

Izotopske raziskave rodolitov s širšega območja Kozjanskega

Isotopic researches of rhodoliths from wider area of Kozjansko

MILOŠ MILER, STANISLAVA BEVC, TADEJ DOLENEC, JERNEJ PAVŠIČ

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo,
Aškerčeva cesta 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

Received: September 23, 2004 Accepted: December 10, 2004

Izvleček: Rodolit je kamnina, ki je nastala iz posameznih gomoljev koncentričnih oblik-rodoidov. Gomolje gradijo skeletne rdeče koralinacejske alge rodov *Lithothamnium*, *Lithophyllum*, *Archeolithothamnium* in *Mesophyllum*. Alge enakomerno obraščajo različna trdna jedra, kot so drobcji kamnin ali bioklasti. Sila valov jih pri tem vali po plitvem morskem dnu in jih obli. Rastejo zelo počasi v različnih globinah toplih in hladnih morij. Kozjanski rodoliti so nastali v okolju z visoko energijo, v obalnih delih terciarnega morja.

Mikroskopska analiza je pokazala, da rodoliti vsebujejo zrna kremenca, magmatskih kamnin, rožencev, zrna tufov, različne bioklaste ter spariten in mikrospariten cement. Izotopska sestava kisika in ogljika v algem karbonatu je odvisna od izotopske sestave vode, temperature, mineralne sestave ter presnove alg. Zato je izotopska analiza pomembna za določitev temperaturnih in klimatskih pogojev v različnih morskih okoljih ter za preučevanje biomineralizacije. Iz rezultatov analize sklepamo na temperaturo nastanka in življenjski prostor alg.

Abstract: Rhodolith is a rock consisting of many individual concentrically shaped nodules-rhodoids. Rhodoids are formed by skeletal corallinacean red algae, represented mostly by genera *Lithothamnium*, *Lithophyllum*, *Archeolithothamnium* and *Mesophyllum*. Algae grow equally around various nuclei, such as rock or shell fragments. The force of waves rolls growing rhodoids around on the shallow sea bottom and rounds them. They grow very slowly in various depths of warm and cold parts of oceans. The rhodoliths of the Kozjansko area were formed in nearshore areas of the shallow Tertiary sea in high energy environment.

Microscopic analysis revealed the inner structure of rhodoliths. They consist of algal carbonate, quartz grains, particles of igneous rocks, cherts, tuffs, shell fragments and sparite or microsparite cement. Isotopic composition of oxygen and carbon in algal carbonate depends on isotopic composition of water, temperature, mineralogy of rhodoliths and algae metabolism. Therefore the isotopic analysis of oxygen and carbon isotopes is important for determination of temperature and climatic conditions in different marine environments and for biomineralisation studies. Temperature of formation and algae lifespan can be concluded from results of isotopic analysis.

Ključne besede: rodolit, badenij, Kozjansko, izotopske raziskave, mikroskopska analiza, rentgenska difrakcija.

Key-words: rhodolith, Badenian, Kozjansko, isotopic investigations, microscopic analysis, X-ray diffractometry.

UVOD

Rdeče alge so avtotrofni organizmi, prilagojeni na modri del svetlobnega spektra. Pigmenti bolje absorbirajo svetlobo v temnejših predelih, zato potrebujejo rdeče alge za fotosintezo manj svetlobe. Prenesejo tudi velik razpon v slanosti, od 1-87 ‰. Družine solenoporacej in koralinacej imajo celično steno mineralizirano z aragonitom in kalcitom. Ker se spremeni mineralna sestava skeleta po razgradnji organizma spremeni, so bolj pogosto ohranjeni kalcitni skeleti. Najpogostejše so koralinacejske alge z gomoljastimi, skorjastimi in grmičastimi skeleti.

Rodoidi, ki jih gradijo rdeče alge, so iz kalcitnih kamric spodnje plasti (hipotalija) ter zgornje plasti (peritalija), kjer se ohranijo tudi kamrice spolnih celic (konceptakli). Jedra rodoidov so ponavadi prodniki, lupine mehkužcev ali foraminifere. Večje rodoide pa sestavljajo tudi manjši rodoidi, školjke, polži, briozoji, foraminifere in anorganski delci. Velikost rodoidov znaša okrog 5 do 15 cm.

Pri raziskavi rodoidov so bile uporabljene mikroskopska in izotopska analiza ter rentgenska difrakcija. Mikroskopska analiza je dala dobre podatke o strukturi in fosilni sestavi rodoidov, medtem ko rentgenska difrakcija ni dala presenetljivih rezultatov. Izotopska analiza stabilnih kisikovih in ogljikovih izotopov v karbonatu pa je omogočila le kvalitativno interpretacijo.

Kozjanski rodolit

Rodoidi na Kozjanskem so nastali v badeniju, ko je bila za rast ugodna

temperatura, na razpolago je bilo dovolj karbonatov in tudi energija okolja je bila zadostna. Kozjanski rodolit (ANIČIĆ IN OGORELEC, 1994) predstavlja 1,5 do 2,5 m debelo bazalno plast, ki leži diskordantno na egerijskih peščenjakih, ponekod tudi transgresijsko na zgornjetriasnih apnencih in dolomitih. Nad rodolitno plastjo so se v debelini več deset metrov odložili laporji, peščeni laporji ter lapornato karbonatno blato s foraminiferami. Rodolitna plast bočno prehaja v litotamnijski biokalkarenit in biokalkkrudit s kremenovimi prodniki.

Posamezni rodoidi so okroglasti, redko elipsoidni. Nekatere rodoide gradijo samo koralinacejske alge, pri drugih pa te alge obraščajo neko jedro. Prevladujejo alge rodu *Lithothamnium*, redko rodu *Melobesia* in *Archeolithothamnium*. Glede na debelino rodoidov predvidevajo, da je bil čas njihove rasti okrog 500 let.

IZOTOPSKA ANALIZA

KARBONATA RODOLITOV

Pri izotopski sestavi karbonatov ugotavljamo izotopsko sestavo stabilnih izotopov ogljika in kisika v karbonatu. Pomembno je razmerje med težkim in lahkim izotopom. Razlikujeta se namreč v številu nevtronov oziroma v masi. Razlike v masi povzročijo razlike v kemijskih in fizikalnih lastnostih izotopov. Težji izotopi so manj reaktivni, imajo večjo gostoto in viskoznost ter visoko tališče in vrelišče.

Ogljik

Količina ogljika v zemeljski masi je nekaj stotink odstotka. V biosferi je v reducirani

obliki, v skorji in hidrosferi ter atmosferi pa je v oksidni obliki. V naravi najdemo dva stabilna izotopa: ^{12}C je 98,89 % in ^{13}C je 1,11%. Razmerje med njima je $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,01123$.

Izotopska sestava $\delta^{13}\text{C}$ se v naravi spreminja za več kot 100 ‰.

Kisik

Je najbolj razširjen v Zemljini skorji in nastopa v plinastih, tekočih in trdnih spojinah. V naravi so: ^{16}O je 99,763 %, ^{17}O je 0,0375 % in ^{18}O je 0,1995 %. Razmerje med ^{18}O in ^{16}O znaša 0,002. Razmerje med izotopoma se spreminja do 10 ‰. Razpon variacij je posledica ravnotežnih in kinetičnih frakcionacijskih efektov.

Frakcionacije lahkih stabilnih izotopov

Frakcionacija poteka z naslednjimi efekti:

- termodinamski (ravnotežni) efekt (povzroča izmenjavo izotopov posameznega elementa med spojinami, fazami ali molekulami brez kemičnih sprememb; s pomočjo tega efekta določimo mehanizem reakcije ali temperaturo ravnotežja);
- kinetični efekt (na hitrost kemijske reakcije vplivajo različne mase izotopov);
- difuzijski efekt (difuzijski koeficient je obratno sorazmeren masi izotopa. Efekt je odvisen od aktivacijske energije in temperature);
- kristalizacijski efekt (odvisen je od narave kemijske vezi; vpliv atomske mase in strukture je zanemarljiv; ioni z velikim ionskim potencialom imajo visoke nihajne frekvence in težijo k vgrajevanju težjih izotopov);

- evaporacijsko-kondenzacijski efekt (odvisen je od različne hitrosti prehoda molekul z različno maso oziroma kombinacijo izotopov).

UPORABNOST IZOTOPSKIH

ANALIZ KARBONATOV

Variabilnost izotopske sestave ogljika in kisika v karbonatih povzročajo izotopska sestava vode, mineralna sestava, temperatura ter presnovna dejavnost organizmov.

Vpliv izotopske sestave pri interakciji z okoljem

Sladkovodni karbonati so obogateni z lažjim ogljikovim izotopom, ker poleg HCO_3^- ionov vgrajujejo še zračni CO_2 in ogljikovo kislino, nastalo pri aerobnem razkroju organskih spojin. Vrednost $\delta^{13}\text{C}$ niha od -4 ‰ do -12 ‰, pri visokotemperaturnih karbonatih pa od -3 ‰ do -7 ‰ (WALLICK, 1975). Karbonatne kamnine, nastale v brakičnem okolju, vsebujejo več lahkega kisikovega in ogljikovega izotopa in imajo večjo variabilnost $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{18}\text{O}$. $\delta^{18}\text{O}$ niha od +24 ‰ do +27 ‰. Morski karbonati imajo najvišje vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$.

Vpliv mineralne sestave

Na izotopsko sestavo kamnine vplivajo predvsem diagenetski procesi dolomitizacije, dedolomitizacije ter freatična in vadozna cementacija.

Značilne vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ karbonatov (PEZDIČ, 1999) znašajo za apnenec od +22 ‰ do +30 ‰ in za dolomit od +27 ‰ do +34 ‰.

Na izotopsko sestavo vpliva tudi mineralna zgradba skeletov organizmov. Izotopska frakcionacija med skeletnimi minerali (aragonit, visoko in nizkomagnezijev kalcit) in morsko vodo je pri enakih pogojih vedno nekoliko različna. Zamenjava Ca^{2+} z Mg^{2+} obogati karbonat z ^{18}O . Vsak molski odstotek MgCO_3 povzroči zvišanje $\delta^{18}\text{O}$ za 0,06 ‰.

Vpliv temperature

Odvisnost izotopske sestave kisika v kalcitu, ki se izloča v izotopskem razmerju iz vodnih raztopin, od temperature je podana z enačbo (EPSTEIN *ET AL.*, 1953; dopolnila FRITZ IN FONTES, 1980).

$$T[^\circ\text{C}] = 16,4 - 4,2 \cdot (\delta^{18}\text{O}_K - \delta^{18}\text{O}_V) + 0,13 \cdot (\delta^{18}\text{O}_K - \delta^{18}\text{O}_V)^2$$

$\delta^{18}\text{O}_K$ relativna izotopska sestava karbonata
 $\delta^{18}\text{O}_V$ relativna izotopska sestava vode
 $T[^\circ\text{C}]$ temperatura precipitacije karbonatov
 v $^\circ\text{C}$

Če poznamo $\delta^{18}\text{O}$ za karbonat in vodo, lahko izračunamo temperaturo nastanka kalcita v kateremkoli sistemu kalcit-vodna raztopina. Izotopsko sestavo kisika v morski vodi relativno dobro poznamo. Ta ima od paleozoika naprej približno konstantno izotopsko sestavo $0,00 \text{ ‰} \pm 1 \text{ ‰}$ (HOEFS, 1973; DOLENEC, 1987), zato lahko izračunamo temperaturo nastanka kalcita, ki tvori skelete moluskov in večine foraminifer. Za tovrstne izračune so pomembni samo organizmi, ki izločajo skelete v izotopskem ravnotežju z morsko vodo.

Vpliv presnovne dejavnosti

Iglokožci, morske zvezde in krinoidi, alge ter nekatere foraminifere zaradi presnovne dejavnosti povzročajo dodatno frakcionacijo ogljikovih in kisikovih izotopov. Njihovi skeleti zato niso uporabni za temperaturne analize, ki so samo približne, so pa lahko indikator okolja.

Rdeče alge izločajo kalcit, ki je zaradi presnove obogaten z izotopom ^{18}O (WEFER IN BERGER, 1981). Dejstvo, da v nekaterih rodolitihi doseže razpon $\delta^{18}\text{O}$ celo 3,63 ‰, $\delta^{13}\text{C}$ pa 4,78 ‰, kaže na velik vpliv presnove, ki lahko povsem zabriše prvotni temperaturni signal kot tudi vpliv mineralne sestave (DOLENEC *ET AL.*, 1994).

Enačba, kjer lahko temperaturno analiziramo sistem kalcit-voda z upoštevanjem presnove organizmov (O'NEIL *ET AL.*, 1969)

$$1000 \ln \alpha = 2,78 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2,89 = \delta^{18}\text{O}_K - \delta^{18}\text{O}_V$$

T temperatura v K
 a faktor izotopske frakcionacije (vpliv presnove)

VZORČENJE IN ANALIZIRANJE

Pri vzorčevanju kamnin je potrebno določiti temperaturo, pretok, molsko ali volumsko razmerje med vodo in plinom in narediti kemično ter rentgensko analizo, s katerima potrdimo elementarno in mineralno sestavo vzorca.

Potek vzorčenja

Na kamnini označimo mesto odvzema vzorca in nato s svedrom odvezamemo vsaj 1 cm³ prašnega vzorca. Raziskovane prvine uprašenih vzorcev je potrebno prevesti v plinsko obliko. Masni spektrometer je namreč prirejen za določene plinske spojine, a zaradi občutljivosti in selektivnosti instrumenta morajo biti te spojine kemično obstojne ter enostavne glede na elementarno sestavo in kombinacijo izotopov.

Določanje izotopske sestave

Metoda za določevanje izotopske sestave karbonatov (LESKOVŠEK IN PEZDIČ; 1969; po McCREA, 1950; v PEZDIČ, 1999) temelji na analiziranju plina CO₂, ki se izloča pri reakciji:



Pomembna je konstantna temperatura (T=55 °C), določen čas, da reakcija poteče (t=2 uri) ter obvezna popolna izolacija vode od CO₂ oz. takojšnje merjenje z masnim spektrometrom, kajti voda, primesi sulfidov in organskih snovi vplivajo na rezultate. Pri masni spektrometriji ioniziramo CO₂ z elektroni energije 70 eV in usmerimo katione v magnetno polje, v katerem pride do različnih uklonov zaradi razlik v njihovi masi. Iz velikosti uklonskih signalov dobimo absolutne vrednosti posameznih merjenih komponent, ali pa relativne vrednosti pri relativnih meritvah (proti standardu).

Rezultate podamo na dva načina:

- kot absolutno razmerje težjega proti lažjemu izotopu:
 $R_c = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$; $R_o = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$
 (natančnost je ±0,5 %);
- kot relativno izotopsko sestavo (zaporedoma merimo vzorec in standard):
 $\delta x = [(R_{\text{vz.}} - R_{\text{stand.}}) / R_{\text{stand.}}] \cdot 1000$ (‰),
 $x = {}^{13}\text{C}, {}^{18}\text{O}$ (natančnost je ±0,1 ‰).

Mednarodni standardi

Mednarodni standardi so bili uvedeni zaradi enotne in lažje primerjave izotopskih meritev. Pri meritvah sta bila uporabljena dva standarda:

- VSMOW (Mean Ocean Water): za določanje δD in δ¹⁸O v vodi, oksidih in ogljikovodikih;
- VPDB (Pee Dee Belemnite American): za določanje δ¹³C in δ¹⁸O v karbonatih in organskih snoveh.

Vrednost relativne izotopske sestave standardov je po definiciji enaka 0,00 ‰. Standard za vodo je točno določena morska voda, celoten rezervoar pa se spreminja le ± 0,5 ‰ zaradi izhlapevanja v zaprtih predelih z aridno klimo, dotokov sladke vode s kopnega in taljenja ledenikov. Za karbonate uporabljamo standarda VSMOW za določanje δ¹⁸O in VPDB za določanje δ¹³C in δ¹⁸O.

Vrednosti $\delta^{18}\text{O}$, določene samo z VPDB, lahko po formuli preračunamo v vrednosti po standardu VSMOW, ki je pogosteje v rabi (HOEFS, 1997; po COPLIN-u, 1983):

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{VSMOW})} = 1,03091 \cdot \delta^{18}\text{O}_{(\text{VPDB})} + 30,91$$

in obratno

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{VPDB})} = 0,97002 \cdot \delta^{18}\text{O}_{(\text{VSMOW})} - 29,98$$

REZULTATI RAZISKAV

Raziskana sta bila dva večja rodoida z območja Kozjanskega. Prvi je poimenovan rodoid Kozjansko (iz ožjega območja Kozjanskega), drugi pa rodoid Grobelno (iz okolice kraja Grobelno).

Mikroskopska analiza

Rodoid Kozjansko

Makroskopsko so vidne posamezne nodule velikosti od 1,5 cm do 4 cm, odlomki skeletov različnih moluskov ter polja kalcita in kremenca. Struktura jasno kaže na istočasno nastajanje rodoidov in kasnejšo hkratno sedimentacijo.

Pod mikroskopom opazimo polja litotamnij, ki pokrivajo vsaj 60 % površine zbruska; do 5 % je zrn kremenca (prevladujejo mono-

kristalna zrna); biokomponenta (korale, školjke, polžki, foraminifere in mahovnjaki) zavzema do 10 %; preostalih 25 % pripada sparitnemu cementu, ki se pojavlja v obliki obrobnega A-cementa in mozaičnega B-cementa.

Rodoid Grobelno

Makroskopsko so v sredini rodoida vidne nodule premera do 1,5 cm, ki so proti zunanemu delu obdane s skorjastimi oblikami. Vmes je veliko detritičnega materiala (zrn peska in zelenega tufa). Tako ločimo vsaj dve generaciji rodoidov.

Ta vzorec je pod mikroskopom dosti bolj raznolik. Alge predstavljajo največ do 50 % površine; 25 % je klastičnih delcev (poli in monokristalen kremen, zrna metamorfih in magmatskih kamnin, kalcedon, roženec ter zrna preperelega ortoklaza, ki jih je malo); 10 % pripada mikrosparitnemu in 15 % sparitnemu cementu. Drugih fosilnih ostankov organizmov ni.

RTG- analiza

Ta analiza ni dala presenetljivih rezultatov. Po pričakovanjih sta glavna minerala v obeh vzorcih kalcit in kremen. Kvantitativna analiza ni bila opravljena, ker bi zanjo potrebovali umeritveno krivuljo.

Izotopska analiza

Tabela 1. Rezultati izotopske analize rodoida Kozjansko.

Table 1. Results of the Kozjansko rhodoid isotopic analysis.

Oznaka vzorca Sample	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW) [‰]
K-1	-1,95	-4,77	25,99
K-2	-1,51	-4,62	26,14
K-4	-1,10	-4,10	26,69
K-5	-1,35	-4,38	26,40
K-6	-1,13	-4,19	26,59

Vrednost $\delta^{13}\text{C}$ niha od $-1,95$ ‰ do $-1,10$ ‰ (razpon $0,85$ ‰).

Value of $\delta^{13}\text{C}$ varies from $-1,95$ ‰ to $-1,10$ ‰ (range $0,85$ ‰).

Vrednost $\delta^{18}\text{O}$ niha od $+25,99$ ‰ do $+26,69$ ‰ (razpon $0,7$ ‰).

Value of $\delta^{18}\text{O}$ varies from $+25,99$ ‰ to $+26,69$ ‰ (range $0,7$ ‰).

Tabela 2. Rezultati izotopske analize rodoida Grobelno.

Table 2. Results of the Grobelno rhodoid isotopic analysis.

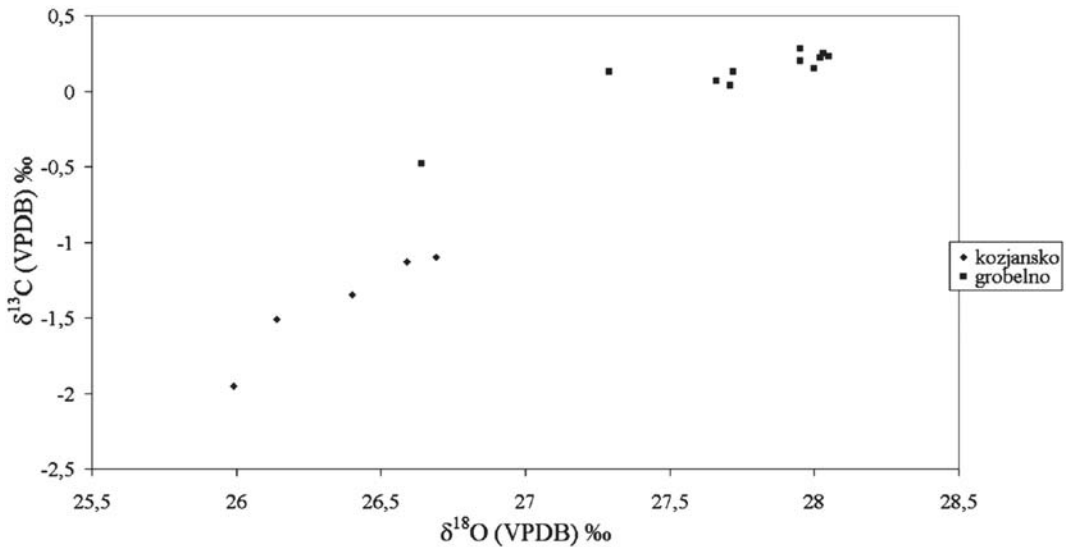
Oznaka vzorca Sample	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW) [‰]
S-1	0,07	-3,15	27,66
S-2	0,15	-2,82	28,00
S-3	0,20	-2,87	27,95
S-4	0,23	-2,77	28,05
S-5	0,13	-3,52	27,29
S-6	0,04	-3,10	27,71
S-7	0,13	-3,10	27,72
S-8	0,25	-2,80	28,03
S-9	0,22	-2,81	28,02
S-10	-0,48	-4,14	26,64
S-12	0,28	-2,87	27,95

Vrednost $\delta^{13}\text{C}$ niha od $-0,48$ ‰ do $+0,28$ ‰ (razpon $0,76$ ‰).

Value of $\delta^{13}\text{C}$ varies from $-0,48$ ‰ to $+0,28$ ‰ (range $0,76$ ‰).

Vrednost $\delta^{18}\text{O}$ niha od $+26,64$ ‰ do $+28,05$ ‰ (razpon $1,41$ ‰).

Value of $\delta^{18}\text{O}$ varies from $+26,64$ ‰ to $+28,05$ ‰ (range $1,41$ ‰).



Slika 1. Izotopska sestava kisika in ogljika v badenijskih rodoidih.

Figure 1. Oxygen and carbon isotopes in Badenian rhodoids.

Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{18}\text{O}$ v rodoidu Kozjansko so znatno nižje, kar pomeni, da ta rodoid vsebuje več lažjega izotopa ogljika kot tudi kisika v primerjavi z rodoidom Grobelno. Vzroki so lahko naslednji:

- sprememba mikrookolja (lokalni dotoki sladke vode),
- višje temperature (plitvejše okolje),
- več organske komponente (pri anaerobnem razkrajanju mehkih delov organizmov nastaja tudi CO_2 , ki je v primerjavi z atmosferskim CO_2 obogaten z lažjim ^{12}C).

Na podlagi mikroskopske (bioklasti in sparitni cement) in izotopske analize lahko domnevamo, da je obogatenost z lažjimi izotopi posledica vsebnosti več organske komponente kot tudi plitvejšega morja.

ZAKLJUČEK

Okolje nastanka in sedimentacije

Nastanek rodolitov je vezan na badenijsko regionalno transgresijo, ki je zajela Kozjansko in širše ozemlje vzhodne Slovenije (BUSER, 1979; ANIČIĆ IN JURIŠA, 1985). Na njihov nastanek so vplivali paleorelief, energija valov in tokov ter kamnine, ki so tedaj izdajale v vzhodnem delu Laške polisinklinale in Litijske antiklinale, katerima pripada Kozjansko.

Znotraj badenijskega litotamnijskega kompleksa ločimo vsaj dve različni faciji. V predelih, kjer je morje preplavilo triasne apnenec in dolomite ter oligocenske klastite, se je odložilo do nekaj 100 metrov karbonatnega sedimenta, iz katerega se je litificiral litotamnijski apnenec. Kjer je bila energija

valovanja in tokov velika, sta lokalno nastajala bazalni rodolitni konglomerat in biokalcirudit. To so bili plitvi kanali med peščenimi sipinami in litotamnjskimi grebeni ter plitva obrežja. Tu so nastajali rodoidi z 90-100 % karbonatno sestavo (taki primeri so najpogostejši v celotnem panonskem in mediteranskem prostoru). Druga vrsta rodoidov ima v jedru prodnike starejših kamnin (sklepajo, da gre za paleozojske kremenove in filitne prodnike, triasne karbonatne prodnike ter ladinjske in oligocenske prodnike tufov), ki se nahajajo v podlagi badenijske skladovnice. Te klastite in triasne karbonate najdemo danes odkrite na severu na Konjiški gori, Boču, na obrobju Pletovarske antiklinale, na jugu pa na Bohorju in pri Sevnici.

Primerjava z recentnimi rodoidi iz srednjega Jadrana

Izotopsko sestavo ogljika in kisika v recentnih rdečih algah iz Murterskega morja in Kornatskega otočja so preučevali DOLENEC *ET AL.* (1994).

S kemično analizo in rtg-difrakcijo so ugotovili, da so rodoidi in skorjaste prevleke iz visoko magnezijevega kalcita, ki vsebuje 8-11 molskih % $MgCO_3$, v sledovih pa so našli tudi aragonit.

Največje vrednosti δ so značilne za notranje dele rodoidov in za alge tvorbe iz globjega, odprtega dela Jadrana in Murterskega morja, zunanji deli pa so večinoma obogateni z lahkimi izotopi. $\delta^{18}O$ niha od +18,33 ‰ do +32,93 ‰ (razpon 14,6 ‰), $\delta^{13}C$ pa od -4,19 ‰ do +2,26 ‰ (razpon 6,45 ‰). Vrednosti δ fosilnih rodoidov so dosti manjše in manj variabilne. Vzrok je lahko v višji paleotemperaturi, mineralni sestavi (če so

zgrajeni iz nizko magnezijevega kalcita), pa tudi v paleookolju (prezračenost morja, velikost in globina morja).

Možen in povsem verjeten vzrok je lahko tudi bistveno spremenjena izotopska sestava prvin v fosilnih vzorcih, ki bi jo lahko povzročili postsedimentacijski procesi, pri katerih pa imajo glavno vlogo raztopine s prevladujočo količino meteorske vode (lažji izotopi).

Z natančnejšimi analizami in primerjavami bi se mogoče lahko približali pravim odgovorom, vendar je parametrov, potrebnih hkratnega upoštevanja, preveč. Kljub vsemu znanju verjetno popolna rekonstrukcija pač ni mogoča.

SUMMARY

Isotopic researches of rhodoliths from wider area of Kozjansko

The Kozjansko rhodolith is a 1.5 to 2.5 m thick basal layer that overlies the Egerian sandstones or Upper Triassic limestones and dolomites discordantly. Several ten metres thick layers of marlstones, sandy marlstones and foraminiferal marly limestones overlie the basal layer. Rhodoids are spherical, rarely ellipsoidal having 5 to 15 cm in diameter. They are formed by corallinacean algae solely or by them overgrowing various nuclei, such as pebbles, bryozoans, shell fragments and foraminifers. Algae of genera *Lithothamnium* and rarely *Melobesia* and *Archeolithothamnium* prevail. According to thickness of rhodoids, the time of their growth is presumed to be about 500 years.

Variability in isotopic composition of carbon and oxygen in carbonates is caused by **isotopic composition of water** (presence of atmospheric CO_2 and H_2CO_3 that originates in aerobic decomposition of organic compounds, in fresh-water carbonates is reflected in enrichment of ^{12}C in carbonates. Brackish water carbonates contain more ^{18}O and ^{13}C . Sea carbonates have the highest concentration of ^{18}O and ^{13}C), **mineral composition** (diagenetic processes of dolomitisation, dedolomitisation and phreatic and vadose cementation have great effect. Substitution of Mg^{2+} for Ca^{2+} increases concentration of ^{18}O in carbonates. Mineral structure of skeletons of organisms also affects the isotopic composition. Isotopic fractionation between aragonite, high and low magnesium calcite and sea water is always slightly different, although at equal conditions), **temperature** (isotopic composition of oxygen in calcite, that precipitates from water solutions in isotopic relation, depends on temperature. If $\delta^{18}\text{O}$ of water and carbonate are known, temperature of calcite formation in every single system calcite-water solution can be calculated by the equation (EPSTEIN ET AL., 1953; supplemented by FRITZ AND FONTES, 1980). Only organisms with skeletons secreted in isotopic equilibrium with sea water are suitable for such calculations) and **metabolic activity of organisms** (because of their metabolic activity, echinoderms, some foraminifers and algae cause additional fractionation of carbon and oxygen isotopes. Thus their skeletons are not suitable for (approximate) temperature analyses, but are good indicators of environment. Algal calcite contains higher concentrations of ^{18}O because of their metabolism (WEFER AND BERGER, 1981). Values of $\delta^{18}\text{O}$ can reach up to 3.63 ‰ and $\delta^{13}\text{C}$ up to 4.78 ‰, which indicates a great influ-

ence of metabolism. It can also blur the original temperature signal and can influence mineral composition (DOLENEC ET AL., 1994).

Two international standards were used in isotopic measurements. VSMOW (for δD and $\delta^{18}\text{O}$ in water, oxides and hydrocarbons) and VPDB (for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in carbonates and organic matters).

Microscopic analysis of the rhodoid *Kozjansko* gave following results:

Algal nodules range from 1.5 cm to 4 cm. Skeleton fragments of different mollusks and fields of calcite and quartz are visible macroscopically. Structure clearly indicates simultaneous formation of rhodoids and subsequent sedimentation. Lithothamnian algae occupy 60 % of the sample; there are up to 5 % of monocristaline quartz; up to 10 % of biocomponents (corals, mollusks, foraminifers and bryozoans); up to 25 % of sparite cement (rim A-cement and mosaic B-cement).

Microscopic analysis of the rhodoid *Grobelno* gave following results:

Nodules of 1.5 cm in diameter are in center of the rhodoid. Towards periphery of the rhodoid, these smaller nodules are encrusted with larger algal crusts. Detrital material (sand and tuff grains) can be found between. So at least two generations of rhodoids can be determined. Up to 50 % of the sample occupy lithothamnian algae; there are up to 25 % of clastic grains (polycristaline and monocristaline quartz, grains of metamorphic and igneous rocks, chalcedony, chert and rare grains of weathered ortoclase); 10 % of microsparite and 15 % of sparite cement.

X-ray analysis gave no special results. Two predominant minerals in both samples are calcite and quartz, as expected. Quantitative analysis required more data than available, so it was not carried out.

Results (Tables 1 and 2 and Figure 1) and interpretation of the isotopic analysis: $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in rhodoid *Kozjansko* are considerably lower (it contains more ^{16}O and ^{12}C than rhodoid *Grobelno*). Possible causes are microenvironmental changes (local inflow of fresh water), higher temperatures (shallower sea), greater quantity of organic matter (CO_2 , formed with anaerobic decomposition of organisms, is enriched with ^{12}C in comparison with atmospheric CO_2). Enrichment with ^{16}O and ^{12}C is presumed to be, on basis of microscopic and isotopic analysis, the consequence of shallower sea and greater quantity of organic matter.

Formation of the rhodoids was influenced by paleorelief, energy of waves and currents and rocks that were exposed at that time in eastern part of Laško polisyncline and Litija anticline (Kozjansko area). Several hundred metres of carbonate sediments were deposited, and lithified into lithothamnian limestone, in areas where Triassic limestones and dolomites and Oligocene clastic rocks were exposed. Where the energy of waves and currents was high enough, basal rhodolithic conglomerates and biocalcrudites were deposited. Rhodoid nuclei are Palaeozoic quartz and phyllite pebbles, Triassic carbonate pebbles and pebbles of Ladinian and Oligocene tuffs.

Comparison of isotopic composition of carbonates deposited by Badenian red algae with isotopic composition of carbon and oxygen in carbonates deposited by recent red algae in the middle Adriatic (studied by DOLENEC ET AL. in 1994). Chemical analysis and X-ray diffractometry showed that recent rhodoids are composed of high magnesium calcite containing 8-11 mol % MgCO_3 and aragonite in traces. The highest $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values are characteristic of inner parts of the rhodoids and of deep-sea algal forms. Outer parts of the rhodoids are mainly enriched with light isotopes. $\delta^{18}\text{O}$ ranges from +18.33 ‰ to +32.93 ‰ (varies for 14.6 ‰) and $\delta^{13}\text{C}$ from -4.19 ‰ to +2.26 ‰ (varies for 6.45 ‰). $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of fossil rhodoids are lower and less variable. Probable cause is higher paleotemperature, different mineral composition (if rhodoids are composed of low magnesium calcite) and different paleoenvironment (size, depth and openness of the sea). Changed isotopic composition of oxygen and carbon in fossil rhodoids, caused by post-sedimentary processes (solutions with higher concentrations of atmospheric water and light isotopes), are also a very possible cause.

More accurate analyses and comparisons could bring us closer to correct answers, but there are too many parameters that need to be considered simultaneously. Total reconstruction, despite all knowledge, is probably not possible.

Zahvala

Hvala tehničnim sodelavcem
Naravoslovnotehniške fakultete.

REFERENCES

- ANIČIĆ, B. & JURIŠA, M. (1985): Tolmač za list Rogatec. Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Zvezni geološki zavod, 77 p., Beograd.
- ANIČIĆ, B. & OGORELEC, B. (1994): Badenijski rodolit na Kozjanskem. *Geologija* 37/38, pp. 225-249, Ljubljana.
- BUSER, S. (1979): Tolmač za list Celje. Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Zvezni geološki zavod, 72 p., Beograd.
- DOLENEC, T. (1987): Uporaba izotopskih analiz v študiju karnijske školjčne favne na Lesnem Brdu. *Geologija* 30, pp. 219-230, Ljubljana.
- DOLENEC, T., HERLEC, U. & PEZDIČ, J. (1994): Izotopska sestava kisika in ogljika v rdečih algah iz srednjega Jadrana. *Rudarsko-metalurški zbornik* 41; pp. 193-202, Ljubljana.
- EPSTEIN, S. & MAYEDA, T. K. (1953): Variations of O^{18} contents of water from natural sources. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 4, pp. 213-224.
- FRITZ, P. & FONTES, J. Ch. (1980): *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 1, Elsevier Pub., 545 p.
- HOEFS, J. (1997): *Stable Isotope Geochemistry*. 4th completely revised edition. Springer Verlag, 201 p.
- O'NEIL, J. R., CLAYTON, R. N., MAYEDA, T. K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, pp. 5547-5558.
- PAVŠIČ, J. & ANIČIĆ, B.: *Rdeče alge- graditelji sedimentov*. Zapiski (last J. Pavšiča).
- PEZDIČ, J. (1999): *Izotopi in geokemijski procesi*. Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, pp. 3-44 in 74-111.
- STANLEY, S. M. & HARDIE, L. A. (1998): Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry. *Palaeo* 144, pp. 3-19.
- WALLICK, E. I. (1975): Isotopic and chemical considerations in radiocarbon dating of groundwater. In: *Interpretation of environmental isotope and hydrochemical data in groundwater hydrology*. IAEA, pp. 195-212.
- WEFER, G. & BERGER, W. H. (1981): Stable isotope composition of benthic calcareous algae from Bermuda. *Jour. Sed. Pet.* 51, pp. 459-465.