v anaerobních podmínkách vzniká činností heterotrofními bakteriemi  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_4$ . Fotosyntéza suchozemských rostlin produkuje organickou hmotu s relativně vyššími koncentracemi C než fotosyntéza rostlin vodních (Mackenzie a Lerman, 2006).

Fotosyntetizující organismy preferují při tvorbě organické hmoty lehčí izotopy  $^{12}\text{C}$ . Tento fakt je výsledkem evoluční adaptace organismů – energie vazeb lehčích izotopů je nižší a jejich reakce probíhají rychleji. Rostliny budují tkáň z molekuly  $\text{CO}_2$ , kterou přemění na  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Přeměna na tuto sloučeninu je možná třemi různými způsoby, podle nichž jsou i rostliny rozděleny do třech skupin:  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  a CAM rostliny (Mackenzie a Lerman, 2006). Na základě různých mechanismů fotosyntézy mají rostliny různé izotopické složení uhlíku (Hladíková, 1988). Fotosyntéza je závislá na dostupnosti  $\text{CO}_2$  v atmosféře, na dostupnosti vody, minerálů v půdě, na vhodné teplotě a na dostatku světla (Mackenzie a Lerman, 2006).

Organické sloučeniny jsou během života jejich producentů, které je syntetizovali, stálé. Po smrti organismů však dochází k jejich mechanickému i chemickému rozpadu. Mikroorganismy rozkládají biopolymery, což jsou např. polysacharidy, proteiny, nukleové kyseliny, na rozpustné sloučeniny. Určitá část těchto sloučenin je oxidována na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  a zbylá část je přetvořena na vyšší organické sloučeniny. V první fázi polymerace vznikají extrahovatelné huminové látky, v další fázi vznikají koloidy a gely. Tyto produkty se při kompakci a dehydrataci sedimentů mění na neextrahovatelné pevné látky, tzv. kerogeny. Pro tyto změny organické hmoty je zapotřebí působení procesů katageneze a metamorfózy, kdy organická hmota ztrácí lehké uhlovodíky. Konečným produktem metamorfických přeměn organické hmoty je grafit (Hladíková, 1988). Při degradaci organické hmoty a při diagenézi unikají do okolí složky obohacené izotopem  $^{12}\text{C}$  (především v podobě molekuly  $\text{CH}_4$ ). To je důvod, proč je zbylá organická hmota sedimentů relativně bohatší izotopem  $^{13}\text{C}$  (Hladíková, 1988).

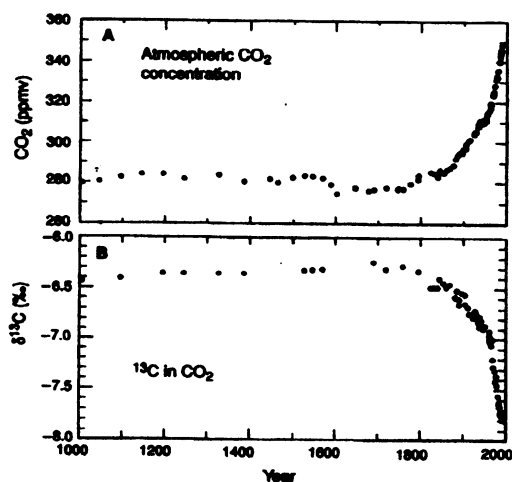
### 2.3 Složení izotopů uhlíku v geologické historii

Za poměr izotopů uhlíku hlavních rezervoárů uhlíkového cyklu, kterými jsou oceán, půda a živé organismy (<http://proatom.luksoft.cz/view.php?cislocianku=2008040002>, 14.7.2008), na zemském povrchu je značně zodpovědná biologická frakcionace (Obr. 3).



Obr. 3. Izotopické složení uhlíku rezervoárů na zemském povrchu (standard VPDB). PIC (particulate inorganic carbon) *in situ* jsou ve formě  $\text{CaCO}_3$ , které vznikly v rovnováze s DIC (dissolved inorganic carbon) obsaženého ve vodě. POC (particulate organic carbon) je produktem fotosyntézy organické hmoty. (Podle Mackenzie a Lerman, 2006).

Kompozice těchto povrchových izotopů je ale ve velké míře podobná kompozici izotopů vnějšího zemského pláště. Tyto údaje byly zjištěny studiem izotopů uhlíku plášťových produktů jako jsou diamanty, kimberlity a karbonatity. Odhady  $\delta^{13}\text{C}$  se pohybují kolem  $-5$  až  $-7$  ‰ (Mackenzie a Lerman, 2006). Z antarktických bublin v ledovcích, které zakonzervovaly vzduch starý 1000 let, bylo změřeno, že pro atmosférický  $\text{CO}_2$  byla hodnota  $\delta^{13}\text{C}$  zhruba  $-6,5$  ‰ (Indermühle et al., 1999). Spalováním fosilních paliv a pravděpodobně i nárůstem oxidace půdní organické hmoty z důvodů využívání půdy člověkem v posledních 200-300 letech se do atmosféry dostávala stále více lehčí molekula  $^{12}\text{CO}_2$  (a tedy i lehčí izotop  $^{12}\text{C}$ ). V letech 1950 došlo k dalšímu zředění atmosféry lehčím izotopem uhlíku, které bylo způsobeno zvýšením koncentrace atmosférického  $\text{CO}_2$ , na hodnoty  $\delta^{13}\text{C} = -7$  ‰. Obr. 4. ukazuje spojitost mezi koncentrací  $\text{CO}_2$  v atmosféře a jejím izotopickým složením uhlíku.



Obr. 4. Koncentrace  $\text{CO}_2$  v atmosféře a její izotopické složení od roku 1000. (Podle Mackenzie a Lerman, 2006).

Od počátku roku 1980 se  $\delta^{13}\text{C}$  postupně snižovalo ročně o 0,02 ‰. Následkem toho bylo na počátku 21. století naměřeno  $\delta^{13}\text{C} = -8$  ‰ (Mackenzie a Lerman, 2006). Jedním ze zajímavých aspektů na zředění atmosféry je tzv. Suess efekt, který jako první zaznamenal Hans E. Suess. Stromy, které byly vysázené od druhé poloviny až do konce 19. století, obsahují ve svých částech uhlík, který je více radioaktivní, tedy více izotopů  $^{14}\text{C}$ , než u stromů vysázených v období mezi léty 1930 až 1950. Vzhledem k tomu, že poločas rozpadu  $^{14}\text{C}$  je 5715 let, stará fosilní paliva a molekuly  $\text{CO}_2$ , vzniklé jejich spalováním, jsou bez přítomnosti nuklidů  $^{14}\text{C}$  (Mackenzie a Lerman, 2006). Dnešní atmosféra obsahuje kolem 25 %  $\text{CO}_2$  z fosilních paliv a z organické hmoty ( $\delta^{13}\text{C}$  mezi  $-23$  až  $-27$  ‰) a 75 %  $\text{CO}_2$ , který pochází z doby pre-industriální ( $\delta^{13}\text{C} = -6,5$  ‰). Kdybychom tuto atmosféru „zamíchali“, vyšla by hodnota  $\delta^{13}\text{C} = -10,6$  až  $-11,6$  ‰. Ale skutečná atmosféra je izotopicky těžší, konkrétní hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  se pohybují mezi  $-7$  až  $-8$  ‰. Z toho vyplývá, že v uhlíkovém cyklu musely probíhat ještě další výměny  $\text{CO}_2$  s rezervoáry izotopicky těžších uhlíků, než jsou jen fosilní paliva a organický uhlík. Tímto rezervoárem je oceán. Výměna izotopů uhlíku s oceánem je ale poněkud složitější, protože je zapotřebí brát v úvahu dva toky, které se v oceánu běžně vyskytují. Jedním z nich je výměna  $\text{CO}_2$  mezi atmosférou a povrchem oceánu a druhým je výměna rozpuštěného uhlíku (DIC) mezi mělkými a hlubokými oceánskými vodami, kde je DIC izotopicky lehčí (Mackenzie a Lerman, 2006).

#### 2.4 Současné hodnoty $\delta^{13}\text{C}$

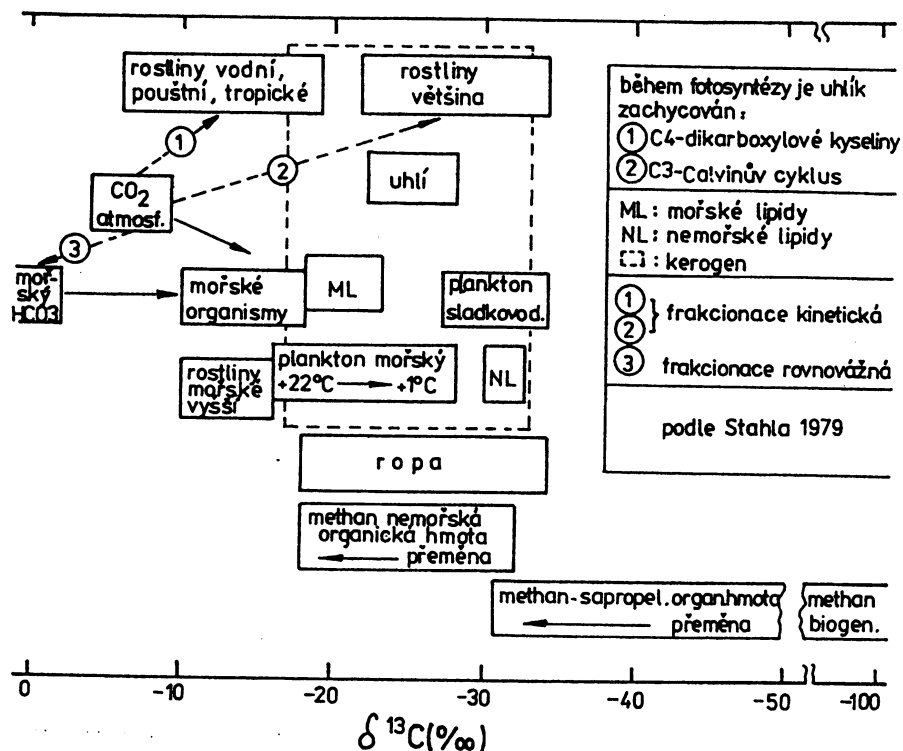
Uhlíkový cyklus na Zemi, který bere v úvahu cyklus  $^{12}\text{C}$  a  $^{13}\text{C}$  (podíl radiogenního  $^{14}\text{C}$  je zanedbatelný) (Kachlík a Chlupáč, 2003), je silně ovlivněn přínosem uhlíku z biomasy, který je izotopicky lehčí. Jeho hlavním rysem v současné době je nízké  $\delta^{13}\text{C}$  v říčních přítocích tekoucích do oceánu – tento fakt odráží produkci izotopicky lehčího  $\text{CO}_2$  v půdách z organické hmoty, který je evidentně větší, než podíl rozpuštěného uhlíku z izotopicky těžších mořských vápenců odkrytých na zemském povrchu. V říčních tocích je  $\delta^{13}\text{C}$  různé podle terénu, kterým řeka protéká (Mackenzie a Lerman, 2006). Pro zemské rostliny a mořský fytoplankton se  $\delta^{13}\text{C}$  pohybuje v rozmezí  $-22$  až  $-28$  ‰. Takovéto množství odpovídá i sedimentární organické hmotě, včetně uhlí – pro sedimentární organickou hmotu je  $\delta^{13}\text{C}$  průměrně  $-25$  ‰. Vodní rostliny mají  $\delta^{13}\text{C}$  mezi  $-6$  do  $-19$  ‰, řasy mají hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  od  $-12$  do  $-23$  ‰ (Hladíková, 1988). Obecně izotopické složení uhlíku v rostlinných tkáních je rozdílné na základě rozdílných mechanismů fotosyntézy (Hladíková, 1988).

V oceánu je důležitý proces nazývaný „biologická pumpa“. Izotopicky lehčí C v mořské vodě, vzniklý fotosyntézou, se následně dostává padající organickou hmotou mrtvých organismů a fekálními pelety do hlubších partií oceánských vod. Větší část odumřelé organické hmoty obsahující uhlík se rozloží a uhlík se v podobě živin dostává zpět do vody. Jen asi 1 % uhlíku v organické hmotě klesne až na dno oceánů, kde je

po tisíce až milion let tento uhlík pro koloběh uhlíku zablokovaný. Princip biologické pumpy oceánů spočívá v tom, že v povrchových vodách snižuje množství  $\text{CO}_2$  a tím dochází k odčerpávání  $\text{CO}_2$  z atmosféry, čímž se obnovuje povrchová rovnováha mezi atmosférickým a oceánským  $\text{CO}_2$  (<http://tiscali.cz/podnebi/slovnicek/cyklus.html>, 14.7.2008). Pro mořský plankton je  $\delta^{13}\text{C} = -20$  až  $-21$  ‰. POC (particulate organic carbon) v oceánech je lehčí ( $\delta^{13}\text{C} = -22$  ‰) než DOC ( $\delta^{13}\text{C} = -20$  ‰), což může indikovat biologickou frakcionaci. Mořské sedimenty přibřeží mají  $\delta^{13}\text{C}$  okolo  $-10$  až  $-15$  ‰. Tyto hodnoty odráží přínos organické hmoty z pobřežních maršů a mokřin, kde jsou početnější rostliny typu  $\text{C}_4$ , které mají vyšší  $\delta^{13}\text{C}$ . Vztah mezi biologickou frakcionací oceánským fytoplanktonem a mezi faktory prostředí, jako je např. teplota vody, koncentrace rozpuštěného  $\text{CO}_2$ , fyziologie organismů - konkrétně jejich morfologie (růst buněk, jejich tvar atd.) naznačuje, že frakcionace uhlíku mořským fytoplanktonem může být velmi proměnlivá (Mackenzie a Lerman, 2006).

Jak ukazuje Obr. 5., pro fosilní paliva obecně platí, že jsou značně obohacena izotopem  $^{12}\text{C}$ , což potvrzuje, že tato paliva vznikla z biologického materiálu rostlin a organismů. Izotopické složení uhlíku pro uhlí je poměrně homogenní, hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  jsou kolem  $-25$  ‰. Tato hodnota je stejná i pro současné rostliny. Tento fakt by mohl naznačovat, že rostliny, ze kterých vznikalo uhlí, měly stejné izotopické složení, jako mají rostliny dnešní. Homogenita v  $\delta^{13}\text{C}$  uhlí může svědčit o tom, že při procesech prouhelnění nedocházelo k významné frakcionaci izotopů uhlíku. Izotopické složení uhlíku ropy už je různorodější, ale průměrné hodnoty nejčastěji odpovídají  $\delta^{13}\text{C} = -28$  ‰. Její izotopické složení je odrazem zrání ropy a její migrace v horninovém prostředí. Hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  zemního plynu jsou závislé na izotopickém složení uhlíku metanu, který je hlavní složkou zemního plynu společně s vyššími uhlovodíky, vodíkem a dusíkem. Izotopické složení uhlíku metanu vzniklého termálním rozkladem organické hmoty je proto výsledkem teplotních podmínek rozkladu, což přímo souvisí se stupněm zralosti (přeměny) organické hmoty v hornině (Hladíková, 1988).





Obr. 5. Izotopické složení uhlíku biosféry. (Podle Hladíková, 1988).

## 2.5 Izotopové trendy C a dalších prvků

### 2.5.1 Uhlík

V koloběhu uhlíku jsou důležité především exogenní rezervoáry tohoto prvku. Mezi dva nejdůležitější patří

- 1) karbonátové horniny,
- 2) organický materiál v sedimentech.

Tyto dva systémy jsou spojené prostřednictvím  $\text{CO}_2$  obsaženém v atmosféře a C rozpuštěný v hydrosféře (Mackenzie a Lerman, 2006). Jak už bylo řečeno, fotosyntetizující organismy přednostně využívají molekulu  $^{12}\text{CO}_2$  pro produkci organického uhlíku. Tento jev způsobuje obohacení  $^{13}\text{C}$  v oceánských vodách blízko úrovně hladiny, protože povrchové vrstvy vod oceánu jsou izotopicky těžší než hluboké vody. Během celé geologické historie platí, že mořská voda má  $\delta^{13}\text{C}$  na určité hladině.  $\delta^{13}\text{C}$  plášťového uhlíku odpovídá hodnotám od -5 do -7 ‰. Toto množství by mělo být stejné i pro mořskou vodu bez přítomnosti života a tudíž i bez fotosyntetických procesů (Mackenzie a Lerman, 2006). Přesto již před 4 mld. lety měly karbonátové horniny, a tedy i mořská voda,  $\delta^{13}\text{C} = 0$  ‰. To naznačuje, že rezervoár organického uhlíku, který čítal zhruba 20 % z celkového exogenního uhlíku existujícího před 4 mld. lety, zvyšoval hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  zbylých 80 % izotopů uhlíku, které byly přítomny v oxidované formě v systému oceán-atmosféra, na hodnotu -5 až 0 ‰. Podobné oxidačně-redukční dělení uhlíku je i ve fanerozoických sedimentech. Je možné, že život a s ním

spojená fotosyntéza může být sledovatelná již od dob, ze kterých máme k dispozici horninový záznam. Tato fotosyntéza nebo také možná biosyntéza mohla, ale také nemusela, generovat kyslík jako vedlejší produkt. Nicméně kyslík byl zapotřebí ke zvýšení  $\delta^{13}\text{C}$  mořské vody, které je podobné dnešním hodnotám a je vyšší, než hodnoty zemského pláště. Aby bylo možné udržet  $\delta^{13}\text{C}$  mořské vody během geologické historie na této úrovni, vstupy i výstupy v cyklu uhlíku musely mít stejné  $\delta^{13}\text{C}$ . Od doby přínosu C z pláště pomocí vulkanismu a hydrotermálních procesů je  $\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰}$ . Subdukované karbonáty vykazují hodnotu  $0\text{‰}$ . Subdukční procesy proto musí obsahovat taktéž komponentu ochuzenou o  $^{13}\text{C}$ . Zajišťuje ji organická hmota ze sedimentů oceánského dna. V současnosti může být organická hmota částečně uchována i ve zcela okysličeném stavu oceánu a je proto možné, že kyslíkem generovaná fotosyntéza tedy mohla probíhat již dávno v dobách nejstarších geologických záznamů, aniž by byla nutná celková remineralizace organické hmoty v raném systému oceán-atmosféra (Lasaga a Ohmoto, 2002). Pokud by totiž byla organická hmota zcela zoxidována, potom by subdukční ztráta vápenců bohatých izotopem  $^{13}\text{C}$ , spojená s příspěvkem karbonu z vnějšího pláště, nutila hodnoty  $\delta^{13}\text{C}$  mořské vody vracet zpět k hodnotám zemského pláště. V takovémto případě, za účelem stálého udržení  $\delta^{13}\text{C}$  mořské vody blízko hodnotám  $0\text{‰}$  během geologické historie, přítok plášťového uhlíku do systému oceán-atmosféra by musel být menší a vliv hydrotermální a vulkanické aktivity progresivně klesající během geologické historie (Mackenzie a Lerman, 2006).

Přínos uhlíku vychází ze tří hlavních zdrojů:

- 1) atmosférický  $\text{CO}_2$  rozpuštěný ve vodě
- 2)  $\text{CO}_2$  rozpuštěný oxidací organické hmoty v půdě a ze starých sedimentů
- 3) C z rozpuštěných vápenců

Průměrné  $\delta^{13}\text{C}$  v řekách se pohybují kolem  $-12\text{‰}$ . To však znamená, že tato hodnota není v rovnováze s atmosférickým  $\delta^{13}\text{C}$ , která je  $-7$  až  $-8\text{‰}$ . Tento stav je vysvětlován tím, že na zemském povrchu jsou přítomny vody, kde bikarbonátové ionty zastupují značnou část frakce DIC. V tomto případě by rovnováha měla být ale mnohem stabilnější. Nižší hodnoty ovšem indukují přítomnost také DOC z organické hmoty půd a přínos půdního  $\text{CO}_2$ , který vzniká respirací organické hmoty. To je důvod, proč je uhlík, pocházející z říčních toků, izotopicky lehčí než uhlík atmosférický (Mackenzie a Lerman, 2006).

Izotopicky lehčí molekula  $\text{CO}_2$  se může do systému oceán-atmosféra dostat procesy zvětrávání a erozí sedimentární organické hmoty na kontinentech a také přínosem řek, které obsahují organický uhlík ochuzený o  $^{13}\text{C}$ . V proterozoiku se přítomnost těžkého izotopu  $^{13}\text{C}$  v karbonátech před 2,2 mld. lety vysvětluje začínající fotosyntézou. Následkem toho se mohlo velké množství organické hmoty začít ukládat do tehdejších sedimentů (Mackenzie a Lerman, 2006). První volný kyslík se vytvořil pravděpodobně fotochemickou disociací vodní páry ve svrchních částech atmosféry, ale většina autorů spojuje vlastní akumulaci elementárního kyslíku v atmosféře až s počátkem fotosyntézy (Hladíková, 1988). V neoproterozoiku během glaciálů bylo  $\delta^{13}\text{C}$  negativní (Mackenzie a Lerman, 2006). Tím, že Země byla celá promrzlá a pokrytá

sněhem, byla organická produkce silně potlačena a proto mohly v prostředí převažovat těžší izotopy uhlíku. Také Frakes et al. (1992) předpokládá, že v glaciálních dobách bylo  $\delta^{13}\text{C}$  karbonátů (a tudíž také mořské vody) částečně těžší a dále, že s tímto také souvisí období charakteristická malým množstvím molekuly  $\text{CO}_2$ . V permokarbonu proběhlo kontinentální zalednění a karbonáty tak byly obohaceny izotopem  $^{13}\text{C}$  (Mackenzie a Lerman, 2006).

### 2.5.2 Kyslík

Pro kyslík je typickým trendem ochuzení o izotop  $^{18}\text{O}$  s rostoucím stářím hornin. Otázkou však stále zůstává, je-li tento trend primární nebo zda-li k němu dochází až po uložení sedimentů. Jisté je, že diagenese a další post-depoziční procesy jsou příčinou negativní hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  (Mackenzie a Lerman, 2006). V prekambriu  $\delta^{18}\text{O}$  odráží změny  $\delta^{18}\text{O}$  v moři a pravděpodobně i zvyšování teploty na povrchu Země. I pro izotopy kyslíku byly doby glaciálů dobami změn v jejich izotopickém složení v oceánech. Podle Hladíkové (1988) se v ledovcích kumulují lehčí izotopy  $^{16}\text{O}$ . Pokud tedy ledovce následně roztají, dojde ke snížení  $\delta^{18}\text{O}$  v oceánech. Dále Hladíková (1988) uvádí, že na izotopické složení kyslíku mořské vody má významný vliv hydrotermální cirkulace vody přes středoocéánské hřbety, tedy výměna izotopů mezi vodou a horninami oceánské kůry. Vztah mezi  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  v  $\text{CaCO}_3$  a ve vodě, kde se tento karbonát vysrážel, je funkcí teploty (Mackenzie a Lerman, 2006).

### 2.5.3 Síra

Izotopy síry přítomné v sedimentech jsou důležitými ukazateli hraničních podmínek v evoluci některých skupin organismů během geologické historie. Dále poukazují na akumulaci poměr sulfáty-síra ku sulfidy-síra na mořském dně. Síra jako rozpuštěný sulfát v pórech sedimentů, naplněných vodou, je důležitý oxidizační činitel organické hmoty. Izotopy síry jsou stejně jako izotopy uhlíku intenzivně frakciovány biologickými procesy. V geologickém záznamu je typický nedostatek prekambriálních evaporitických sekvencí, které by obsahovaly sulfáty. Archaické sulfidy, jako je pyrit, mají  $\delta^{34}\text{S}$  kolem 0 ‰. Takové hodnoty odpovídají i hodnotám pláště. V archaiku by se ale spíše očekávaly vyšší negativní hodnoty, příznačné pro redukci sulfátů bakteriální disimilací. Tento jev se vysvětluje dlouhodobým vývojem evoluční historie fotosyntézy a bakteriemi, schopnými redukce sulfátů. Teprve s objevením se fotosyntézy a volného kyslíku a s možností bakteriální redukce sulfátů na sulfidy v pozdním archaiku, nebo možná až ve spodním proterozoiku, mohlo dojít ke stabilizaci sulfátů v mořské vodě a k počátkům bakteriální redukce na  $\text{H}_2\text{S}$ . Po tomto evolučním kroku mohly následně vznikat minerály sulfidu, jako je např. pyrit. Archaické izotopy síry by většinou měly mít  $\delta^{34}\text{S} = 0$  ‰, protože by měly nést stopy uhlíku plášťového původu. Dlouhodobé křivky  $\delta^{34}\text{S}$  a  $\delta^{13}\text{C}$  vykazují opačné trendy. Je to způsobeno výměnou  $\text{O}_2$  mezi cyklem uhlíku a cyklem síry (redoxní rovnováhou mezi uhlíkem a sírou), (Mackenzie a Lerman, 2006).

#### 2.5.4 Stroncium

Izotopy stroncia můžeme najít hlavně v karbonátových horninách, především v aragonitu. Nepravidelnost poměru Sr/Ca ve foraminiferách a poměr  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ve vysrážených sedimentech roste během kenozoika s narůstajícím stářím. Tato skutečnost indikuje (pokud sediment neprodělal diagenézi) změny v úrovních mořské hladiny, spojené se změnami v přítocích řek a s toky podzemních vod, které také obsahují stroncium.

Současný  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  je řízen dvěma toky:

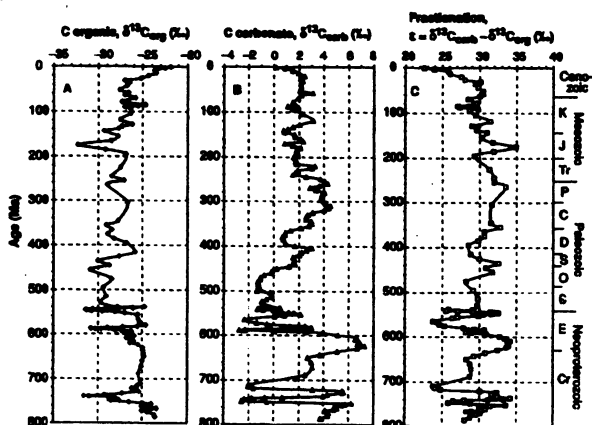
- 1) tokem z pláště – otvíráním oceánského dna
- 2) tokem z kontinentů prostřednictvím řek

Sr pochází asi z 25 % z pláště a ze 75 % z řek. Izotopové složení je dáno tektonickou evolucí, zvětráváním na kontinentech, intenzitou submarinních hydrotermálních procesů. Protože je rozpínání oceánského dna pomalé a tudíž izotopický poměr stroncia je téměř konstantní, důležitější je pro  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  přínos říčními toky. Např. výzdvihem Himaláji v terciéru a následným zvýšením možnosti zvětrávání frakcionační poměr stroncia významně vzrostl. Možným důvodem ale také mohlo být snížení koncentrace  $\text{CO}_2$  v atmosféře během kenozoika (Mackenzie a Lerman, 2006).

### 3. VÝSLEDKY STUDIÍ POMOCÍ CHEMOSTRATIGRAFIE

#### 3.1 Dlouhodobé trendy

Sedimentace organické hmoty postupně spěje k zastoupení izotopicky těžšího  $\text{CO}_2$  na zemském povrchu. Tento stav může být vyrovnán zvětráváním staré organické hmoty, čímž se do prostředí vrátí izotopicky lehčí uhlík. V sedimentárních záznamech, uložených ve svrchním proterozoiku, je  $\delta^{13}\text{C}$ , který vznikl produkcí organické hmoty nebo je karbonátového původu, velmi různorodé. Proměnlivost pravděpodobně souvisí s obdobími tří glaciálů (před 800 – 600 mil. let), kdy bylo ukládání organické hmoty relativně pomalejší (Mackenzie a Lerman, 2006). V období celého fanerozoika je rozdíl mezi poměrem  $^{13}\text{C}$  mořského organického původu a  $^{13}\text{C}$  mořských vápenců v jednotkách  $\delta^{13}\text{C}$  kolem – 30 ‰, což je pravděpodobně způsobeno změnou mechanismu biologické frakcionace během celé historie tohoto období. V kenozoiku (před 65 mil. let) došlo k poklesu  $\delta^{13}\text{C}$  karbonátového původu, který je spojován se zvýšením elevace krajiny a s objevením hlavních horských terénů jako jsou Alpy a Himaláje. Tato horská pásma exhumovala více starého organického uhlíku obsaženého v břidlicích a tím bylo umožněno i jeho zvětrávání (Mackenzie a Lerman, 2006). Na Obr. 6. je znázorněno izotopové složení uhlíku karbonátů, organické hmoty a jejich frakcionace během geologické historie Země (od neoproterozoika až po kenozoikum).



Obr. 6. Izotopové složení uhlíku ( $\delta^{13}\text{C}$  v ‰) ve svrchním proterozoiku a fanerozoiku. Jedná se izotopové složení uhlíku v organickém materiálu (levý sloupec) a v karbonátech (prostřední sloupec). Pravý sloupec představuje frakcionaci mezi uhlíkem z karbonátů a uhlíkem z organického materiálu. (Podle Mackenzie a Lerman, 2006).

Z celkového množství sedimentů z celé geologické historie, které obsahují uhlík, připadá celých 84 % na karbonátové sedimenty. Organický uhlík obsahují např. břidlice. Ve vápencích a dolomitech je přítomný karbonátový uhlík – proto je stupeň zvětrávání sedimentů obsahující uhlík velmi různý. V geologickém záznamu je poměr  $C_{\text{karbonátový}}/C_{\text{organický}}$  roven 5/1 až 4/1, v povrchových vrstvách dnešního oceánu je to 1/4 až 1/4,8 (Mackenzie a Lerman, 2006). Hlavními faktory a jejich kombinacemi, které řídí dlouhodobé variace  $\delta^{13}\text{C}$ , jsou tektonické procesy, biologická produkce a následné ukládání organické hmoty v sedimentech. Tektonické procesy zahrnují rozpínání oceánského dna a pravděpodobně i připojení  $\text{CO}_2$  ze zemského pláště (i přesto, že přenos toku uhlíku mezi zemským povrchem a vnějším pláštěm je přibližně v rovnováze). Důležitým procesem je i zvětrávání fosilní sedimentární organické hmoty na kontinentech – rychlejší eroze a oxidace organického uhlíku v břidlicích přináší izotopicky lehčí  $\text{CO}_2$  do atmosféry i do vod. K tektonickým faktorům je nutné zařadit i topografii oceánských pánví, které svým tvarem dovolují větší nebo menší stupeň ukládání organického uhlíku produkovaného v oceánech a transportovaného ze zemského povrchu. Biologický faktor ovlivňuje variace  $\delta^{13}\text{C}$  tím, že organická hmota preferuje izotopicky lehčí  $\text{CO}_2$  a výsledkem je tak obohacení  $^{13}\text{C}$  samotného zdroje (Mackenzie a Lerman, 2006).

### 3.2 Sedimentární cyklus

Sedimentární horniny vznikají zvětráváním a erozí horní kontinentální kůry. Proto by sedimentární horniny globálně měly mít chemické složení srovnatelné s touto částí zemské kůry. Pro většinu prvků to platí, odchylka od složení kůry je  $\pm 33\%$ . Výjimku tvoří obohacení B, Ca, U, Cr, Co, Ni, Cu a ochuzení Na. Sedimenty mohou být také významně obohaceny volatily H, O, N, S a C. V současnosti mají vyšší oxidační stav. Obecná celková absence výrazných anomálií v průměrném složení prvků sedimentů globálně

naznačuje, že exogenní a endogenní toky a poklesy většiny prvků (kromě Ca, Na) byly po celou geologickou historii téměř v rovnováze. Anomální obohacení vápníkem a ochuzení sodíkem je pravděpodobně výsledkem hydrotermálních výměn mezi oceánským dnem a mořskou vodou. V době raného archaika sedimentární masa rostla. Poté následovaly dlouhotrvající události, které měly za následek formování kratonů a ustálení sedimentární masy, k čemuž došlo před  $2\,500 \pm 500$  mil. lety. Po této době je charakteristickým rysem sedimentárního cyklu kanibalismus sedimentů, tedy jejich recyklace. Současný sedimentární cyklus je podle odhadů založených na Sm/Nd metodě až z  $90 \pm 5$  % kanibalistický. Od konce prekambria došlo k ustálení uhlíku v sedimentárních organických i anorganických rezervoárech, které zahrnují jak exogenní tak endogenní systém i výměnu mezi nimi. Výměna uhlíku mezi těmito dvěma sedimentárními systémy se během geologické historie příliš neměnila. Obecně platí, že přechod uhlíku z endogenního do exogenního systému je relativně uzavřený. Příkladem výměny uhlíku mezi exogenním a endogenním systémem je např. reakce bazaltů s mořskou vodou na středoocéánských hřbetech, subdukce oceánské kůry nebo vulkanismus. I nevýrazné změny v sedimentárních tocích organického a anorganického uhlíku jsou důležité z toho důvodu, že jsou do určité míry zodpovědné za fluktuace  $\text{CO}_2$  a  $\text{O}_2$  v atmosféře a za změny izotopů uhlíku za izotopy síry a naopak, které jsou zachovány v sedimentárním záznamu během fanerozoika (Mackenzie a Lerman, 2006).

### 3.3 Karbonátové horniny

Karbonátové horniny se tvoří v různých podmínkách. Nejčastěji jsou sedimentárního původu, můžou ale také vzniknout hydrotermálními pochody nebo zvětráváním. Odpařováním solanek v tropických nebo v pouštních podmínkách vykrystalizují tzv. hydratované uhličitany (Petránek, 1993). Jak uvádí Hladíková (1988), v zásadě lze vývoj karbonátových hornin rozdělit do tří etap:

- 1) vznik vlastního sedimentu
- 2) jeho diagenézi
- 3) a následnou epigenézi.

Izotopické složení uhlíku v karbonátech je určováno několika faktory. Jedním z nich je hodnota  $\delta^{13}\text{C}$  plynného  $\text{CO}_2$ , který je v izotopické rovnováze s rozpuštěnými  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  ionty. Dále je to frakcionace izotopů uhlíku mezi plynným  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_2^-$  v roztoku a krystalujícím  $\text{CaCO}_3$ , teplotou vzniku  $\text{CaCO}_3$  a fyzikálně-chemickými podmínkami v roztoku, především jeho pH (Hladíková, 1988). Mezi hlavní karbonátovou složku mořské vody patří  $\text{HCO}_3^-$  ionty. Jejich uhlík je v izotopické rovnováze s uhlíkem atmosférického  $\text{CO}_2$  (ten má hodnotu  $\delta^{13}\text{C}$  kolem  $-7\text{‰}$ ). Jak ukazuje Tab. 3., v geologické historii mořských sedimentárních karbonátů kolísalo jejich izotopické složení uhlíku relativně málo (Hladíková, 1988).

Tab. 3. Sekulární variace hodnot  $\delta^{13}\text{C}$  mořských vápenců (podle Hladíková, 1988), kde  $x$  je průměr a  $s_x$  je standardní odchylka od průměru

	Počet vzorků	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) ( $x \pm s_x$ )
Kvartér	472	$0,20 \pm 0,05$
Terciér	958	$0,60 \pm 0,11$
Křída	225	$1,16 \pm 0,11$
Jura	335	$0,48 \pm 0,15$
Trias	97	$0,92 \pm 0,25$
Perm	270	$2,00 \pm 0,16$
Karbon	108	$0,35 \pm 0,13$
Devon	166	$0,21 \pm 0,11$
Silur	60	$-0,15 \pm 0,22$
Ordovik	150	$-0,79 \pm 0,13$
Kambrium	75	$-0,57 \pm 0,17$
Svrchní proterozoikum	100	$1,50 \pm 0,36$

S narůstajícím geologickým stářím se celková masa sedimentárních hornin zmenšuje. Výskyt karbonátových hornin je minimální v období archaika a nejvíce jsou zastoupeny vápenci. Teprve až během svrchního proterozoika se množství karbonátů značně zvýšilo a po většinu proterozoického útvaru je pro karbonáty typická raná diagenese a dolomity, pravděpodobně primární. Dolomity jsou hlavními zástupci karbonátových hornin v proterozoiku, v kenozoiku a mezozoiku je naopak přítomnost dolomitu relativně nízká ve srovnání s množstvím dolomitu v proterozoiku nebo i paleozoiku. Ve fanerozoiku karbonáty tvoří 25 % z celkového množství sedimentárních hornin, zbytek představují pískovce a břidlice. Karbonáty ve většině případů vznikají v sedimentačních prostředích nízkých zeměpisných šířek. Tento fakt platí dnes a platil i během historie Země. Ve fanerozoiku má poměr dolomit/celkové množství karbonátů uvnitř tropického pásma stoupající charakter směrem k pólům do aridních klimatických zón. To může nasvědčovat faktu, že procesy dolomitizace se odehrávají především blízko zemského povrchu. Fanerozoické dolomity jsou tedy buď primární mořské precipitáty nebo, a to je pravděpodobnější, jsou produkty rané diagenese během stabilizace a dolomitizace původních karbonátových hornin. Vysoké zastoupení dolomitů v geologicky starých sedimentárních sekvencích možná do značné míry odráží přítomnost mělkovodních šelfových prostředí zachovaných z proterozoika a paleozoika. Faktory ovlivňující vznik dolomitových formací mohly být např. změna chemického složení mořské vody, jako je změna poměru hořčíku a vápníku, obsah sulfátů, změna hloubky karbonátové saturační hladiny. Všechny tyto faktory byly pozorovány i v dnešních prostředích produkující dolomitové horniny (Mackenzie a Lerman, 2006).

Současné celkové množství sedimentárních hornin je  $2 - 3 \cdot 10^{24}$  g. Z toho leží 85 – 90 % uvnitř kontinentů a na šelfových oblastech a 10 – 15 % na oceánském dně (toto množství odpovídá chráněnému sedimentárnímu pokryvu, ne množství uloženému během celé historie Země). Karbonátové horniny v kontinentálních oblastech obecně zvyšují své množství s narůstajícím stářím během fanerozoika. V mezozoiku a kenozoiku je patrný nedostatek karbonátových hornin z důvodů tektonických, které zapříčinily nestabilní a nezralý sedimentační prostor pro vznik a vývoj karbonátů. Dalším možným důvodem mohl být drift kontinentů směrem k severu, který započal ve spodním mezozoiku, čímž došlo k progresivnímu poklesu rozlohy šelfových oblastí. Kvůli tomuto poklesu se sedimentace karbonátových hornin přesunula do pelagických oblastí oceánů, což mělo dopad na evoluci vápenatého planktonu. Role vápenatých schránek foraminifer, pteropodů a kokolitů začala být význačná pro vývoj karbonátových hornin a za přispění těchto organismů se od jury mohlo posunout sedimentační prostředí karbonátů do větších hloubek oceánských vod. Posun sedimentace karbonátů do větších hlubin oceánu mohlo být spojeno také s prohloubením karbonátové saturační hloubky a následkem toho mohlo dojít ke zvětšení oceánských oblastí, které byly dostatečně mělké pro uchování pelagických karbonátů (Mackenzie a Lerman, 2006).

V karbonátových horninách je významný výskyt nejen izotopu uhlíku, ale také izotopu kyslíku. Prostřednictvím těchto dvou izotopů lze určovat teploty vod dávných oceánů (tzv. metoda paleotemperatur). Pro tuto metodu je důležité, aby karbonátové schránky organismů, které jsou přítomné v karbonátových horninách, vznikaly v izotopické rovnováze s okolním vodním prostředím. Mezi tyto organismy patří např. brachiopodi, belemniti, většina mlžů, foraminifery a nanoplankton. Organismy, jako jsou koráli, ovlivňují svým vlastním metabolismem izotopické složení uhlíku i kyslíku karbonátové schránky a proto nejsou vhodné k určování teploty vod použitím této metody. Pro zjišťování izotopického složení karbonátů je důležité, aby karbonát neprodělal rekrystalizaci, která zapříčiňuje izotopickou výměnu s okolím. Vzhledem k tomu, že roztoky, které se účastní diagenese, obsahují méně uhlíku a více kyslíku, jsou změny izotopického složení uhlíku menší než kyslíku. Při diagenезi je stálejší kalcit než aragonit nebo hořečnatý kalcit, a proto jsou k určování paleotemperatur vhodnější schránky organismů, které primárně vytvářejí kalcitové schránky. Mezi tyto organismy patří brachiopodi, belemniti, foraminifery a nanoplankton (Hladíková, 1988).

### 3.4 Geologický záznam fanerozoika

Uložení sedimentů fanerozoika je výsledkem změn v atmosférických a hydrosférických podmínkách prostředí. Obecně platí, že během posledních 200 mld. let množství dolomitu v karbonátových sedimentech klesá. Je velmi pravděpodobné, že některé důležité parametry, jako je např. poměr Sr/Ca, Mg/Ca,  $SO_4^{2-}$ , poměr dolomit/kalcit, frekvence sedimentů jako jsou ooidy nebo Fe rudy, do určité míry souvisí s úrovní hladiny oceánu, což může být částečně odpověď na procesy deskové tektoniky. Dřívější studie předpokládaly, že chemické složení mořské vody během fanerozoika bylo téměř srovnatelné se složením



dnešním (Mackenzie a Lerman, 2006). Nová data, zjištěná experimentálně z fluidních inkluzí obsažených v halitech a v karbonátovém cementu však ukazují, že poměry Mg, Ca a Sr byly během fanerozoika variabilní. Pravděpodobně všechny tyto variace je možné považovat za následek působení více faktorů, z nichž rozhodujícím činitelem je činnost deskové tektoniky, konkrétně poměr zvětšování oceánského hřbetu a s tím spojené rozšiřování oceánského dna, což má za následek postupnou kontrolu nad hydrotermálními procesy a nad procesy nízkoteplotní alterace. Působení hydrotermální alterace mladé oceánské kůry zaměňuje Mg v mořské vodě za Ca z bazaltů. Tak by narůstáním oceánské kůry mělo docházet k přizpůsobení poměrů Mg/Ca a  $SO_4/Ca$  v mořské vodě. Je-li narůstání oceánské kůry rychlé, pak nízké poměry Mg/Ca a  $SO_4/Ca$  podporují precipitaci kalcitu a následkem toho dojde k zadržení Sr v mořské vodě. Je-li naopak nárůst oceánské kůry pomalý, vyšší poměry Mg/Ca a  $SO_4/Ca$  podporují srážení aragonitu a tím může dojít k velkému odnosu stroncia z mořské vody. Zdá se, že změny úrovně mořské hladiny jsou řízeny nárůstem oceánských hřbetů: je-li nárůst vysoký, pak je vysoká hladina moře, je-li nárůst malý, pak je nízká hladina moře. Bez ohledu na souvislost mezi rozšiřováním oceánského dna a úrovní hladiny moře mohou být období globálně vysoké úrovně hladiny moře spojené také s nárůstem  $CO_2$  v atmosféře, vyšší teploty, pravděpodobně nižší poměry Mg/Ca a  $SO_4/Ca$ , rozdílné schopnosti saturace mořské vody a rozdílné koncentrace sulfátů a stroncia než v dnešních mořích. Pro nízké stavy hladiny moře je to přesně naopak. Zdá se, že nejvhodnější podmínky pro ranou dolomitizaci, kalcitové ooidy a přítomnost cementace v sedimentárních formacích a ukládání sedimentárních železných rud byly v obdobích, kdy hladina moře byla vysoká a kontinenty zaplavené. Zaplavení kontinentů poskytlo ideální podmínky pro depozici karbonátů v podobě rozsáhlých mělkovodních oblastí. V tomto případě by se na základě chemického složení vody měly vysrážet méně rozpustné karbonátové minerály, nízkohořečnaté kalcitové ooidy a cementy spíše než vysokohořečnaté kalcity a aragonity. Převážná depozice kalcitů by měla vést k obohacení mořské vody stronciem. Dolomitizace kalcitových a aragonitových fází v mořských vodách, nebo přinejmenším ve vodách kontinentálních smíšených s mořskou vodou, pak může být zvýšená, jestliže koncentrace aniontů  $SO_4^{2-}$ , které pravděpodobně tlumí procesy dolomitizace, byly nízké v dobách vysoké hladiny moře. Jak už bylo řečeno, je velmi pravděpodobné, že změny v úrovni mořské hladiny jsou řízeny akrecí oceánských hřbetů. Čím větší je akreční poměr, tím vyšší je stav mořské hladiny a naopak. Je-li hladina moře vysoká, jsou kontinenty zaplavené. To vede k rané dolomitizaci, vzniku vápenatých ooidů a cementovaných sedimentů a depozici sedimentárních železných rud (Mackenzie a Lerman, 2006) .

V poměru dolomit/kalcit je charakteristické větší množství dolomitu s narůstajícím věkem hornin (horniny starší než 200 mil. let). Dále platí, že s vyšším stářím karbonátových hornin se snižuje množství vápníku a zvyšuje množství hořčíku (tento prvek je relativně stálý po dobu 100 milionů let a jeho narůstající obsah v horninách s vyšším stářím platí obecně). Dolomity vznikají procesem v pozdní diagenézi a následným pohřbením – dolomitizací. Některé dolomity byly uloženy jako  $CaCO_3$  a pak byly zcela nebo jen částečně přeměněny na dolomity ještě před uložením nadložní vrstvy. Některé byly dolomitizovány migrací podzemních vod 10 až 100 mil. let po jeho uložení. Je proto důležité znát poměr kalcit/dolomit, protože

tento poměr může vypovídat o původu dolomitu a o změnách v atmo-hydrosférických podmínkách prostředí během historie. Poměr kalcit/dolomit je vysoký pro kambrium, perm a terciér, nízký pro ordovik až karbon a od triasu dodnes opět stoupá. To znamená, že dolomitů stále ubývá. Během posledních 150 mil. let byl hořčík, přítomný v dolomitech, odstraněn z rezervoárů dolomitu do rezervoárů Mg-Si systému procesy rozpouštěním dolomitů a precipitací silikátů. V menší míře byl odstraňován také do rezervoáru oceán, což částečně zvýšilo poměr Mg/Ca v mořských vodách (Mackenzie a Lerman, 2006).

## 4. POUŽITÍ IZOTOPŮ UHLÍKU V PRAXI

### 4.1 Odběr vzorků

Získání vzorků na určitém profilu probíhá v kroku např. po 1 m mocnosti. V kritickém intervalu (tj. interval, který nás z izotopového hlediska nejvíce zajímá) je zapotřebí vzdálenost odběru vzorků zmenšit, např. na 0,5 m. Už v terénu je nutné všimnout si, zda odebírané části horniny neprodělaly změny, které izotopové složení od uzavření daného systému změní. U karbonátů je proto nejlepší vybírat vzorky čisté, tj. bez kalcitových žilek, které indikují nechtěnou proběhlou diagenezi. V laboratoři se následně čisté karbonátové vzorky rozdrtí na velmi jemný prášek v achátové třecí misce. Jemný prášek pod mikroskopem je zapotřebí zkontrolovat, zda skutečně neobsahuje žádné diagenetické produkty, a ze vzorku se odstraní nežádoucí sparit, který mohl vzniknout sekundárně jako tmel (vhodný je pouze mikrit). Vytříděný karbonátový prášek se dá do lahvičky a pošle se do laboratoře.

### 4.2 Zpracování vzorků v laboratoři

V laboratoři je nutné převést vzorek v podobě prášku na plynnou formu. V případě karbonátů se jedná o převedení na CO<sub>2</sub>, jinak se používají plyny H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub>. K rozkladu karbonátových vzorků se používá 100% kyselina fosforečná, protože vodou zředěná H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> by ovlivnila izotopické složení CO<sub>2</sub> stejně tak, jako by tomu bylo u diageneze. Takto upravený vzorek se vloží do ampule, která se propláchne heliem. Tím se odstraní veškerý přítomný vzduch, takže vzorek se nachází v inertním prostředí. Poté se v ampule nechá ustálit teplota a vzorek je tak připraven na měření v hmotnostním spektrometru.

### 4.3 Měření na hmotnostním spektrometru

Do hmotnostního spektrometru se střídavě pouští plyn o známém složení (mezinárodně uznávaný standard, pro uhlík se jedná např. o VPDB) a plyn vzorku, u kterého nás izotopické složení zajímá. Poté se srovnávají izotopická složení známého a neznámého vzorku. Po vpuštění plynného vzorku i standardu dojde k ionizaci plynných molekul proudem elektronů a tím dojde k urychlení vzniklých iontů, které vletí do magnetického

pole. V magnetickém poli dojde k zakřivení jejich dráhy podle hmotnosti. Platí, že lehčí ionty mají větší rychlost a poloměr jejich zakřivení je menší, než je tomu u iontů těžších (Hladíková, 1988). Na základě poloměru zakřivení dráhy lze od sebe odlišit sloučeniny, které mají různé těžké izotopy daného prvku. Po průchodu magnetickým polem jsou ionty přeměněny na elektrický signál, který zachycuje a zpracovává počítač a následně vyhodnotí rozdíl v izotopickém složení vzorku a standardu (Hladíková, 1988). Na spektrometru se takové měření jednoho vzorku provádí několikrát za sebou, např. desetkrát. Potom přesnost měření daného vzorku odpovídá desáté odmocnině ze zjištěných hodnot. V případě průchodu organického uhlíku hmotnostním spektrometrem jsou výsledkem měření různá maxima vynesené křivky hodnot.

#### 4.4 Měření organického uhlíku

Měření organického uhlíku se provádí na elementárním analyzátoru. Vhodný postup je převedení celých 100% vzorku na CO<sub>2</sub> spálením, minimum potřebného spálení pro měření vzorku je 97%. K oxidaci dochází při teplotě 1000°C v peci, která je z křemene. Oxidace se provádí kyslíkem nebo oxidy chromu či mědi. Vzorek je nutné zabalit do folie ze stříbra nebo cínu. Při spálení těchto prvků, ze kterých je folie vyrobená, totiž nevzniká CO<sub>2</sub>, ale dochází ke zvyšování lokální teploty pro hoření vzorku na již zmíněných 1000°C. Spalováním organické hmoty vzniká N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> nebo CO<sub>2</sub>. N<sub>2</sub>O nelze měřit. Proto se prostřednictvím mědi převádí na měřitelný N<sub>2</sub>. Zaznamenaná maxima se poté srovnávají se známým standardem a přímou úměrou se vypočítá izotopické složení neznámého organického uhlíku.

#### 4.5 Pozitivní $\delta^{13}\text{C}$ v siluru

Snad nejlépe prostudované sedimentární záznamy ze siluru jsou ze Švédska z oblasti Gotlandu. Interpretaci facií na základě stabilních izotopů ze schránek brachiopodů popisují ve své práci Chr. Samtleben, A. Munnecke a T. Bickert (1996). Schránky brachiopodů jsou velmi vhodné pro určení  $\delta^{13}\text{C}$  a  $\delta^{18}\text{O}$ , protože jejich schránky jsou tvořeny z nízkohořčnatého kalcitu, který je velmi odolný proti diagenetickým procesům. Jejich schránky navíc vysrážely v izotopické rovnováze s okolní mořskou vodou (Calner, Jeppsson, Munnecke, 2004). Sedimentární záznam v Gotlandu vznikl v teplém epikontinentálním moři blízko silurského rovníku. Přítomná souvrství nebyla nikdy tektonicky postižená ani pohřbená. Z toho důvodu sedimenty vykazují velmi nízký stupeň diagenetických přeměn a uchovávají perfektně zachované mikrofacie a fosílie (Samtleben, Munnecke, Bickert, 1996).

Záznamy uložené v sedimentárních vrstvách během siluru demonstrují, že pozitivní  $\delta^{13}\text{C}$  ve spodním siluru je výsledkem narůstajícího zvětrávání karbonátů a také pravděpodobně pohřbením organického uhlíku, které je shodné s obdobím nízké hladiny moře, což bylo vyvoláno růstem ledovců na Gondwaně v místech, kde se vyskytovala dnešní jižní Amerika. Vymírání graptolitů se shoduje s pozitivní odchylkou  $^{13}\text{C}$ , zatímco doba významného vymírání konodontů (tzv. Ireviken a Mulde Event) se s touto odchylkou neshodují.

Naopak, v této době byla hladina moře vysoká. Tento fakt ukazuje na rozdílné faktory ovlivňující diverzitu konodontů a graptolitů (Loydell, 2007).

Pro vysvětlení této významné odchylky  $^{13}\text{C}$  je důležité brát v úvahu následující fakta:

- 1) pozitivní odchylka  $\delta^{13}\text{C}$  se shoduje s obdobím nízké hladiny moře,
- 2) pokles pánevního dna v intervalech intenzivního odchýlení hodnot  $\delta^{13}\text{C}$
- 3) shodný výskyt této odchylky s obdobími vymíráním graptolitů (Loydell, 2007).

Termíny Ireviken, Mulde a Lau Events označujeme doby vymírání konodontů. Pro odchylky  $\delta^{13}\text{C}$  používáme názvy časových úseků, ve kterých k odchýlkám izotopů uhlíku došlo. Jedná se tedy o odchylky s názvy sedgwickii graptolitová zóna, odchylka sheinwood a odchylka střední homer, odchylka pozdní ludford (Loydell, 2007).

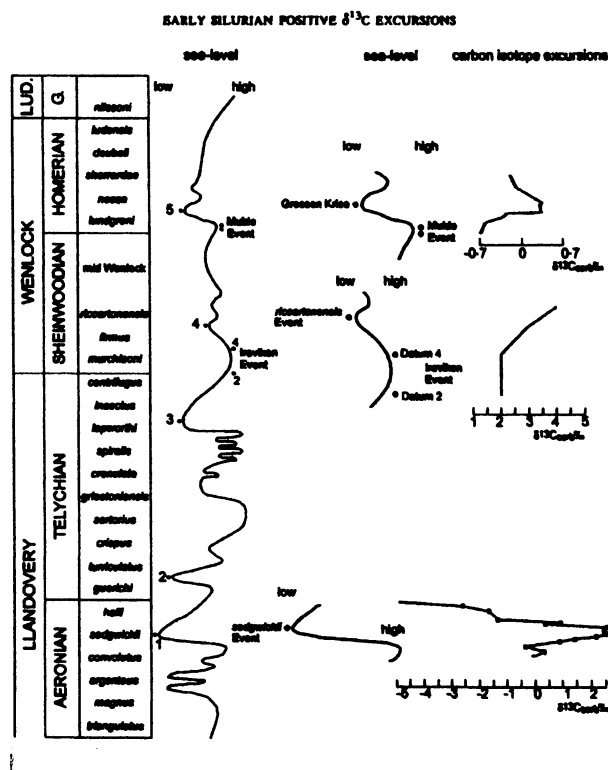
#### 4.5.1 Vymírání graptolitů

V době, kdy vymíraly tyto organismy, byla hladina moře na nejnižší úrovni za celou dobu spodního siluru. Sedgwickii graptolitová zóna, kdy došlo k masivnímu vymírání graptolitů, je dobře zdokumentována z oblasti Barrandienu v práci Štorcha (1995). Zde bylo zjištěno, že ze známých 41 druhů graptolitů zůstalo pouhých 15. Tento trend byl následně zjištěn po celém světě. V období nazývaném Grossen Krise, které odpovídá trvání homeru, došlo k dalšímu velkému vymírání graptolitů. Vymírání proběhlo opět globálně a přežilo jen velmi málo druhů. Otázkou zůstává, zda vymírání graptolitů bylo náhlé, nebo zda probíhalo stupňovitě. Významné vymírání graptolitů proběhlo také na přelomu llandowery a wenlocku. Jednoznačně lze říci, že všechny události, které vedly k vymírání graptolitů, probíhaly při nízkém stavu mořské hladiny a  $\delta^{13}\text{C}$  se vyznačuje pozitivní odchýlkou (Loydell, 2007).

#### 4.5.2 Vymírání konodontů

Intervaly, ve kterých vymírali konodonti, nazýváme Sandvika, Ireviken a Mulde Event. Zatím nejméně informací máme z dob Sandvika Event. Jsou názory, že se toto období shoduje s obdobím sedgwickii – vymírání graptolitů, ale někteří tento názor vylučují. Na rozdíl od Sandvika Event, Ireviken Event je nejstudovanějším obdobím vymírání konodontů. Rozdílem mezi vymírání graptolitů a konodontů v Ireviken Event je, že vymírání konodontů proběhlo v dobách vysoké hladiny moře ještě před pozitivní odchýlkou  $\delta^{13}\text{C}$ , datovanou ve spodním sheinwoodu. K největší redukci konodontové fauny došlo v dobách, kdy velmi běžné a rozšířené fauny graptolitů vymřely (viz Obr. 7 datum 2). V tomto případě je ale nutné brát v úvahu, že v geologickém záznamu (konkrétně u data 2) je patrná výrazná diskordance, což může vést k mylné domněnce, že toto období odpovídá vymírání konodontů (Loydell, 2007). V intervalu Mulde Event se objevují tři etapy vymírání konodontů, přičemž největší vymírání (v pořadí druhé) postihlo jen málo druhů (záznamy z Gotlandu). Odchylky izotopů uhlíku ovšem nejsou příliš patrné. To ale neplatí pro střední homer, kdy je opět patrná výrazná odchýlka, která začíná nad rozsáhlou

diskordanci v sedimentárním záznamu, která vznikla následkem nízké hladiny moře. V Mulde Event vymírání konodontů předcházelo vymírání graptolitů v Grossen Kise, snižování mořské hladiny a pozitivní odchylce izotopu uhlíku ve středním homeru (Loydell, 2007).



Obr. 7 ukazuje křivky stavu hladiny moře, které zaznamenávají pět graptolitových vymírání na levé křivce; na pravé křivce jsou zaznamenány dvě konodontová vymírání (2 = Ireviken Event Datum, 4 = Ireviken Event Datum). Doplněno o křivky průběhu izotopického složení uhlíku. (Převzato z Loydell, 2007).

Na rozdíl od vymírání graptolitů, kde jsou souvislosti mezi vymíráním, nízkou hladinou moře a pozitivní odchylkou  $\delta^{13}\text{C}$  patrné, u konodontů je situace především v Ireviken Event mnohem složitější, ačkoliv dvě nejvýznamnější vymírání konodontů souhlasí s obdobími vysoké hladiny moře před pozitivní odchylkou uhlíku ve spodním sheinwoodu (Loydell, 2007).

Ze získaných dat tedy vyplývá, že v intervalu Ireviken Event největší vymírání konodontů a v Mulde Event všechna vymírání probíhala v dobách vysokého stavu hladiny moře, předcházela regresi hladiny moře a vymírání graptolitů a s tím související pozitivní odchylkou  $\delta^{13}\text{C}$  (Loydell, 2007).

#### 4.5.3 Pokles pánevního dna shodné s pozitivními odchylkami $\delta^{13}\text{C}$

Je zajímavé podotknout, že ve východní baltické pánvi a v kanadské Arktidě odpovídají hlavní pozitivní odchylky  $\delta^{13}\text{C}$  poklesům pánevního dna uvnitř samotných naplavenin pánve. Dá se proto očekávat, že záznam  $\delta^{13}\text{C}$  v hlubokovních sedimentech můžou vysvětlit jen nejvýraznější proběhlé události, které se

dotkly i pánevního dna, zatímco mělkovodní geologické záznamy by mohly identifikovat i méně výrazné odchylky  $\delta^{13}\text{C}$ . Všechny tři nejnapadnější pozitivní odchylky izotopů uhlíku souhlasí s intervaly nízké hladiny moře. Tento jev platí i pro méně výraznou odchylku v pozdním ludfordu. Velikost poklesu hladiny moře v siluru mohla dosáhnout až deseti metrů. Sedimenty uložené v hlubších partiích moře dokumentují ve svém sedimentárním záznamu zcela jasné pozitivní odchylky uhlíku, ale vysvětlují nám jen nejdůležitější události, kvůli kterým k těmto odchylkám mohlo dojít. Proto by bylo vhodné udělat analýzy mělkovodních mořských sedimentů, které by mohly objasnit i méně nápadné odchylky  $\delta^{13}\text{C}$  a také jejich příčiny (Loydell, 2007).

#### 4.5.4 Zvýšení pohřbení uhlíku jako příčina pozitivní odchylky $\delta^{13}\text{C}$

Během siluru, ale také v ordoviku a spodním devonu, se na pohřbení karbonu podílely hlavní dva faktory. Jedním bylo rozšíření oblastí málo okysličeného hlubokovodního prostředí klesáním pánevního dna, což je prokázáno ukládáním všudypřítomných graptolitových břidlic. Tím byl organický materiál, který dopadl na oceánské dno, ochráněn a zakonzervován a právě v ordoviku, siluru a devonu bylo uchování organického materiálu mnohem větší, než např. v mezozoiku nebo kenozoiku, kdy oceánské vody byly mnohem více prokysličené. Druhým faktem bylo unikátní složení planktonu během ordoviku až do spodního devonu, které se v celém fanerozoiku již dále nevyskytovalo. Jedná se o přítomnost makrozooplanktonu v abnormálně velkém množství, který se navíc velmi snadno uloží v podobě zkamenělin. Těmito organismy nebyli nikdo jiný, než graptoliti. Právě graptoliti mohli svým rychlým pohřbením odnést značné množství uhlíku z oceánských vod. Na rozdíl od graptolitů se totiž jiné druhy makrozooplanktonu rozkládaly mnohem rychleji a vracely tak uhlík zpět do oceánů (Loydell, 2007).

#### 4.5.5 Zvýšení zvětrávání karbonátů jako příčina pozitivní odchylky $\delta^{13}\text{C}$

Transgrese jsou shodné s obdobími glaciálů, čímž dojde k expozici a tudíž k umožnění zvětrávání velkého množství vápenců ve středních a nízkých zeměpisných šířkách. Subaerické zvětrávání těchto odhalených vápenců mohlo přispět k zvětrávání mořských karbonátů a celkově tak mohlo dojít ke zvýšení  $\delta^{13}\text{C}$  v oceánech. Pokud je totiž  $\delta^{13}\text{C}$  mořských karbonátů větší, než jsou hodnoty jiných zdrojů vstupujících do oceánských vod, měla by být odpovědí na tento stav pozitivní odchylka  $\delta^{13}\text{C}$ . Ve svrchním fanerozoiku, kdy byl mnohem větší výskyt půdního organického materiálu s nízkými  $\delta^{13}\text{C}$  v přítocích z kontinentů, měl by se podle všeho naznačujícího zredukovat, nebo by to alespoň mělo působit proti sobě, efekt zvětrávání karbonátů. Zdá se, že hlavní dvě silurské pozitivní odchylky  $\delta^{13}\text{C}$  ve stupni wenlock (spodní sheinwood a střední homer) se odehrály v dobách expanze karbonátových platform v některých regionech, např. v Laurentii. Nicméně jak už bylo řečeno, tato expanze je do určité míry odpovědí na globálně vysoký stav mořské hladiny, který byl výsledkem v pořadí již druhého eustatického zdvihu mořské hladiny (Loydell, 2007).

#### 4.5.6 Další možné příčiny pozitivní odchylky $\delta^{13}\text{C}$

##### 4.5.6.1 Změny ve výměně plynů mezi oceánem a atmosférou, teploty a tlaku $\text{CO}_2$

Změny v hodnotách  $\delta^{13}\text{C}$  můžou být odrazem změn v poměru výměny plynů mezi oceánem a atmosférou v důsledku změn teploty povrchových vod a změny cirkulace oceánských vod. Studené povrchové vody jsou bohatší izotopem  $^{13}\text{C}$  ve srovnání s teplými vodami. Příčinou je větší frakcionace během výměny plynů mezi oceánem a atmosférou. Nicméně zmíněná příčina zvýšení hodnot  $\delta^{13}\text{C}$  byla zavrhnuta, protože v siluru byly klimatické podmínky stabilní. Následné odhalení glaciálních silurských uloženin ale naznačuje, že není dobré tuto teorii zcela zamítnout. Proto se někteří vědci touto otázkou dále zabývají (Loydell, 2007).

##### 4.5.6.2 Změny v primární produkci

Změny ve složení primárních producentů jsou možným důsledkem ve změnách organického  $\delta^{13}\text{C}$ . Z dalších prací studií vyplývá, že výrazné změny v relativním množství primárních producentů v oceánech spodního paleozoika by mohly skutečně přispět k odchylkám  $\delta^{13}\text{C}$  (Loydell, 2007).

##### 4.5.6.3 Změny v poměru aridita/humidita

Tento jev je spojen s dobami zalednění. Podle Loydella (2007) se v důsledku uvěznění velkého množství vody v ledovcích mohla zvýšit aridita. Tím by se zvýšil přínos prachu větrem z kontinentů, které tak byly odhaleny a poskytnuty procesům zvětrávání, a tak mohlo dojít ke zvýšení přínosu živin do oceánu. Tento mechanismus by souhlasil se studiemi z pleistocénu, kde byla zjištěna výrazná korelace mezi narůstajícími prachovými depozicemi a periodami růstu sněhové pokrývky na Zemi.

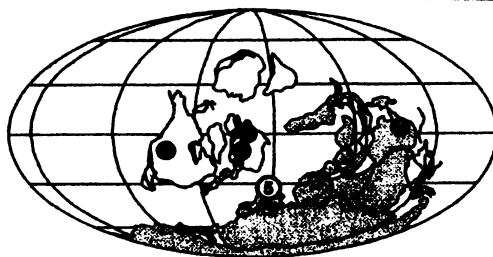
#### 4.6 Pražská pánev v siluru

Pražská pánev ve svrchním siluru se nacházela ve středních jižních zeměpisných šířkách. Představovala mělkou riftovou pánev, která dodnes zachovává kompletní tektonickou historii. Izotopy uhlíku vykazují nápadnou odchylku, která je typická pro pozdní silur stupně ludlow. Masové vymírání, které v této době proběhlo, nazýváme Lau Event. Největší dopad mělo především na konodonty a významně se podepsalo i na graptolitech. Předpokládá se, že během tohoto období byla hladina moře globálně nízká, možností je i změna klimatu – oba tyto předpoklady vyvolalo vytvoření ledovců. Další z možností byla změna oceánských proudů, nárůst hustoty vody ([http://en.wikipedia.org/wiki/Lau\\_event](http://en.wikipedia.org/wiki/Lau_event), 14. 2. 2008; <http://www.rationmaster.com/encyclopedie/Lau-event>, 14. 2. 2008). Sedimenty uložené v hlubších vodách pražské pánve, které patří kopaninskému souvrství, sedimentovaly na svažující se pánvi nedaleko vulkanického centra v západní části pražské pánve. Sedimenty jsou zastoupeny tmavými, částečně laminovanými vápenci a jílovci. Poměr zastoupení vápence/jílovce se zvyšuje směrem k nadloží

souvrství. Maximální hodnoty množství uhlíku se pohybují kolem 8 ‰. Jsou to maximální hodnoty zaznamenané z celé pražské pánve (Lehnert et al., 2007).

Tato výrazná odchylka pozitivního  $\delta^{13}\text{C}$  během svrchního siluru je zaznamenána globálně a představuje největší odchylku izotopu uhlíku v celém fanerozoiku (Munnecke et al., 2003).

V pražské pánvi, situované v severní části peri-Gondwany, v období od ordoviku až po devon, došlo postupně k přechodu ukládání siliciklastik na sedimentaci tropických karbonátových uloženin. Příčiny změny sedimentů jsou dvě. První příčinou je drift pražské pánve do nižších zeměpisných šířek (Lehnert et al., 2007). Jak ukazuje Obr. 8., v ordoviku se pražská pánev nacházela mezi 20 a 30° z.š., do spodního devonu se posunula až k 5 - 9° z.š. Druhou příčinou je oteplování klimatu, které přišlo po glaciálních obdobích ve svrchním ordoviku a ve spodním siluru (Lehnert et al., 2007). Pro silurská souvrství je charakteristický vývoj prudkých laterálních facií, které se velmi rychle mění již v malých vzdálenostech (Kříž, 1991). Dalším typickým rysem je aktivní vulkanismus, který ovlivnil probíhající sedimentaci svým vulkanickým materiálem (např. tufy a tufity) (Kříž, 1991).

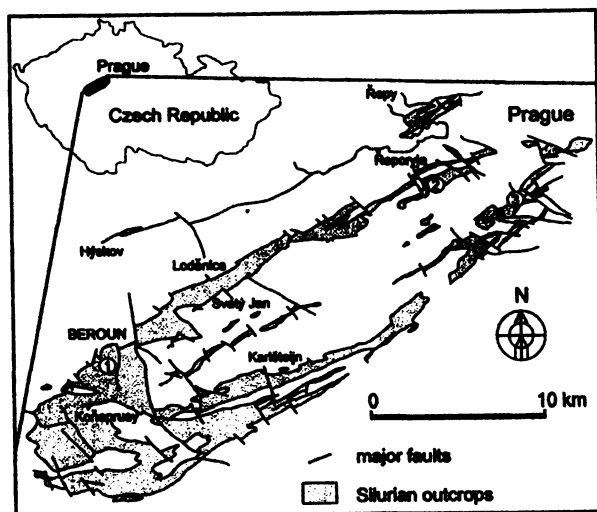


Obr. 8. Rozložení kontinentů ve svrchním siluru (stupni ludford). 1 – Laurentie, Nevada, Oklahoma, 2 – Baltika, Švédsko, 3 – východní Baltika, 4 – Austrálie, 5 – Bohemia. (Převzato z Lehnert et al., 2007)

Při studiu pražské pánve byly vzorky odebrány v lomu Kosov blízko vulkanického centra, a z dalších dvou míst, která patří více mělkovodnímu prostředí - jedná se o lom Mušlovka a lom Požáry (Lehnert et al., 2007). Ty části souvrství, které vznikly v ludlowu, odhalují odlišné sedimenty z prostředí hlubokovodního (kde se ukládaly břidlice) směrem k jihozápadu, a z prostředí mělkovodního poblíž vulkanického centra v okolí Kosova. Silurské uloženiny začínají laminovanými, černými anoxickými břidlicemi Motolského souvrství, které jsou protkány bazaltovými ložními žilami. Ve středním siluru se projevovala silná vulkanická činnost, která ovlivnila sedimentaci svým vulkanoklastickým materiálem. Sedimenty kopaninského souvrství se začaly ukládat ve svrchním siluru. Během této doby byla vulkanická činnost ještě intenzivnější a probíhala přímo v pánvi. V ludfordu (svrchní ludlow) jsou souvrství charakteristická rozšířením hlavonožcových vápenců. V kopaninském souvrství (mělkovodní prostředí, u vulkanického centra) jsou uloženy vápence, které jsou překryty břidlicemi požárského



souvrství a vápenci požárského souvrství (Lehnert et al., 2007). Obr. 9. vystihuje geografické rozložení pražské pánve v siluru včetně zmíněných lokalit.



Obr. 9. Geografická pozice pražské pánve v siluru. 1 – Lom Kosov, Dlouhá Hora; 2 – Lom Mušlovka a oblast lomu Požáry; 3 – Mramorový lom a oblast výskytu hlavonožcových vápenců. (Podle Lehnert et al., 2007)

Z hlediska sedimentologie a rozložení různých facií lze předpokládat rozsáhlou mořskou regresi, která zasáhla i rozlehlé části pražské pánve ve středním ludfordu. Později mohla být distribuce a vývoj facií kontrolována synsedimentární tektonikou a vulkanismem. Zřetelné pozitivní zvýšení  $\delta^{13}\text{C}$  v hlubokovodním prostředí pražské pánve v oblasti lomu Kosov během Lau Eventu jsou poprvé zaznamenány v graptolitové zóně, což stratigraficky sedí i se zvýšením  $\delta^{13}\text{C}$  v lomu Mušlovka, kde je ovšem odchylka izotopu uhlíku mnohem menší (4,6 ‰). To může naznačovat proběhlou erozi tohoto souvrství, nebo nemožnost jeho uložení. Tato náhlá izotopická změna v lomu Kosov je srovnatelná s daty z dalších paleogeografických oblastí, jako je např. Austrálie, Baltika nebo Laurentie. Nejlépe data z pražské pánve pasují s daty z hlubších šelfových oblastí ve Švédsku. Data ze Švédska, pražské pánve a Austrálie vykazují největší  $\delta^{13}\text{C}$  během Lau Eventu (Lehnert et al., 2007).

Z pražské pánve z důvodu stratigrafických hiátů nejsou k dispozici žádná mělkovodní izotopická data, která by mohla být srovnatelná s extrémními odchylkami jiných regionů subtropických oblastí (odchylky kolem 12 ‰). Záznamy z jiných regionů odpovídají tropickým a subtropickým klimatickým podmínkám. Přesto data získaná v intervalu Lau Eventu z mělkovodního prostředí pražské pánve ukazují na rozsáhlou mořskou regresi, která zapříčinila redukci sedimentů hlavonožcových vápenců. V okolních oblastech působením eroze, která byla umožněna snížením hladiny moře a tím odkrytou pevninou, tak vznikla stratigrafická okna (konkrétně na místech blíže vulkanického centra), kde nám chybí sedimentární záznam z probíhajícího období úplně. Z pohledu fauny zde v pražské pánvi, na rozdíl od Gotlandu ve Švédsku, došlo k úplnému převratu ve společenstvích mikrofauny a vzniku nových faun, které se zabydlely v pánvi

bez života. Ve Švédsku se Lau Event dotkl především mělkovodních faun, společenství bentických faun, žijících v oblastech šelfu, byly později znovu ustáleny (Lehnert et al., 2007).

Dodnes ovšem v pražské pánvi zůstává velkým tajemstvím hlavní spouštěcí mechanismus, který zapříčinil velké vymírání, které je sledovatelné díky pozitivní odchylce izotopů  $^{13}\text{C}$ . Vyvolaná událost mohla být spojena se silnou vulkanickou aktivitou, která způsobila přínos velkého množství sopečného popela a s globálními nebo regionální fluktuacemi mořské hladiny a změnami v bioproduktivitě a klimatu během intervalu Lau Eventu. Zcela zřetelně jsou doby zvyšujících se hodnot  $\delta^{13}\text{C}$  charakteristické jen krátce trvajících fluktuacemi mořské hladiny. Ale vzhledem k tomu, že z této doby se dodnes nenalezly žádné glaciální uloženiny, příčiny těchto fluktuací jsou nejasné. Nicméně pro silurské trendy izotopů uhlíku v mělkovodních sedimentech jsou charakteristická stratigrafická okna (Munnecke et al., 2003).

## 5. ZÁVĚR

Chemostratigrafie je mladý geologický vědní obor. Přesto poskytl již velké množství cenných informací o vývoji Země a procesů na ní probíhajících jak v minulosti, tak i v současnosti. Na základě odchylek koncentrací izotopů vybraných prvků lze sestavit křivky, podle kterých lze časově kalibrovat vzorky neznámého stáří. Ačkoli nám v některých případech nejsou zcela jasné souvislosti odchylek izotopického složení látek s probíhajícími ději, může nám chemostratigrafie alespoň naznačit, že v prostředí, ve kterém studovaná sedimentární hornina vznikala, došlo k významným změnám, ať už se jedná o změnu teploty, změny stavu mořské hladiny, koncentrace  $\text{CO}_2$  v atmosféře nebo v hydrosféře atd.

Využití chemostratigrafie založené na izotopech uhlíku je velmi vhodné především v karbonátových horninách. Proto je silur, a také devon, velmi dobře prostudován z hlediska izotopového složení uhlíku. Přesto v pražské pánvi existují významné stratigrafické jednotky jako např. koněpruské vápence, které dosud nemají jasně datované hranice (vztažené k chronostratigrafické tabulce), které by právě chemostratigrafie mohla velmi dobře upřesnit. Chemostratigrafické metody založené na izotopech uhlíku lze také použít v ordoviku. Vzhledem k tomu, že v ordoviku v pražské pánvi probíhal spíše siliciklastický vývoj sedimentů, není v tomto období použití této metody tak jednoduché. Z toho důvodu je také ordovik pražské pánve méně prostudovaným časovým obdobím z hlediska izotopového složení sedimentů, na což bych se chtěla zaměřit v mé navazující diplomové práci.

## Seznam použité literatury:

CALNER M., JEPPSSON L., MUNNECKE A. (2004): The Silurian of Gotland – Part I: Review of the stratigraphic framework, event stratigraphy, and stable carbon and oxygen isotope development. *Erlanger geologische Abhandlungen, Sonderband 5*: 113 – 130.

FRAKES, L. A., FRANCIS, J. E., SYKTUS, J. I. (1992): *Climate Mode of the Phanerozoic: the History of the Earth's Climate Over the Past 600 Million Years*. Cambridge University Press, New York, 274 str.

HLADÍKOVÁ, J. (1988): *Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků*. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, fakulta přírodovědecká, Brno, 95 str.

HOEFS, J. (1997): *Stable isotope geochemistry*. Springer-Verlag, Germany, 201 str.

INDERMÜHLE, A., STOCKER, T. F., JOOS, F., FISCHER, H., SMITH, H. J., WAHLEN, M., DECK, B., MASTROIANNI, D., TSCHUMI, J., BLUNIER, T., MEYER, R., STAUFFER, B. (1999): Holocén carbon cycle dynamics based on CO<sub>2</sub> trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica. *Nature*, 398: 121 – 126.

KACHLÍK, V., CHLUPÁČ, I. (2003): *Základy geologie, Historická geologie*. Nakladatelství Karolinum, Praha, 342 str.

KŘÍŽ, J. (1991): The Silurian of the Pratur Basin (Bohemia): tectonic, eustatic, and volcanic controls on facies and fauna development. *Special Papers in Palaeontology*, 44: 179 – 204.

LASAGA, A. C. a OHMOTO, H. (2002): The oxygen geochemical cycle: dynamics and stability. *Geochim. Cosmochimice, Acta*, 66: 361 – 381.

LENHERT, O., FRÝDA, J., BUGGISH, W., MUNNECKE, A., NÜTZEL, A., KŘÍŽ, J., MANDA, S. (2006):  $\delta^{13}\text{C}$  across the late Silurian Lau Event: New data from modeled palaeo-latitudes of northern peri-Gondwana (Pratur Basin, Czech republic). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 245: 227 – 244.

LOYDELL, D. (2007): Early Silurian positive  $\delta^{13}\text{C}$  excursions and their relationship to glaciations, sea-level changes and extinction events. *Geological Journal*, 42: 531 – 546.

MACKENZIE, F.T., LERMAN, A. (2006): *Carbon in the Geobiosphere. Earth Outer Shell*. Springer, Dodrecht, 402 str.

**MUNNECKE, A., SAMTLEBEN, C., BICKERT, T. (2003): The Ireviken Event in the lower Silurian of Gotland, Sweden – relation to similar Palaeozoic and Proterozoic events. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 195: 99 – 124.**

**PETRÁNEK, J. (1993): Malá encyklopedie geologie. Nakladatelství JIH České Budějovice. 246 str.**

**SAMTLEBEN CHR., MUNNECKE A., BICKERT T. (1996): The Silurian of Gotland (Sweden): facies interpretation based on stable isotopes in brachiopod shells. Geol Rundsch, 85: 278 – 292.**

**ŠTORCH, P. (1995): Biotic crises and post-crisis recoveries recorded by Silurian planktonic graptolite fauna of the Barrandian area (Czech Republic). GeoLines, 3: 59 – 70.**

[http://en.wikipedia.org/wiki/Lau\\_event](http://en.wikipedia.org/wiki/Lau_event), 14. 2. 2008.

<http://www.rationmaster.com/encyclopedie/Lau-event>, 14. 2. 2008.

<http://home.tiscali.cz/podnebi/slovnicek/cyklus.html> , 14.7.2008.

<http://proatom.luksoft.cz/view.php?cisloclanku=2008040002>, 14.7.2008.

