



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Praca doktorska

Monika Klisch

Kompleksowe badania izotopowe laminowanych osadów jeziora Gościąż

Promotor: **Prof. dr hab. inż. Kazimierz Różański**

Kraków, 2009

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadoma odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałam osobiście i samodzielnie i że nie korzystałam ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy

Składał serdeczne podziękowania
mojemu opiekunowi i promotorowi pracy,

Prof. dr hab. inż. Kazimierzowi Różańskiemu,

który wprowadził mnie w dziedzinę
paleoklimatologicznych badań izotopowych,
rozwijał i kształtował moją naukową drogę.

Dziękuję za czas poświęcony na dyskusję
i krytykę oraz za okazaną cierpliwość,
wrozumiałość i stworzenie przyjaznej
atmosfery pracy.

Dziękuję wszystkim pracownikom
i doktorantom Zakładu Fizyki Środowiska
za różnorodną pomoc.

Szczególne podziękowania kieruję w stronę:

Dr inż. Przemysławowi Wachniewa,
za merytoryczne wsparcie i nieoceniony
wkład w tworzenie modelu matematycznego,

Mgr Haliny Mróz, Ewy Janas,
Dr inż. Zbigniewa Gorczycey,
za wprowadzenie w świat
badań laboratoryjnych
i wykonane analizy izotopowe.

Dziękuję Profesorowi Tomowi Edwardsowi
za przyjęcie mnie na szkolenie, na którym
dzielił się swoją wiedzą i doświadczeniem.

Dziękuję Dr hab. inż. Barbarze Małeckiej
za udzieloną pomoc w opracowaniu
chemicznych aspektów pracy i wykonane
pomiarów termo-grawimetrycznych.

*Pracę dedykuję
mężowi, synowi,
rodzicom
oraz przyjaciołom,
którzy z uśmiechem na twarzy
trwają przy mnie każdego dnia.*

1. WPROWADZENIE	2
1.1. Cele pracy	2
2. OSADY JEZIORNE JAKO NATURALNE ARCHIWA ZMIAN KLIMATYCZNYCH I ŚRODOWISKOWYCH NA KONTYNENTACH	3
2.1. Metody datowania osadów jeziornych	3
2.2. Frakcja nieorganiczna osadów jeziornych	5
2.2.1. Izotopy węgla we frakcji nieorganicznej osadów jeziornych	5
2.2.2. Izotopy tlenu we frakcji nieorganicznej osadów jeziornych	7
2.2.2.1. Skład izotopowy tlenu w kalcycie jako wskaźnik temperatury jeziora	8
2.2.2.2. Skład izotopowy tlenu w okrzemkach jako wskaźnik temperatury jeziora	8
2.3. Frakcja organiczna osadów jeziornych	10
2.3.1. Całkowita zawartość węgla organicznego	12
2.3.2. Skład izotopów trwałych węgla materii organicznej	12
2.3.3. Stosunek C/N	13
2.3.4. Skład izotopowy azotu materii organicznej	14
2.3.5. Skład izotopowy węgla i tlenu w celulozie	16
2.4. Inne metody rekonstrukcji zmian klimatycznych i środowiskowych oparte o analizy osadów jeziornych	17
3. OBIEKT BADAŃ	18
3.1. Charakterystyka jeziora Gościąż	18
3.1.1. Temperatura powietrza i wody w jeziorze	19
3.1.2. Hydrologia i skład izotopowy wody w jeziorze	19
3.1.3. Flora i fauna jeziora oraz roślinność w jego otoczeniu	20
3.1.4. Obieg węgla w jeziorze	20
3.2. Osady jeziora Gościąż	21
3.2.1. Próby osadów analizowane w pracy	21
3.2.2. Chronologia osadów	22
4. METODY ANALITYCZNE WYKORZYSTANE W PRACY	24
4.1. Analizy składu izotopowego tlenu i węgla we frakcji węglanowej	24
4.2. Analizy składu izotopowego węgla i azotu we frakcji organicznej	26
4.3. Analiza składu izotopowego tlenu w celulozie	27
4.4. Analiza składu izotopowego tlenu w okrzemkach	28
4.5. Wyznaczanie zawartości kalcytu i frakcji organicznej w próbkach osadów	28
4.6. Wyznaczanie zawartości metali w próbkach osadów	29

5. DYSKUSJA WYNIKÓW	30
5.1. Zmiany temperatury wody i bilansu hydrologicznego jeziora	30
5.1.1. Rekonstrukcja zmian składu izotopowego wody w jeziorze	31
5.1.2. Rekonstrukcje zmian temperatury wody w jeziorze w oparciu o termometry izotopowe	33
5.1.3. Wiarygodność termometrów izotopowych	36
5.2. Zmiany w obiegu węgla i azotu w jeziorze	37
5.2.1. Młodszy Dryas	39
5.2.2. Przejście MD/PB	40
5.2.3. Holocen	41
5.2.4. Zmiany efektywnego współczynnika frakcjonowania OM-TDIC	42
5.3. Zmiany warunków redoks i procesów wietrzenia na terenie zlewni jeziora	44
5.4. Przejście z Młodszeo Dryasu do Holocenu	49
5.4.1. Skład izotopowy frakcji węglanowej - porównanie z danymi archiwalnymi	50
5.4.2. Zmienność parametrów izotopowych i chemicznych w obrębie przejścia MD/PB	51
5.5. Skład izotopowy frakcji węglanowej i kalcytu w rdzeniu G7/02 – porównanie z danymi archiwalnymi	55
5.5.1. Porównanie zapisów izotopowych frakcji węglanowej rdzeni G7/02 i G2/87	57
5.5.2. Syntetyczne zapisy $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ kalcytu oraz $\delta^{18}\text{O}$ wody obejmujące cały okres sedimentacji w jeziorze	58
6. MODELOWANIE PROCESÓW ZACHODZĄCYCH W JEZIORZE GOŚCIAŻ	61
6.1. Modelowanie zmian bilansu hydrologicznego jeziora	61
6.2. Modelowanie zmian obiegu węgla w jeziorze	67
6.2.1. Struktura i matematyczne podstawy modelu	68
6.2.2. Opis parametrów i kalibracja modelu	69
6.2.3. Badanie czułości modelu na zmiany parametrów wejściowych	71
6.2.4. Modelowanie zmian składu izotopowego kalcytu w przeszłości	73
7. PODSUMOWANIE	76
8. LITERATURA	78
9. DODATKI	
Dodatek A. Przygotowanie prób osadów do analizy składu izotopowego kalcytu	86
Dodatek B. Zależności opisujące względne zmiany temperatury epilimnionu jeziora	91
Dodatek C. Równania modelu obiegu węgla w jeziorze	93
Dodatek D. Dane liczbowe	97

1. WPROWADZENIE

Klimat na Ziemi podlega ciągłym przemianom, które zachodzą z różną częstotliwością i siłą. Zarówno badanie przyczyn gwałtownych zmian klimatycznych i środowiskowych dotyczących naszą planetę, jak i śledzenie stopniowej ewolucji klimatu daje człowiekowi cenną wiedzę. Pomaga ona przewidzieć, jaka będzie odpowiedź systemu klimatycznego na wymuszenia, którym jest on poddawany jako wynik obecności człowieka na Ziemi. Obserwacje satelitarne i systematyczne pomiary parametrów klimatycznych prowadzone na powierzchni Ziemi są ważnym źródłem informacji o obecnej ewolucji klimatu w skali globalnej i regionalnej, ale nie dostarczają pełnego obrazu funkcjonowania systemu klimatycznego, a w szczególności nie pozwalają na wiarygodne prognozy jego ewolucji pod wpływem rosnących wymuszeń antropogenicznych.

Paleoklimatologia, czyli dziedzina wiedzy zajmująca się rekonstrukcją zmian klimatu Ziemi w przeszłości w różnych skalach czasu, stała się obecnie bardzo ważnym narzędziem pozwalającym na wgląd w zmiany klimatu w przeszłości. Lepsze poznanie mechanizmów sterujących procesami klimatycznymi na Ziemi w skali globalnej i regionalnej w przeszłości, w warunkach naturalnych, przy braku ingerencji człowieka w system klimatyczny, jest nieodzownym warunkiem wiarygodnego prognozowania przyszłych zmian klimatycznych w warunkach rosnącej antropopresji. Od współczesnej paleoklimatologii wymaga się nie tylko jakościowej oceny zmian klimatycznych w przeszłości (cieplej, chłodniej, bardziej lub mniej wilgotno) ale przede wszystkim ilościowej rekonstrukcji zmian podstawowych parametrów klimatycznych w przeszłości (temperatura powietrza, ilość opadów, itp.). Dane te stanowią nieoceniony materiał do testowania modeli klimatycznych, które wykorzystywane są do konstruowania scenariuszy ewolucji klimatu Ziemi w najbliższych dziesięcioleciach.

Paleoklimatologia wykorzystuje różnorodne archiwa klimatyczne, które powstawały na naszej planecie przez setki, tysiące czy nawet miliony lat. Są to osady oceaniczne, czasze lodowe Grenlandii i Antarktyki, przyrosty roczne drzew czy też różnego typu osady kontynentalne, które przechowują informację o zmianach klimatu w przeszłości w postaci różnorodnych wskaźników klimatycznych (skład mineralogiczny, pierwiastkowy i izotopowy osadów, skład banieczek powietrza zamkniętych w lodzie, pyłki roślin, itp.). Wskaźniki te są rozszyfrowywane i tłumaczone przez paleoklimatologów na parametry klimatyczne takie jak temperatura powietrza i wody, pH i zasolenie środowiska wodnego, pokrywa wegetacyjna, czy wilgotność powietrza. Zadanie to nie jest jednak proste. Po pierwsze, muszą oni skonstruować precyzyjne chronologie dla badanych archiwów pozwalające umiejscowić uzyskiwane informacje na osi czasu. Po drugie, muszą „przetłumaczyć” mierzone wskaźniki na użyteczne parametry klimatyczne bądź środowiskowe. Podczas gdy metody datowania pozwalające konstruować chronologie badanych archiwów klimatycznych są stosunkowo dobrze opanowane, interpretacja mierzonych wskaźników w kategoriach zmian klimatycznych i środowiskowych naraża niejednokrotnie poważne trudności wynikające głównie ze złożonego charakteru procesów rządzących zmianami tych wskaźników w danym środowisku.

Paleolimnologia – gałąź paleoklimatologii zajmująca się badaniem osadów wód stojących – dostarcza zapisów zmian klimatu na kontynentach na przestrzeni kilkunastu-kilkudziesięciu tysięcy lat (w zależności od wieku jeziora), często o wysokiej rozdzielczości, osiągającej w przypadku osadów laminowanych okres jednego roku bądź nawet sezonu. Obecnie paleolimnologia nastawiona jest na interdyscyplinarne analizy wielu parametrów jednocześnie, aby uzyskać pełniejszy obraz historii klimatu. Jednocześnie prowadzi się także

systematyczne obserwacje zachowania się wskaźników klimatycznych i środowiskowych w systemach współczesnych. Ma to na celu lepsze zrozumienie informacji niesionej przez mierzony parametr. Szczególne miejsce w rekonstrukcjach klimatycznych zajmują metody izotopowe, które przekładają zmiany składu izotopowego różnego typu wskaźników na cenne informacje klimatyczno-środowiskowe.

1.1. Cele pracy

Niniejsza praca jest poświęcona szczegółowym badaniom osadów jeziora Gościąż, położonego w centralnej Polsce w pobliżu Torunia, które zawiera ponad 18 metrów osadu, w większości z roczną laminacją, odkładającego się w jeziorze od ponad 13 tys. lat. Jezioro to jest bardzo ważnym obiektem dla rekonstrukcji zmian klimatycznych i środowiskowych w środkowej Europie w późnym Glacjale i Holocenie. Mimo iż osady jeziora Gościąż są badane od końca lat 80-tych XX wieku, wciąż kryją wiele tajemnic.

Sformułowano następujące szczegółowe cele niniejszej rozprawy doktorskiej:

1. Opracowanie zmodyfikowanej procedury przygotowania prób osadów jeziora Gościąż zawierających obok CaCO_3 również znaczne ilości MnCO_3 , umożliwiającej analizy składu izotopowego tlenu w kalcycie.
2. Dokonanie, po raz pierwszy w świecie, systematycznego porównania izotopowego termometru krzemowego z termometrem kalcytowym dla środowiska osadów jeziora Gościąż, w oparciu o analizy izotopowe kalcytu, celulozy i okrzemek w pięciu wybranych sekwencjach rdzenia G7/2002.
3. Prześledzenie zmian w obiegu azotu i węgla w jeziorze oraz prawdopodobnych zmian warunków tlenowych w kolumnie wody dla pięciu wybranych okresów począwszy od Młodszeo Driasu aż do późnego Holocenu.
4. Szczegółowe prześledzenie dynamiki zmian hydro-klimatycznych w otoczeniu w okresie gwałtownego ocieplenia na granicy Młodszeo Driasu i Holocenu na podstawie wysokorozdzielczych analiz izotopowych kalcytu i materii organicznej.
5. Weryfikacja analiz izotopowych kalcytu dla okresu 12 000 lat zgodnie z danymi archiwalnymi oraz zaadaptowanie ich do symulacji długoterminowych zmian systemu.
6. Stworzenie matematycznego modelu systemu w oparciu o dotychczasową wiedzę o jeziorze i uwzględniając uzyskane wyniki. Odtworzenie izotopowej historii systemu dla prawdopodobnych scenariuszy zmian klimatyczno-środowiskowych oraz oszacowanie wpływu zmian hydrologicznych na obieg węgla w systemie.

Prace eksperymentalne dyskutowane w niniejszej pracy prowadzone były w ramach realizacji grantu badawczego Nr 2P04E 002 26 zatytułowanego "Kompleksowe badania izotopowe osadów laminowanych jeziora Gościąż na drodze do uzyskania środkowoeuropejskiego zapisu temperatury bezwzględnej w późnym glacjale i Holocenie", realizowanego w latach 2004-2006. Szczegółową interpretację wyników i przygotowanie niniejszej rozprawy prowadzono w ramach prac statutowych Zespołu Fizyki Środowiska WFiS AGH.

2. OSADY JEZIORNE JAKO NATURALNE ARCHIWA ZMIAN KLIMATYCZNYCH I ŚRODOWISKOWYCH NA KONTYNENTACH

Osady jeziorne uważane są za jedne z najważniejszych naturalnych archiwów zmian klimatycznych i środowiskowych na kontynentach (*Last i Smol*, 2001; *Leng i Marshall*, 2004; *Leng i in.*, 2006). Osady z zachowaną laminacją roczną odgrywają szczególną rolę z uwagi na możliwość precyzyjnego konstruowania chronologii tych osadów z rozdzielczością dochodzącą do jednego roku (*Goslar*, 1998a).

Badania osadów jeziornych w celu poznania historii klimatu mają charakter interdyscyplinarny, angażując zarówno metody fizyko-chemiczne (skład chemiczny i izotopowy osadów, badania magnetyzmu szczątkowego, mineralogia, itp.) jak i biologiczne (analizy pyłków kwiatowych, makroszczątków flory i fauny). Obecnie metody izotopowe zaliczane są do najważniejszych narzędzi badawczych stosowanych w rekonstrukcjach zmian klimatycznych na kontynentach (*Rozanski i in.*, 1997) i głównie one zostały wykorzystane w niniejszej pracy. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono przegląd stosowanych obecnie metod rekonstrukcji parametrów klimatycznych w oparciu o skład izotopowy różnych frakcji osadów jeziornych jak również w oparciu o inne wskaźniki zmian klimatycznych.

2.1. Metody datowania osadów jeziornych

Informacje o zmianach klimatu w przeszłości dostarczane przez naturalne archiwa klimatyczne byłyby nieużyteczne, gdyby nie można było umiejscowić tych zmian na osi czasu. W ostatnich dziesięcioleciach rozwinięto szereg metod datowania, które wykorzystywane są z powodzeniem w paleoklimatologii (*Berger i Anderson*, 1994; *Blackwell*, 2001; *Lamoureux*, 2001). Metody te oparte są głównie na pomiarach zawartości izotopów promieniotwórczych, bądź też wykorzystują naturalne markery wieku (np. wybuchy wulkanów). Chronologia osadów jeziornych wyznaczana jest najczęściej przez datowanie materiału organicznego, w całości bądź wybranych jego frakcji (np. makroszczątki roślin lądowych) przy użyciu metody radiowęglowej. Dla datowania najmłodszych osadów wykorzystuje się zazwyczaj metodę bazującą na pomiarze zawartości promieniotwórczego ołowiu ^{210}Pb , bądź też izotopów cezu ^{134}Cs i ^{137}Cs (*Appleby*, 2001). W przypadku osadów laminowanych stosuje się bezpośrednie zliczanie lamin.

Laminy jeziorne składają się z dwóch warstw osadu powstałych na skutek niezakłóconej depozycji materiału wytworzonego w misie jeziora w różnych porach roku. Jasna warstwa laminy formuje się w okresie letnim, natomiast ciemna w zimowym. Obecność lamin pozwala określić wiek osadów z roczną rozdzielczością oraz, w niektórych przypadkach, wyselekcjonowanie cienkich partii osadów, które reprezentują wybrany fragment depozycji rocznej (*Meyers*, 2003). Jednakże osady laminowane występują w jeziorach stosunkowo rzadko, a ponadto najczęściej nie obejmują one kompletnych sekwencji osadów. Stąd, zliczanie lamin daje najczęściej tzw. „pływającą” chronologię, która musi być powiązana z chronologią bezwzględną (kalendarzową) innymi metodami.

Promieniotwórczy węgiel ^{14}C (rozpad β^- , energia maksymalna cząstek $\beta = 156 \text{ keV}$, okres połowicznego zaniku $T_{1/2} = 5730 \text{ lat}$) jest izotopem kosmogenicznym powstającym w górnych warstwach atmosfery jako produkt reakcji jąder azotu ^{14}N z neutronami powstałymi w wyniku oddziaływania promieniowania kosmicznego z atmosferą. Radiowęgiel szybko ulega utlenieniu do ^{14}CO , następnie do $^{14}\text{CO}_2$ i wchodzi w geochemiczny obieg węgla.

Molekuły dwutlenku węgla zawierające promieniotwórczy izotop ^{14}C rozpuszczają się w oceanach i wchodzą w skład materii organicznej formowanej w procesie fotosyntezy. Obumarcie roślin kończy aktywną wymianę węgla z otoczeniem i rozpoczyna proces stopniowego rozpadu radiowęglu zawartego w materii organicznej. Mierzac stężenie radiowęglu w próbce obumarłej materii organicznej można oszacować jej wiek. Pomiaru stężenia radiowęglu dokonuje się poprzez pomiar cząstek β emitowanych w procesie jego rozpadu (tzw. metody konwencjonalne), bądź też poprzez zliczanie atomów ^{14}C obecnych w próbce z wykorzystaniem tzw. akceleratorowej spektrometrii mas (AMS – Akcelerator Mass Spektrometry). Główną zaletą metody AMS jest mała masa próbki potrzebnej do oznaczenia zawartości ^{14}C (pojedyncze miligramy węgla w porównaniu z kilkoma gramami węgla wymaganymi przez metody oparte o rozpad promieniotwórczy). Wyznaczone stężenie radiowęglu w analizowanej próbce materii organicznej musi być skorygowane na obecność efektów izotopowych w procesie fotosyntezy. Odpowiednią poprawkę wprowadza się wykorzystując pomiar zawartości trwałego izotopu węgla, ^{13}C . Wiek radiowęglowy datowanej próbki materiału organicznego wyliczony w oparciu o prawo rozpadu promieniotwórczego jest przeliczany na wiek kalendarzowy z wykorzystaniem krzywej kalibracyjnej, która uwzględnia fakt, iż koncentracja radiowęglu w atmosferze w przeszłości podlegała wahaniom związanym ze zmienną aktywnością Słońca i zmianami natężenia ziemskiego pola magnetycznego. W przypadku materii organicznej formowanej w środowisku wodnym (ocean, jeziora) w procesie określania wieku próbki musi być również uwzględniony tzw. efekt rezerwuarowy wynikający z faktu, iż zawartość radiowęglu w rezerwuarze, z którego pobierany jest węgiel w procesie fotosyntezy (całkowity rozpuszczony węgiel nieorganiczny – TDIC) jest niższa niż zawartość tego izotopu w atmosferze. Wielkość tego efektu dla mórz i oceanów waha się między 300-800 lat, a dla jezior może przekraczać ponad 2000 lat (Björck i Wohlfarth, 2001).

Wiek osadów jeziornych w przedziale do ok. 150 lat wstecz wyznacza się najczęściej wykorzystując produkt rozpadu ^{222}Rn w atmosferze - ołów ^{210}Pb , o czasie połowicznego zaniku $T_{1/2} = 22,3$ lat. Ołów ^{210}Pb trafia do osadów jeziornych w wyniku depozycji suchej i mokrej. Prawidłowe określenie wieku osadu na podstawie profilu głębokościowego stężenia ^{210}Pb wymaga uwzględnienia wkładu do mierzonego stężenia również ołowiu wyprodukowanego *in situ* w osadzie, w wyniku depozycji ^{226}Ra ze zlewni jeziora (Appleby i in., 1979). Obok ^{210}Pb , do wyznaczania wieku najmłodszych warstw osadów jeziornych wykorzystuje się markery antropogeniczne w postaci maksimum stężenia antropogenicznego ^{134}C i ^{137}C pochodzących z awarii elektrowni jądrowej w Czarnobylu (Blais i in., 1995; Pennington i in., 1973).

Historycznie udokumentowane wybuchy wulkanów mogą być zidentyfikowane w osadach jeziornych poprzez obecność tzw. tephra - materiału pochodzącego z erupcji. Termin tephra obejmuje szeroki zakres piroklastycznego materiału charakteryzowanego pod względem wielkości, koloru oraz klasyfikacji litologicznej (Thorarinsson, 1994; Lowe i Hunt, 2001). Rozróżnienie tephra pozwala na bezwzględne datowanie fragmentu sekwencji osadowej, który zawiera wulkaniczny materiał. Zaletą tej techniki datowania jest możliwość korelacji i bezpośredniej synchronizacji chronologii naturalnych archiwów pochodzących z kontynentów, oceanów oraz rdzeni lodowych (Kroon i in., 2000; Kirby, 1998).

2.2. Frakcja nieorganiczna osadów jeziornych

Do frakcji nieorganicznej osadów jeziornych wykorzystywanej w rekonstrukcjach paleoklimatycznych zalicza się:

- Węglany autigeniczne wytrącające się w epilimnionie jeziora na skutek zaburzenia równowagi w systemie węglanowym, najczęściej w wyniku usuwania CO₂ przez rośliny podczas fotosyntezy. W jeziorach położonych na średnich i wysokich szerokościach geograficznych węglany formują się głównie latem w okresie największej produkcji pierwotnej (*Teranes i McKenzie*, 2001), a w rejonach tropikalnych w ciągu całego roku. Niewątpliwą zatem zaletą stosowania tego typu węglanów w rekonstrukcjach paleoklimatycznych jest to, że w osadach występują bardzo często. Do tej grupy zalicza się głównie kalcyt, ale może powstawać również dolomit bądź aragonit, które różnią się od niego składem izotopowym (*Land*, 1980);
- Węglany biogeniczne wytwarzane przez organizmy żywe, głównie w postaci muszli, skorupiek, pancerzy. Źródłem takich węglanów są między innymi:
 - małżoraczki (*Ostracoda*) – drobne skorupiaki, których ciało otoczone jest skorupkami zbudowanymi z kalcytu. Są bogatym źródłem węglanów, gdyż zanim staną się dorosłymi osobnikami zrzucają skorupkę 8 razy (*Chivas i in.*, 1983). Małżoraczki żyją przy dnach zbiorników wodnych, a także w rejonach przybrzeżnych, uczeplone roślin;
 - wodne ślimaki (*Gastropoda*) oraz małże (*Bivalvia*), które całe życie formują swoje skorupki węglanowe;
 - ramienice (*Chara Aspera*) – gromada glonów, których ściany komórkowe wysycane są węglanem wapnia.

Węglany biogeniczne nie będą szerzej dyskutowane w niniejszej pracy.

- Okrzemki – mikroskopijne algi, których pancerz jest inkrustowany krzemionką (omówione w rozdz.2.2.2.2.).

2.2.1. Izotopy węgla we frakcji nieorganicznej osadów jeziornych

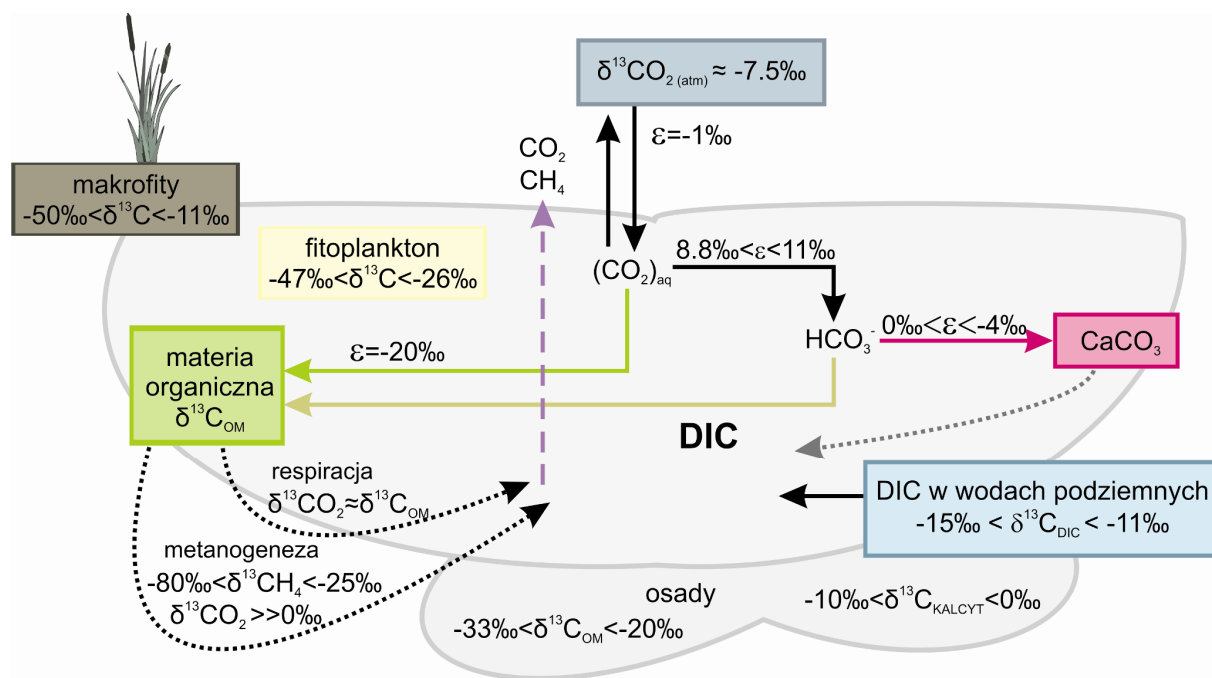
Kalcyt jest najczęściej wykorzystywanym węglanem autigenicznym w rekonstrukcjach paleo-środowiskowych. Wytrąca się on w środowisku wodnym na skutek zaburzenia równowagi w systemie węglanowym. Przesunięcie równowagi następuje w wyniku zmian pH, temperatury lub poboru CO₂ przez rośliny (fitoplankton) w procesie fotosyntezy. Często te trzy czynniki występują równocześnie. Źródłem węgla dla fitoplanktonu i wytrącającego się kalcytu jest rozpuszczony w jeziorze całkowity węgiel nieorganiczny (TDIC), który dostarczany jest do jeziora w wyniku następujących procesów:

- dopływ wód podziemnych zawierających rozpuszczone węglany;
- rozpuszczanie atmosferycznego CO₂ w wodzie jeziora (ważne dla jezior o wysokim pH);
- respiracji korzeniowej roślin w strefie przybrzeżnej jeziora;
- rozkładu materii organicznej w jeziorze.

Niektórym z wymienionych wyżej procesów towarzyszy frakcjonowanie izotopowe, którego wielkość wraz ze składem izotopowym źródeł węgla, decydują o składzie izotopowym węgla rezerwuaru TDIC w jeziorze (rys.2.1).

Zrozumienie procesów kształtujących skład izotopowy TDIC jest podstawą interpretacji mierzonych wartości $\delta^{13}\text{C}$ wytrącających się węglanów. Obniżenie wartości $\delta^{13}\text{C}$ węglanów

jest najczęściej tłumaczone poprzez redukcję intensywności procesów fotosyntezy (McKenzie, 1985; Andrews i in., 1993), czyli produkcji pierwotnej węgla w jeziorze, usuwającej lekki węgiel z systemu. Zubożenie rezerwuaru TDIC w ^{13}C , a w konsekwencji węglanów, może być także wyrazem nasilenia się procesów zwracających do rezerwuaru TDIC węgiel wzbogacony w ^{12}C , takich jak respiracja i dekompozycja materii organicznej. Wzbogacenie to zależy od kilku czynników, między innymi warunków redoks, które decydują o sposobie rozkładu biomasy. Inny jest skład izotopowy dwutlenku węgla wydychanego przez organizmy żywe, a inny CO_2 uwalnianego jako produkt uboczny metanogenezy. Proporcje między wszystkimi tymi procesami stanowią o końcowym składzie izotopowym TDIC. Dodatkowym źródłem węgla nieorganicznego w systemie jest TDIC wnoszony przez wody podziemne, którego skład izotopowy jest związany m.in. z typem roślinności i warunkami glebowymi na obszarze zlewni jeziora (Leng i in., 2005).



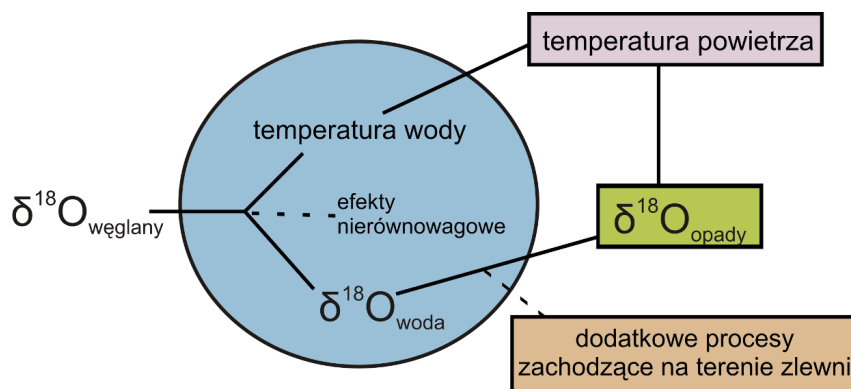
Rys.2.1. Procesy kształtujące skład izotopowy węgla w TDIC (Meyers i Teranes, 2001; Wachniew, 1995; Leng i in., 2005).

Istotnym elementem w procesie kształtowania składu izotopowego TDIC jest także metan, który może powstawać w środowiskach beztlenowych, zarówno w osadach jak i w kolumnie wody. Szacuje się, że metanogeneza stanowi od 20% do 56% całkowitej mineralizacji węgla w systemach słodkowodnych (Bastviken, 2009). Metan powstaje głównie na drodze fermentacji kwasu octowego (CH_3COOH) lub redukcji dwutlenku węgla. Oba procesy silnie dyskryminują ciężki węgiel ^{13}C , co prowadzi do wartości $\delta^{13}\text{C}$ produkowanego metanu odpowiednio -43‰ lub -65‰ (Blair i Carter, 1992). Metan jest gazem trudno rozpuszczalnym, dlatego ucieka z systemu jeziornego do atmosfery odgazowując przez kolumnę wody lub w wyniku transportu wewnątrzroślinnego od korzeni do liści (Bastviken i in., 2008) wynosząc w ten sposób z systemu lekki izotop węgla. Podczas odgazowywania, metan może zostać skonsumowany przez mikroorganizmy bądź też utleniony, co jest udziałem ponad połowy metanu produkowanego w głębokich partiach jeziora. Ze względu na obecność frakcjonowania izotopowego w procesie utleniania zmienia

się profil głębokościowy nie tylko stężenia, ale i $\delta^{13}\text{C}$ metanu. Wraz z głębokością stężenie tego gazu rośnie, a $\delta^{13}\text{C}$ maleje (Bastviken, 2009). Procesy związane z utlenianiem i odgazowaniem metanu zależą od wielu czynników, takich jak ciśnienie hydrostatyczne, intensywność procesów mikrobiologicznych, temperatura wody, pory roku, cyrkulacja wody, zasolenie, dostęp światła i oczywiście tlenu. Obieg metanu w systemach wodnych, jego miejsce w obiegu węgla i wpływ na skład izotopowy TDIC są intensywnie badane, ponieważ, jak to potwierdzają obserwacje, jeziora są ważnym emitentem tego gazu cieplarnianego do atmosfery (Bastviken i in., 2008; Jędrysek, 2005).

2.2.2. Izotopy tlenu we frakcji nieorganicznej osadów jeziornych

Skład izotopowy tlenu węglanów jest kształtowany przez szereg powiązanych ze sobą czynników środowiskowych i klimatycznych (rys.2.2). Bezpośrednie czynniki kontrolujące skład izotopowy tlenu w wytrącających się węglanach to temperatura i skład izotopowy wody w jeziorze, w przestrzeni gdzie występuje wytrącanie. Skład izotopowy tlenu w wodzie jeziornej zależy od składu izotopowego opadów na obszarze zlewni oraz jest funkcją hydrologii jeziora, która kontroluje stopień wzbogacenia wody jeziornej w ciężki izotop tlenu ^{18}O w wyniku procesu parowania (por. rozdz.5.1). Z kolei, skład izotopowy opadów na obszarze zlewni jest kontrolowany przez gradient temperatury między obszarem źródłowym a miejscem opadów (Rozanski i in., 1993). Lokalna temperatura powietrza kontroluje temperaturę wody w jeziorze. W jeziorach zasilanych wodami podziemnymi ze zlewni mogą wystąpić zmiany składu izotopowego wód podziemnych dopływających do jeziora wynikające nie tylko ze zmiany składu izotopowego opadów na terenie zlewni, ale również ze zmiennego udziału opadów letnich i zimowych formujących skład izotopowy tych wód. Zmiana proporcji opadów letnich i zimowych może być wynikiem zmiany charakteru powierzchni zlewni (np. wylesienie).



Rys.2.2. Parametry kontrolujące skład izotopowy tlenu w węglanach wytrącających się w jeziorze.

W systemie jeziornym, w warunkach pełnej równowagi izotopowej, skład izotopowy tlenu wytrącającego się kalcytu jest zatem funkcją dwóch parametrów: temperatury wody jeziora oraz jej składu izotopowego. Obraz komplikuje się w przypadku braku równowagi izotopowej, ponieważ stopień frakcjonowania kinetycznego zależy od szeregu dodatkowych czynników takich jak szybkość procesu wytrącania i lokalne warunki formowania się kryształów kalcytu.

2.2.2.1. Skład izotopowy tlenu w kalcytynie jako wskaźnik temperatury jeziora

Wielkość współczynnika frakcjonowania w procesie wytrącania się węglanu wapnia z roztworów wodnych oraz jego zależność od temperatury była przedmiotem szeregu prac badawczych (np. *Craig*, 1965; *Hays i Grossman*, 1991; *Shackleton*, 1974). Najczęściej wykorzystywana jest zależność (równ.2.1) zaproponowana przez Kima i O'Neila (1997), która jest zmodyfikowaną postacią zależności podanej przez O'Neila w 1969 roku:

$$10^3 \ln \alpha_{KALCYT-WODA} = 18,03(10^3 T^{-1}) - 32,42 \quad (2.1)$$

gdzie $\alpha_{KALCYT-WODA}$ jest wyznaczonym eksperymentalnie współczynnikiem frakcjonowania izotopów tlenu między formującym się kalcytem i wodą, a T oznacza temperaturę bezwzględną procesu wyrażoną w K. Równanie (2.1) może być przekształcone tak, aby bezpośrednio wyrażało zależności temperatury procesu od pozostałych parametrów (*Leng i Marshall*, 2004):

$$T(^{\circ}\text{C}) = 13,8 - 4,58(\delta^{18}\text{O}_{KALCYT} - \delta^{18}\text{O}_{WODA}) + 0,08(\delta^{18}\text{O}_{KALCYT} - \delta^{18}\text{O}_{WODA})^2 \quad (2.2)$$

gdzie $\delta^{18}\text{O}_{KALCYT}$ jest składem izotopowym tlenu w kalcytynie wyrażonym względem wzorca VPDB, a $\delta^{18}\text{O}_{WODA}$ oznacza skład izotopowy tlenu w wodzie, w której wytrąca się kalcyt, wyrażony względem wzorca VSMOW. Wyznaczenie temperatury wody jeziora w oparciu o zależność (2.1) bądź (2.2) wymaga znajomości dwóch parametrów: składu izotopowego tlenu w kalcytynie oraz w wodzie.

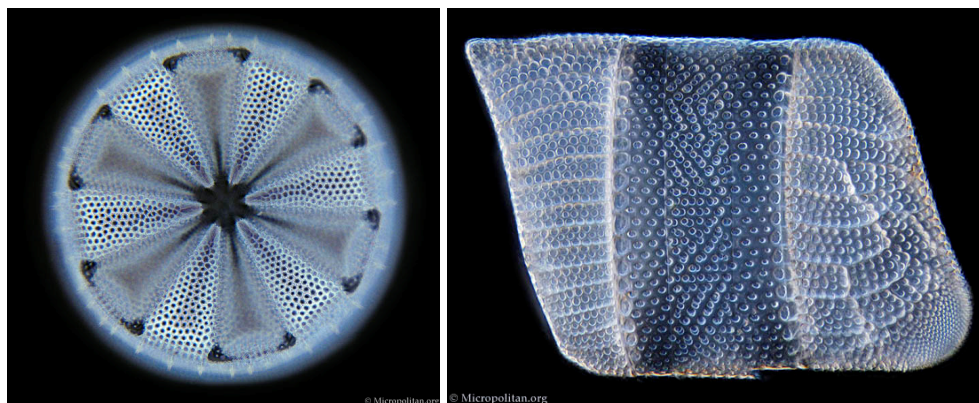
Dotychczas zakładano, że wzór (2.1) odzwierciedla warunki równowagi izotopowej w procesie wytrącania kalcytu. To założenie zostało ostatnio zakwestionowane przez *Coplen*a (*Coplen*, 2007), który wykazał, iż zastosowanie wzoru (2.1) do wyznaczenia temperatury depozycji kalcytu w Devil's Hole w USA, w stanie Nevada, prowadzi do temperatury wody różniącej się od temperatury zmierzonej o ok. 8°C. *Teranes* (1999) wykazała, że kalcyt wytrącany obecnie w jeziorze Baldeggersee (Szwajcaria) również nie jest kalcytem równowagowym w sensie wzoru (2.1). Inne obserwacje z jezior, gdzie występuje intensywne wytrącanie się węglanów pokazują, że $\delta^{18}\text{O}$ tych węglanów są niższe od wartości $\delta^{18}\text{O}$ wyznaczanych na podstawie wzoru (2.1) o 2‰-3‰ (*Fronval i in.*, 1995).

W sytuacjach, kiedy skład izotopowy tlenu w węglanach jeziornych jest wykorzystywany do rekonstrukcji paleoklimatycznych skład izotopowy tlenu w jeziorze pozostaje najczęściej nieznanym. Stąd, rekonstruuje się względne zmiany temperatury jeziora (por. rozdz.5.1.2). Niekiedy rekonstruuje się względne zmiany temperatury jeziora analizując wiele typów węglanów pochodzących z różnych obszarów jeziora. Przykładowo, skład izotopowy tlenu różnych gatunków małżoraczków żyjących przy dnie, ślimaków i ramienic dał wgląd w prawdopodobne zmiany temperatury wody hipolimnionu i epilimnionu jeziora Torreberga (Południowa Szwecja) w przekroju sezonowym (*Hammarlund i in.*, 1999).

2.2.2.2. Skład izotopowy tlenu w okrzemkach jako wskaźnik temperatury jeziora

Okrzemki to mikroskopijne algi, których skorupki zbudowane są z krzemowego szkieletu. Występują w różnych formach; jako wolnopływający plankton, postaci przydenne, bądź jako organizmy żyjące w symbiozie z innymi organizmami. Produktywność okrzemek w większości jezior jest sezonowa, kontrolowana przez zmienność klimatu, zasoby składników pokarmowych takich jak Si, N czy P, mieszanie wody oraz występowanie

okresowego zalodzenia jezior. Mogą być wypierane na drodze konkurencji przez inne algi w wodach eutroficznych, kiedy dostęp przede wszystkim do Si jest utrudniony (Leng i Barker, 2006). Obecność okrzemek w jeziorze jest cennym wskaźnikiem ekologicznym i paleoklimatycznym; przede wszystkim zasolenia oraz temperatury wody. Zasolenie wody jest rekonstruowane na podstawie klasyfikacji obecnych w osadach okrzemek (Fritz i in., 1991; Gasse i in., 1997), natomiast temperatura na podstawie ich składu izotopowego.



Rys.2.3. Obraz z mikroskopu elektronowego dwóch gatunków okrzemek: *Actinopterychus* z *bacilloriophyceae* po lewej i *Isthmia* po prawej [<http://www.microscopy-uk.org.uk/micropolitan/> - dzięki uprzejmości Wima van Egmonda].

Podobnie jak w przypadku kalcytu, $\delta^{18}\text{O}$ krzemionki jest funkcją $\delta^{18}\text{O}$ i temperatury wody, w której się ona formuje. We wczesnych pracach, w których próbowano ocenić zależność temperaturową współczynnika frakcjonowania tlenu ^{18}O w procesie formowania się okrzemek uzyskano współczynnik temperaturowy $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T$ w zakresie od $-0,2\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ do $-0,5\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ (Julliet-Leclerc i Labeyrie, 1987; Shemesh i in., 1992), przy czym ostatnie prace wskazują raczej na wartość ok. $-0,2\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ (Brandriss i in., 1998; Moschen i in., 2005). Podczas studiowania zależności składu izotopowego tlenu w okrzemkach od czynników środowiskowych zrodziło się dodatkowo wiele nowych wątpliwości dotyczących zależności temperaturowej $\delta^{18}\text{O}$, których nie udało się jak dotąd w pełni wyjaśnić. Przykładowo, badania na żywych okrzemkach z oceanu (Schmidt i in., 1997) nie wykazały regularnej korelacji między temperaturą a składem izotopowym krzemionki. Dalsze obserwacje doprowadziły do hipotezy, że temperaturowa zależność może być ustalana podczas wczesnej diagenety. Późniejsze badania pokazały także (Schmidt i in., 2001), że znaczenie ma również tempo wzrostu okrzemek. Im wolniejszy wzrost tym większe frakcjonowanie izotopowe między krzemionką a wodą.

Mimo licznych kontrowersji wokół temperaturowej zależności $\delta^{18}\text{O}$ okrzemek zaproponowano termometr izotopowy wykorzystujący $\delta^{18}\text{O}$ krzemionki i $\delta^{18}\text{O}$ wody (Riatti-Shati i in., 1998), który uważany jest obecnie za najbardziej wiarygodny:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 11,02 - 2,04(\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}} - 40) \quad (2.3)$$

gdzie $\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}}$ jest składem izotopowym tlenu w okrzemkach wyrażonym względem wzorca VPDB, a $\delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}$ oznacza skład izotopowy wody, w której tworzy się krzemionka, wyrażony względem wzorca VSMOW.

W dalszym ciągu wymaga on odpowiednich badań i wprowadzenia poprawek.

W dotychczasowych rekonstrukcjach paleo-środowiskowych opartych o skład izotopowy tlenu okrzemek, z powodu braku informacji na temat składu izotopowego wody (tak jak w przypadku węglanów) nie można było wyznaczyć bezwzględnych wartości temperatury wody jeziornej, ale tylko jej zmiany. Zakładano więc prawdopodobne $\delta^{18}\text{O}$ wody na podstawie innych analizowanych wskaźników, najczęściej $\delta^{18}\text{O}$ opadów w badanym regionie, które, sporadycznie, uznawano za stałe (Jones *i in.*, 2004; Hu *i Shemesh*, 2003).

Rekonstrukcje paleo-środowiskowe wykorzystujące termometr krzemowy borykają się z problemami dotyczącymi samej natury okrzemek. Występowanie okrzemek w jeziorze nie gwarantuje ich akumulacji na dnie jeziora, ponieważ część z nich ulega rozpuszczeniu jeszcze w kolumnie wody. Według Bootsma *i in.*, (2003) w wyniku tego procesu, tylko 5-20% wyprodukowanych w jeziorze okrzemek jest włączana do osadów, a ilość okrzemek w zdeponowanych osadach zależy od pionowego mieszania kolumny wody, jej głębokości i składu chemicznego (Gallinari *i in.*, 2002). Większość naturalnych wód jest silnie niedosycona krzemionką wymuszając tym samym rozpuszczanie skorupki okrzemek. Na rozpuszczanie okrzemek ma wpływ pH (eksponencjalnie rośnie dla $\text{pH} > 9$), temperatura, zasolenie, siła jonowa otaczającego je roztworu (Barker *i in.*, 1994; Biddle *i in.*, 2002) oraz obecność niektórych metali takich jak Fe i Al, które redukują rozpuszczanie (Ryves *i in.*, 2006). W środowiskach jeziornych okrzemki i kalcyt często występują zamiennie i traktowane są jako komplementarne archiwa służące rekonstrukcjom paleotemperatury.

Współczesne prace badawcze potwierdziły zależność składu izotopowego tlenu w okrzemkach od czynników klimatycznych i środowiskowych. Zaobserwowany wzrastający trend $\delta^{18}\text{O}$ okrzemek wraz z malejącą szerokością geograficzną, który odzwierciedla w skali kontynentalnej gradient składu izotopowego opadów oraz wody jezior pozwala sądzić, że sygnał klimatyczny jest zachowany w tlenie okrzemek mimo występujących efektów diagenetycznych (Tyler *i in.*, 2008).

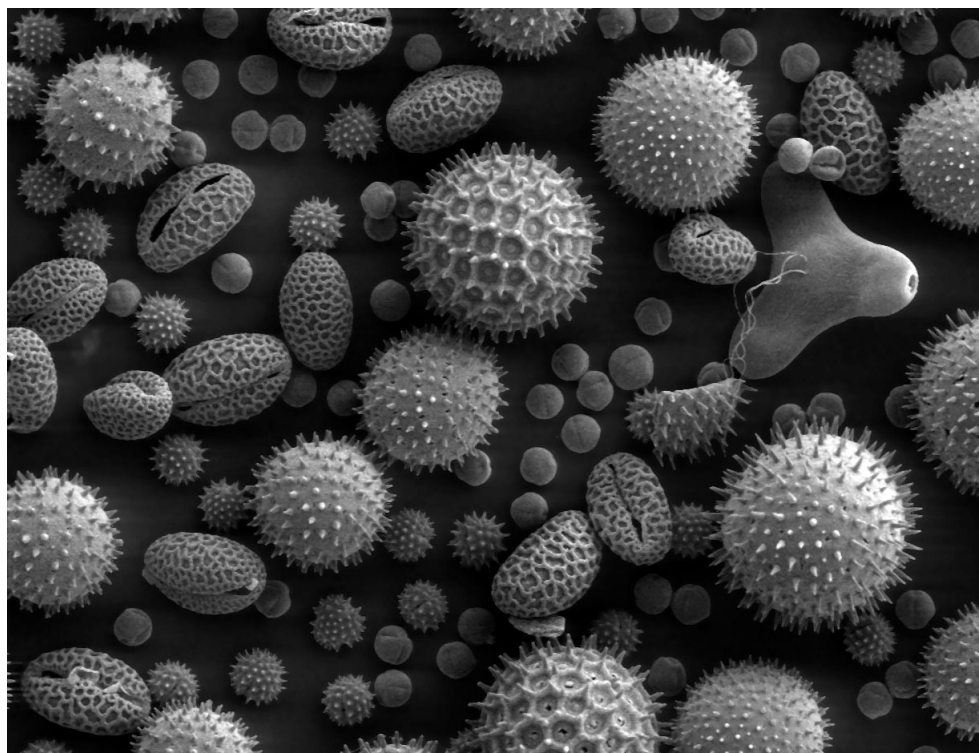
2.3. Frakcja organiczna osadów jeziornych

Frakcja organiczna występuje w osadach jeziornych w postaci częściowo lub całkowicie zachowanych mikroorganizmów, szczątków makroorganizmów i wielu komponentów biologicznych, których analizy są źródłem wiedzy na temat klimatu, środowiska, także wpływu człowieka na badany system (Meyers, 2003). Frakcję organiczną zakumulowaną na dnie misy jeziora stanowią przede wszystkim pozostałości roślin, głównie alg (np. sinice, chryzofity, zielenice), w mniejszym stopniu zooplankton i inne gatunki fauny.

Florę obecną w środowisku jeziora podzielić można umownie pod względem budowy na rośliny naczyniowe, które posiadają wykształcony system naczyń transportujących wodę i sole mineralne (głównie roślinność naziemna oraz wodno-lądowe makrofity) oraz nie-naczyniowe pozbawione tkanki przewodzącej, do których zalicza się fitoplankton. Podział ten jest istotny podczas analiz fizyko-chemicznych ze względu na fakt, że tkanka przewodząca roślin jest bogata w polimery węglowe takie jak celuloza czy estry kwasów tłuszczowych (np. воск) i służy rozróżnieniu pochodzenia materii organicznej (Meyers, 2003). Komponenty biologiczne różnią się stopniem rozpuszczalności w wodzie oraz podatności na przemiany diagenetyczne i mineralizację. Przemiany te zachodzą po śmierci organizmu już w kolumnie wody i trwają dopóki tlen jest dostępny w wodzie wypełniającej przestrzeń między ziarnami osadów. Kolejnym etapem są procesy beztlenowe.

Przemianom mikrobiologicznym prowadzącym do mineralizacji chętniej poddaje się materia pochodząca ze środowiska wodnego niż ta pochodząca z gleb i roślinności otaczających jezioro, której komórki chronione są dodatkową warstwą tłuszczu i ścianą komórkową.

Szacuje się, że większość pierwotnie wytworzonego w jeziorze materiału organicznego ulega mineralizacji podczas tonięcia i sedymentacji (Eadie i in., 1984). Natomiast część alg (np. *Tetradion minimum*) posiada dodatkową ścianę komórkową chroniącą przed chemiczną degradacją (Knicker, 2004). Mimo, że naturalny sygnał zapisany we frakcji organicznej może być zdeformowany przez wyżej wymienione procesy, materia organiczna oferuje szeroki wachlarz wskaźników środowiskowo-klimatycznych.



Rys.2.4. Obraz z mikroskopu elektronowego ziaren pyłków kwiatowych różnych gatunków roślin [http://remf.dartmouth.edu/imagesindex.html].

Przed omówieniem kilku wybranych wskaźników trzeba wspomnieć o jednym niezwykle wartościowym, który wpisał się na stałe w tradycję i standard analiz klimatyczno-środowiskowych w szerokiej skali czasu. Tym wskaźnikiem są ziarna pyłków kwiatowych, które dostarczają cennych informacji, dzięki ich odporności na przemiany fizykochemiczne podczas tonięcia i akumulacji na dnie jeziora. Ich odporność na wyższą temperaturę, stężone kwasy, czy działalność mikrobiologiczną jest wynikiem posiadania twardej ściany komórkowej wzmocnionej polimerami węglowodorów nienasyconych, dzięki której pyłki mogą przetrwać w osadach dziesiątki tysięcy lat. Ilość i rodzaj ziaren pyłków zakumulowanych w osadach zależy od otaczającej system jeziorny roślinności lądowej. Każda grupa roślin a jednocześnie każdy gatunek do niej należący ma specyficzny, charakterystyczny tylko dla siebie rodzaj i kształt pyłku kwiatowego. Analiza pyłków kwiatowych odbywa się przez zliczanie i rozróżnianie ich pod mikroskopem, a naukę traktującą o pyłkach kwiatowych nazywa się palinologią. Po ustaleniu rodzaju i ilości gatunków zamieszkujących daną zlewnię można rozpoznać warunki klimatyczne i hydrologiczne, jakie panowały w środowisku za życia roślin produkujących dany typ pyłku, a także uzyskać wgląd w procesy biotyczne zachodzące w wodzie oraz w otaczających jezioro glebach (Bradshaw, 2001; Lotter i Birks, 2003; Oldfield i in., 2003; Bradshaw i in., 2005).

2.3.1. Całkowita zawartość węgla organicznego

Zawartość węgla organicznego zależy od produkcji pierwotnej oraz stopnia mineralizacji biomasy i reprezentuje frakcję wyprodukowanej materii organicznej, która nie uległa mineralizacji podczas procesu sedymentacji i składowania w osadzie. Typowa jeziorna materia organiczna zawiera ok. 50% węgla organicznego (*Meyer i Lallier-Verges, 1999*), więc zawartość materii organicznej szacuje się jako podwójną ilość węgla organicznego (*Dean, 1999*). W niektórych badaniach wygodniej jest określać ilość materii organicznej wprost jako procent wagowy analizowanej próbki (%OM). Badania europejskich jezior pokazały, że obserwowany wzrost zawartości materii organicznej w osadzie jest skutkiem ocieplenia klimatu stymulującego produkcję pierwotną oraz konsekwencją rozwoju warunków beztlenowych misy jeziora, które przyczyniają się do lepszego zachowania materii organicznej (*Meyer i Lallier-Verges, 1999*). Mierzona zawartość TOC może być zaniżona przez występowanie w osadach cząstek klastycznych oraz zawyżona na skutek rozpuszczania się minerałów węglanowych (*Dean, 1999*).

2.3.2. Skład izotopów trwałych węgla materii organicznej

Stosunek trwałych izotopów węgla materii organicznej ($\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$) jest indykatorem źródeł materii organicznej, zależy od produkcji pierwotnej jeziora oraz odzwierciedla zmiany w zasobach i składzie izotopowym węgla w systemie jeziornym. Skład izotopowy węgla jeziornej materii organicznej zależy od szeregu czynników takich jak: droga fotosyntezy, skład izotopowy i stężenie pobieranego węgla nieorganicznego, stopnia dekompozycji materii organicznej. Organizmy żywe w jeziorze pobierają węgiel w postaci rozpuszczonego CO_2 bądź HCO_3^- (atmosferycznego CO_2 w przypadku roślin nawodnych) i włączając go w swoje struktury przekształcają go w formy organiczne. Pobieraniu TDIC w postaci rozpuszczonego CO_2 lub HCO_3^- towarzyszy silne frakcjonowanie izotopowe, ponieważ rośliny preferują lekki izotop węgla. Frakcjonowanie to ulega zmniejszeniu podczas ograniczonej dostępności pobieranych form węgla. Dlatego $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ odzwierciedla wielkość zasobu TDIC i rośnie wraz ze zmniejszeniem zawartości węgla rozpuszczonego w wodzie w sytuacjach, gdy dominuje roślinność czerpiąca węgiel z tego rezerwuaru. Organizmy potrafiące asymilować atmosferyczny CO_2 ($\delta^{13}\text{C} \approx -8\text{‰}$), jak na przykład niektóre gatunki fitoplanktonu żyjące blisko tafli wody lub częściowo zanurzone makrofity produkują materię organiczną zawsze ubogą w ^{13}C (*Hassan i in., 1997*). Czynnikiem wpływającym na wielkość frakcjonowania izotopowego jest także intensywność produkcji pierwotnej, przy wzroście której zmniejsza się selektywny pobór lekkiego izotopu węgla.

Niezależnie od warunków fizykochemicznych panujących w zbiorniku, rośliny różnią się pod względem izotopowym dzięki występowaniu różnych cykli fotosyntezy. Roślinność typu C3, dominująca w ekosystemach lądowych umiarkowanych i wyższych szerokości geograficznych, charakteryzuje się wartościami $\delta^{13}\text{C}$ w granicach -38‰ do -22‰ (typowa wartość -27‰), a roślinność typu C4, występująca głównie w tropikach i sawannie, charakteryzuje się wartościami $\delta^{13}\text{C}$ w granicach -15‰ do -8‰ (typowa wartość -13‰ – *Yeh i Wang, 2001*). Licznie występujące w środowiskach wodnych algi, to grupa ekologiczna roślin, która potrafi wyprodukować materię organiczną izotopowo podobną roślinom C3 oraz C4. W warunkach, gdy brakuje rozpuszczonego CO_2 algi zaczynają zużywać HCO_3^- jako główne źródło węgla, który jest wzbogacony w ^{13}C względem rozpuszczonego CO_2 o ok. 8‰, produkując materię organiczną zubożoną w ^{13}C mniej niż rośliny C4 ($\delta^{13}\text{C}$ ok. -9‰ – *Meyers*

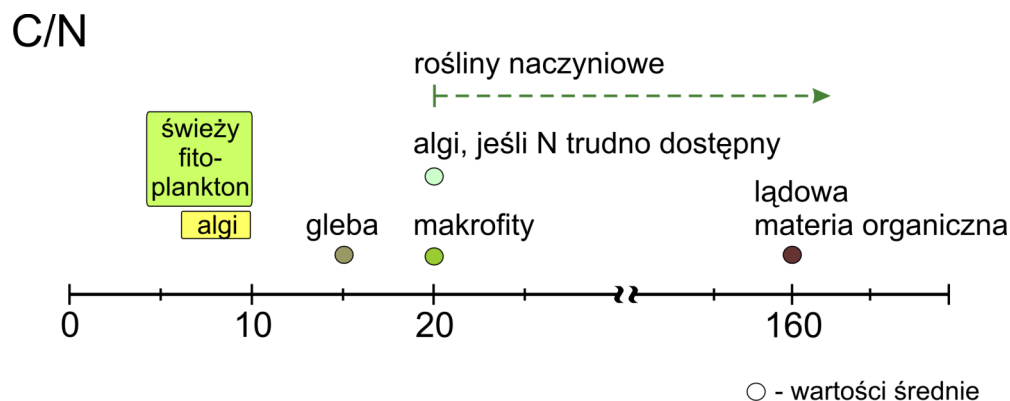
i Lallier-Vergès, 1999). Z kolei, w warunkach dobrego nasycenia wody dwutlenkiem węgla, zubożenie alg w ^{13}C może przekroczyć aż 30‰ (Vogel, 1980).

W większości zbiorników wodnych nad produkcją pierwotną przeważa rozkład materii organicznej, dlatego jeziora dostarczają węgiel do atmosfery w postaci CO_2 . Dzieje się tak z powodu napływu frakcji organicznej w postaci żywych i martwych organizmów i szczątków roślinnych, a także rozpuszczonego węgla organicznego z obszarów otaczających jezioro. Uwalniany na drodze respiracji i rozkładu materii organicznej dwutlenek węgla charakteryzuje się składem izotopowym porównywalnym ze składem materii organicznej. Nie jest on jedyną formą węgla uwalnianą podczas rozkładu. W warunkach niedoboru tlenu, w głębokich partiach hypolimnionu, materia organiczna jest rozkładana do silnie zubożonego izotopowo metanu. W procesie tym powstaje także dwutlenek węgla charakteryzujący się wysokimi wartościami $\delta^{13}\text{C}$, zgodnie ze współczynnikiem wzbogacenia $\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-CH}_4} = 75\text{‰} \pm 15\text{‰}$ (Clark i Fritz, 1997).

2.3.3. Stosunek C/N

Stosunek C/N określa stosunek wagowego procentu węgla organicznego w próbce do wagowego procentu azotu organicznego. Stosunek ten jest charakterystyczny dla różnych grup roślin (rys.2.5). Świeże algi bogate w białka charakteryzują się stosunkiem C/N w granicach od 4 do 10 (Meyers, 2003) natomiast roślinność naziemna zawierająca dużą ilość celulozy i ligniny cechuje się wysoką wartością stosunku węgla do azotu ze średnią wartością ok. 160 (Schlesinger, 1997). Przybrzeżne makrofity, zakorzenione w dnie jeziora i należące do roślin naczyniowych (zawierających celulozę), charakteryzują się stosunkiem C/N powyżej 20 (Meyers i Lallier-Vergès, 1999).

Wielkość stosunku C/N jest związana także z procesami, które zachodzą w jeziorze. Materia organiczna złożona głównie z alg podczas tonięcia i wczesnej sedymentacji traci N na skutek selektywnego rozpuszczania protein i jej stosunek C/N rośnie (Meyers i Lallier-Vergès, 1999). Kontynuacja selektywnej dekompozycji materii organicznej dodatkowo obniża C/N, gdyż rozkładany węgiel ulatnia się w postaci CO_2 i CH_4 , natomiast azot w postaci jonów NH_4^+ pozostać może związany z minerałami w osadach (Meyers, 1997). Generalnie mierzona wartość C/N w próbkach osadów jeziornych jest zwykle zaniżona, ponieważ określa w rzeczywistości stosunek węgla organicznego do całkowitej zawartości azotu, nie tylko organicznego (wynika to ze stosowanych technik pomiarowych).

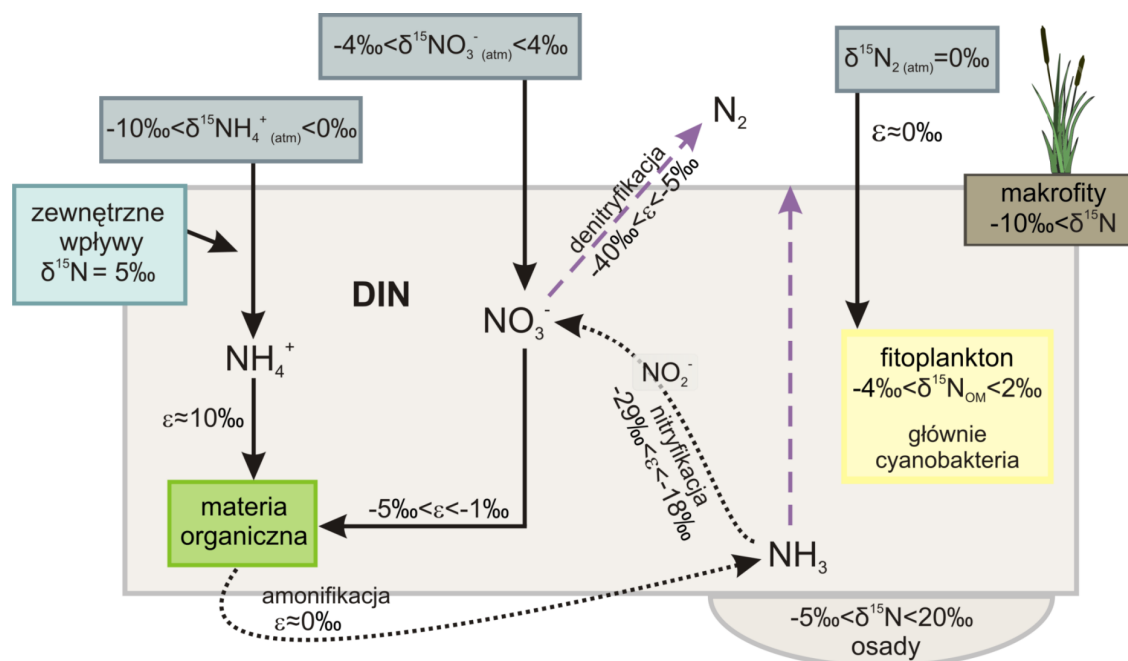


Rys.2.5. Typowe wartości stosunku C/N w materii organicznej i osadach (Schlesinger, 1997; Meyers i Lallier-Vergès, 1999; Meyers, 2003; Hecky i in., 1993).

2.3.4. Skład izotopowy azotu materii organicznej

Obecność azotu w materii organicznej zakumulowanej w osadach jeziornych jest uwarunkowana zawartością w niej białek, zależy więc od jej pochodzenia oraz stopnia dekompozycji (podobnie jak stosunek C/N). Zakres składu izotopowego azotu obserwowany w jeziornej materii organicznej jest szeroki, uwarunkowany obiegiem azotu w jeziorze i metabolizmem występujących w badanym systemie organizmów. W większości przypadków mieści się w granicach -5‰ do +20‰ (Owens, 1987). Interpretacja sygnału $\delta^{15}\text{N}$ jest utrudniona z uwagi na złożoność cyklu obiegu azotu w jeziorze (rys.2.6), która wynika z wielu stopni utlenienia, na jakich może występować ten pierwiastek w różnych organicznych i nieorganicznych związkach chemicznych połączonych wzajemnie łańcuchem oksydacyjno-redukcyjnym. Większość przemian redoks azotu organicznego i nieorganicznego jest konsekwencją biologicznej aktywności mikroorganizmów (jednokomórkowych alg i bakterii) podczas syntezy biomasy i jej mineralizacji.

Głównymi procesami, w których dochodzi do znaczącego frakcjonowania izotopowego jest denitryfikacja (redukcja NO_3^- do gazowego N_2) i odgazowanie amoniaku, szczególnie silne w środowiskach alkalicznych (Collister i Hayes, 1991) stowarzyszone z efektem izotopowym rzędu 34‰ (Teranes i Bernasconi, 2000). W obu procesach dyskryminowany jest cięższy izotop azotu, prowadząc do znaczącego wzrostu $\delta^{15}\text{N}$ pozostałego amoniaku i azotanów (Heaton, 1986). Proces nitryfikacji (utleniania jonu amonowego do azotanów) także charakteryzuje się dyskryminacją ^{15}N , ale nie tak silną jak wyżej wymienione procesy. Natomiast amonifikacja, czyli uwalnianie amoniaku podczas diagenetycznych przemian materii organicznej, zmienia $\delta^{15}\text{N}$ pozostałej materii organicznej tylko nieznacznie.



Rys.2.6. Schemat idealnego obiegu azotu i zmian jego składu izotopowego w obrębie małego systemu jeziornego z permanentną bądź okresową stratyfikacją (Talbot, 2001; Leng, 2006).

Podstawowymi źródłami azotu dla wodnych roślin i mikroorganizmów są: rozpuszczony azot nieorganiczny w postaci NH_4^+ i NO_3^- (rzadko NO_2^-) oraz dodatkowe zasoby azotu takie jak

rozpuszczone aminokwasy, organiczny azot cząsteczkowy czy też azot atmosferyczny przyłączany przez niektóre mikroorganizmy. Podczas asymilacji azotu atmosferycznego ($\delta^{15}\text{N}=0\text{‰}$) przez organizmy takie jak diazotrofy i cyjanobakterie występuje niewielkie frakcjonowanie izotopowe dające materię organiczną, której $\delta^{15}\text{N}$ mieści się w przedziale od -3‰ do $+1\text{‰}$ (Fogel i Cifuentes, 1993). Fitoplankton przyłączający azot dyskryminuje cięższy izotop azotu produkując zwykle materię organiczną o kilka promili niższą niż źródło (DIN – dissolved inorganic nitrogen, DON – dissolved organic nitrogen), tym samym wzbogacając w ^{15}N rezerwuary DIN i DON. Gdy konsumowany jest cały DIN, sumaryczny skład izotopowy $\delta^{15}\text{N}$ fitoplanktonu będzie odpowiadał początkowej wartości składu izotopowego DIN. Generalna zasada jest taka, że w systemach bogatych w DIN, a także w systemach bardziej złożonych, gdzie może się rozwinąć beztlenowość i wysokie pH, mogą wystąpić znaczne różnice w $\delta^{15}\text{N}$ DIN i materii organicznej. W systemach z limitowaną zawartością azotu, w których nie występują warunki beztlenowe a wysoka zasadowość, jest bardzo prawdopodobne, że wartości $\delta^{15}\text{N}$ autigenicznej materii organicznej będą odzwierciedlać $\delta^{15}\text{N}$ dopływów, które w nieskażonych regionach mogą dostarczać DIN i DON z wartościami $\delta^{15}\text{N}$ od 0‰ do $+10\text{‰}$ (Kendall, 1998). Niestety, w środowiskach naturalnych występują liczne odstępstwa od tych generalnych prawidłowości, których nie potrafimy jednoznacznie wyjaśnić.

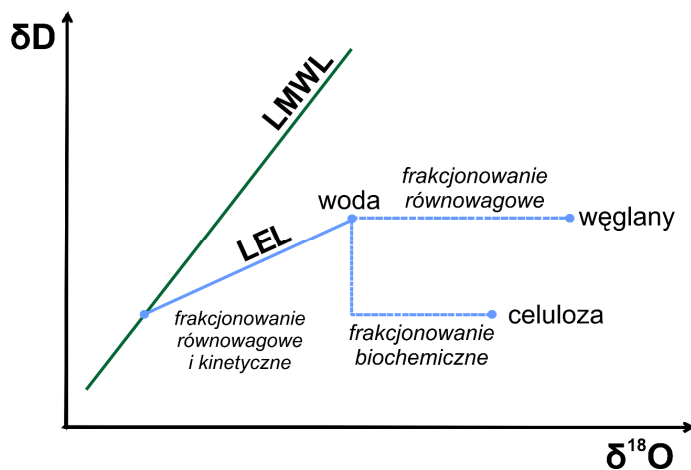
Trudności interpretacyjne wynikają między innymi z: (i) obecności procesów diagenetycznych; (ii) występowania azotu nieorganicznego; (iii) właściwości stosowanych technik pomiarowych (Leng, 2006; Talbot, 2001). Bogate w azot związki organiczne takie jak białka i lipidy należą do najbardziej labilnych i łatwo ulegają rozpuszczaniu. Dlatego podczas procesów diagenetycznych tracony jest azot i współczynnik C/N wzrasta. Kinetyczne efekty izotopowe związane z utratą azotu podczas diagenetyzacji sugerują, że pozostała materia organiczna powinna być wzbogacona w ciężki izotop azotu (Macko i in., 1993; Ostrom i in., 1998). Wiele grup badawczych śledzących ewolucję składu izotopowego azotu podczas degradacji materii organicznej otrzymało niespójne i sprzeczne rezultaty. Wydaje się, że sedymentacja w warunkach beztlenowych sprzyja zachowaniu oryginalnego składu izotopowego fitoplanktonu (Talbot, 2001). Ostatnie badania skłaniają się jednak do tezy, że materia organiczna zakumulowana w postaci osadów nie jest bardzo czuła pod względem izotopowym na proces diagenetyzacji i zachowuje swoją oryginalną wartość $\delta^{15}\text{N}$ (Meyers i Ishiwatari, 1993; Ogawa i in., 2001; Teranes i Bernasconi, 2000).

Jon amonowy uwalniany podczas degradacji materii organicznej osadów może zostać zatrzymany na powierzchni minerałów ilastych, dlatego analizowane osady mogą wykazywać stosunkowo dużą zawartość azotu nieorganicznego (Viner, 1975). Dodatkowo, proces adsorpcji azotu dyskryminuje lżejszy izotop (Delwiche i Steyn, 1970) sprzyjając odgazowaniu amoniaku bogatego w ^{14}N . Kolejny problem w analizowaniu składu izotopowego azotu jeziornej materii organicznej związany jest z osadami bogatymi w okrzemki, które zawierają wystarczającą ilość tego pierwiastka do analizy izotopowej (Alfabet i François, 1994). Podczas rozpuszczania skorupki okrzemkowych w procesach diagenetycznych uwalniany jest azot związany w ich komórkach o różnym składzie izotopowym. Do tej pory nie udało się ustalić, jaki ostatecznie wpływ ma ten efekt na mierzoną wartość $\delta^{15}\text{N}$ materii organicznej.

2.3.5. Skład izotopowy węgla i tlenu w celulozie

Celuloza jest polisacharydem - $(C_6H_{10}O_5)_n$ stanowiącym podstawowy budulec ściany komórkowej roślin. Nie ulega ona rozpuszczaniu w wodzie, ale może być rozkładana przez bakterie i grzyby do CO_2 w warunkach tlenowych i do CH_4 w warunkach beztlenowych. Na podstawie obserwacji alg charakterystycznych dla planktonu pojawiającego się w jeziorach stwierdzono, że produkują one ok. 30% celulozy znalezionej w kolumnie wody (Rho i Litsky, 1979). Zielone algi występujące w świeżych oraz zasolonych płytkich wodach zawierają celulozę (α -celuloza) nawet w takich ilościach, jak w komórkach roślin zdrewniałych (Kreger, 1962; Sjöström, 1993). Wykazano także, że może ona gromadzić się w kolumnie wody przez długi czas nie podając się mikrobiologicznej degradacji (Rho i Litsky, 1979). W osadach jeziornych można ją znaleźć m.in. jako amorficzną materię organiczną.

W badaniach paleoklimatycznych wykorzystuje się skład izotopowy węgla i tlenu w celulozie. W mniejszym stopniu wykorzystuje się skład izotopowy wodoru, ponieważ ulega on stosunkowo łatwo wymianie izotopowej i wymaga wyrafinowanych technik pomiarowych. Przypuszczalnie, frakcjonowanie wodoru w procesie tworzenia celulozy jest także zależne od gatunku roślin przeprowadzających fotosyntezę (Sternberg, 1988). Skład izotopowy węgla celulozy interpretowany jest podobnie jak $\delta^{13}C$ całej frakcji organicznej, w kontekście obiegu węgla w badanym systemie. Korelacja tych dwóch sygnałów izotopowych świadczy o tym samym źródle węgla i potwierdza wodne pochodzenie celulozy (Wolfe i in., 2001). Skład izotopowy tlenu w celulozie zależy tylko od składu izotopowego tlenu w wodzie jeziornej i jest wzbogacony w ^{18}O względem wody o ok. 28‰ (DeNiro i Epstein, 1981a; Sternberg, 1989).



Rys.2.7. Lokalizacja izotopowego składu celulozy i węglanów względem składu izotopowego wody jeziornej i całkowitego dopływu do jeziora (Wolfe i in., 2001); LMWL – lokalna linia meteoryczna opadów, LEL – linia parowania jeziora.

Na rys.2.7 przedstawiono schematycznie relację między składem izotopowym celulozy ($\delta^{18}O_{\text{CELULOZA}}$, $\delta^2H_{\text{CELULOZA}}$) i składem izotopowym wody jeziornej oraz składem izotopowym całkowitego dopływu do jeziora (Wolfe i in., 2001). Wiele prac eksperymentalnych dowiodło, że współczynnik frakcjonowania między tlenem celulozy tworzonej podczas fotosyntezy a tlenem wody jeziora jest wielkością stałą, niezależną od temperatury, gatunku roślin, typu fotosyntezy i jest równy $1,028 \pm 0,002$ (Sternberg, 1989; Wolfe i in., 2001; Sternberg i in., 2003). Pozwoliło to na rekonstrukcję składu izotopowego

wody jeziornej, który z kolei dał możliwość wnioskowania co do zmian składu izotopowego opadów w przeszłości i związku tych zmian ze zmianami klimatycznymi, jak również zmian w bilansie hydrologicznym badanych jezior (Edwards i McAndrews, 1989; Wolfe i Edwards, 1997; Aucour i in., 1993; Beuning i in., 1997; Abbott i in., 2000).

2.4. Inne metody rekonstrukcji zmian klimatycznych i środowiskowych oparte o analizy osadów jeziornych

Poza omówionymi powyżej metodami rekonstrukcji zmian klimatycznych i środowiskowych w oparciu o analizy składu izotopowego frakcji nieorganicznej i organicznej osadów jeziornych, wprowadzane są również nowe metody. Przykładowo, coraz szerzej wykorzystuje się analizę składu izotopowego pojedynczych typów związków organicznych. Bada się m.in. alifatyczne węglowodory oraz sterole i ich pochodne. Pierwsza grupa polimerów (pochodząca z alg, bakterii oraz roślin naczyniowych) jest mało podatna na mikrobiologiczną degradację i niesie informację o źródle materii organicznej. Wykorzystuje się tutaj fakt, że ilość atomów węgla w łańcuchach tych polimerów jest różna dla poszczególnych grup roślin. Natomiast struktury steroli niosą informacje o diagenetycznych przemianach materii organicznej (Meyers, 2003).

Indywidualne organizmy wodne mogą być wykorzystane jako wskaźniki paleotemperatury, ponieważ zawierają w swoich ścianach komórkowych nasycone i nienasycone kwasy tłuszczowe, których proporcje są determinowane temperaturą środowiska. Frakcja nienasyconych kwasów tłuszczowych wzrasta w tych organizmach, które zamieszkują chłodniejsze wody (Meyers, 2003). Prace Kawamura i Ishiwatari (1981) wykonane na osadach holocenów wykazały jednak znaczny stopień degradacji tłuszczu w starszych osadach. Chociaż badania składu izotopowego ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) indywidualnych związków organicznych zawartych w osadach nie są jeszcze szeroko rozpowszechnione, najprawdopodobniej zawierają dalsze informacje o dynamice obiegu pierwiastków i ewolucji badanego systemu jeziornego.

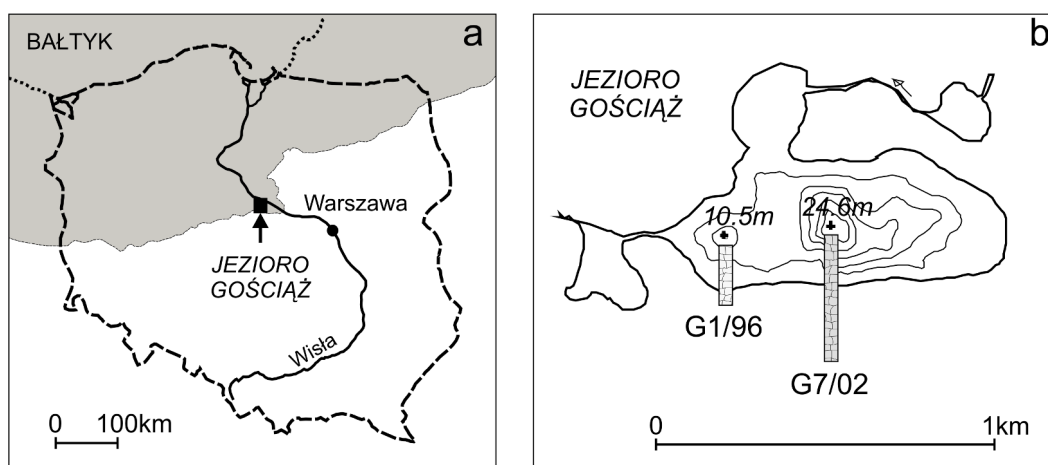
Poważny problem w tworzeniu ilościowej interpretacji analizowanych wskaźników polega na tym, że są one zależne od wielu połączonych ze sobą procesów. Stąd, wzrastająca rola badań, w których analizuje się równocześnie możliwie dużą liczbę wskaźników izotopowych, chemicznych i biologicznych. Inicjowanie takich wieloparametrowych, multidyscyplinarnych badań jest prawdziwym wyzwaniem dla paleoklimatologów, ale jest równocześnie koniecznością, jeżeli chcemy uczynić rekonstrukcje klimatyczne i środowiskowe bardziej precyzyjnymi i wiarygodnymi (Birks i Birks, 2006).

3. OBIEKT BADAŃ

W ramach niniejszej pracy wykorzystano materiał z jeziora Gościąż w postaci zarówno surowych próbek osadów dennych (fragment rdzenia G1/96 oraz fragment rdzenia G7/2002). Szczegółowa charakterystyka wybranych parametrów jeziora Gościąż oraz prób osadów analizowanych w ramach niniejszej pracy zostanie przedstawiona w kolejnych podrozdziałach.

3.1. Charakterystyka jeziora Gościąż

Jezioro Gościąż leży w centralnej Polsce ($52^{\circ}35'N$, $19^{\circ}21'E$, 64.3m a.s.l.), w Kotlinie Płockiej (rys.3.1a). Zostało uformowane wraz z trzema sąsiednimi jeziorami w rynn timer glacialnej w wyniku cofania się lądolodu skandynawskiego, pod koniec ostatniego zlodowacenia. Istniejące dane wskazują, że sedymentacja w jeziorze rozpoczęła się ok. 12700 lat temu (Więckowski i in., 1998). Powierzchnia jeziora przekracza obecnie 41ha, a średnia głębokość sięga za ledwie 4,5m. W ukształtowaniu misy jeziora występują jednak dwa zlokalizowane obszary (głęboczki) o głębokości 11 i 22,5 metra (rys.3.1b). Miąższość osadów w misie jeziora sięga obecnie 18m.



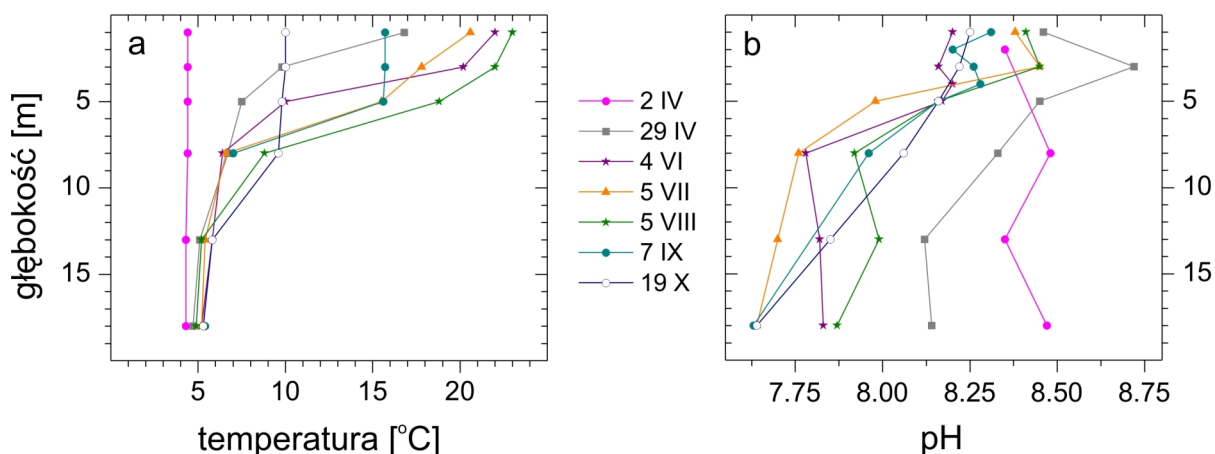
Rys. 3.1. (a) - położenie geograficzne jeziora Gościąż (kwadrat). Na rysunku zaznaczony został również maksymalny zasięg lądolodu skandynawskiego w okresie ostatniego zlodowacenia (szary obszar); (b) - mapa batymetryczna jeziora Gościąż z zaznaczonymi miejscami poboru rdzeni, których osady były analizowane w ramach pracy doktorskiej.

Szczególna wartość jeziora Gościąż dla badań zmian środowiska i klimatu w przeszłości wiąże się z roczną laminacją osadu, która w przypadku tego jeziora charakteryzuje się unikatową regularnością i tworzy ciągłą sekwencję o rzadko spotykanej długości. Ta szczególna cecha osadów jeziora Gościąż sprawiła, iż od ponad 20 lat jezioro to było obiektem intensywnych badań interdyscyplinarnych, które zaowocowały opublikowaniem wielu artykułów w renomowanych czasopismach naukowych (m.in.: Litt i in., 2001; Ralska-Jasiewiczowa i in., 2003; Goslar i in., 2000) oraz specjalnej monografii (Ralska-Jasiewiczowa i in., 1998).

Badania osadu jeziora Gościąż obejmowały m.in. analizy chemiczne i mineralogiczne, analizy izotopów trwałych węgla i tlenu, analizy węgla ^{14}C , analizę pyłkową oraz makroskopowych szczątków roślinnych, składu gatunkowego wioślarek i okrzemek. Analizie poddano też osady z szeregu stanowisk w otoczeniu jeziora. Poniżej omówiono wybrane parametry jeziora Gościąż i jego otoczenia, które wykorzystane będą w analizie materiału eksperymentalnego zebranego w niniejszej pracy.

3.1.1. Temperatura powietrza i wody w jeziorze

Średnia miesięczna temperatura powietrza w rejonie jeziora Gościąg waha się od $-2,8^{\circ}\text{C}$ w styczniu do $+18^{\circ}\text{C}$ w czerwcu, ze średnią długoterminową około $8,2^{\circ}\text{C}$ (Wachniew, 1995). Temperatura wody zmienia się wraz z głębokością oraz podlega zmianom sezonowym związanym z cyklem rocznym stratyfikacji termicznej (rys.3.2). W lecie woda jeziora dzieli się na trzy warstwy termiczne: (i) epilimnion – górna, stosunkowo dobrze mieszająca się warstwa wody o grubości kilku metrów, (ii) metalimnion – obszar przejściowy o silnie zmieniającym się profilu temperatury, (iii) hypolimnion – warstwa najniższa. W okresach gorących temperatura epilimnionu przekracza 20°C , podczas gdy temperatura wody w hypolimnionie utrzymuje się poniżej 7°C (Wachniew, 1995; Churski i Marszelewski, 1998). Zimą wytwarza się słaba, odwrócona stratyfikacja temperaturowa epilimnionu; bezpośrednio pod pokrywą lodu temperatura jest w pobliżu 0°C , natomiast w hypolimnionie utrzymuje się w zakresie między $3,9 - 5^{\circ}\text{C}$ (Churski i Marszelewski, 1998). Wiosną i jesienią stratyfikacja zanika i następuje całkowite wymieszanie pionowe jeziora.



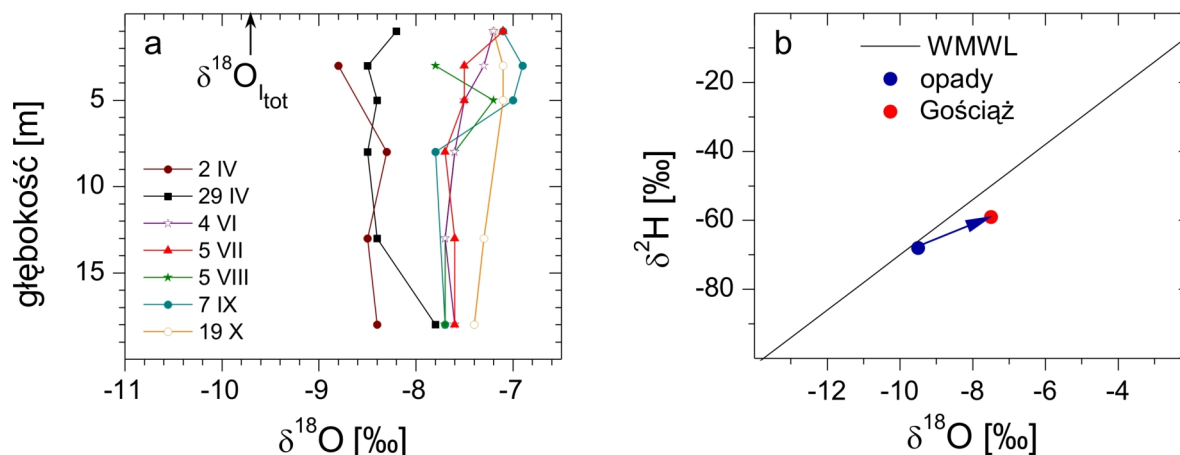
Rys.3.2. Sezonowe zmiany temperatury wody i pH w profilu głębokościowym jeziora Gościąg (rysunek sporządzony na podstawie danych zawartych w pracy doktorskiej: Wachniew, 1995).

Stratyfikacja termiczna jeziora w miesiącach letnich prowadzi do zmian parametrów fizykochemicznych i izotopowych wody z głębokością (Wachniew, 1995; Wachniew i Rozanski, 1997). Wody epilimnionu są nasłonecznione i nasycone tlenem, rozwija się w nich materia organiczna i strąca kalcyt, natomiast w beztlenowym hypolimnionie może zachodzić tylko jego rozpuszczanie.

3.1.2. Hydrologia i skład izotopowy wody w jeziorze

Jezioro Gościąg wraz z sąsiadującymi mniejszymi jeziorami należy do zlewni strumienia Ruda. Hydrologicznie, jezioro Gościąg jest kontrolowane przede wszystkim przez wody podziemne, pokrywające około 90% całkowitych wpływów (Giziński i in., 1998). Wydajność źródeł jest szacowana na $15\text{dm}^3/\text{s}$ (Wicik, 1993) w okresach suchych oraz $90\text{dm}^3/\text{s}$ dla okresów wilgotnych (Churski i in., 1993). Stosunek całkowitego dopływu do parowania (I_{tot}/E) określający stan hydrologiczny jeziora wynosi dzisiaj ok. 10, a roczne opady w rejonie jeziora oscylują wokół 550mm. Średni czas przebywania wody w jeziorze, liczony jako stosunek objętości jeziora do całkowitego dopływu, wynosi ok. 1,5 roku (Wachniew, 1995). Skład izotopowy wody w jeziorze ulega sezonowym wahaniom związanym ze wzmożonym parowaniem jeziora w miesiącach letnich. Na rys.3.3a pokazano zmiany $\delta^{18}\text{O}$ jeziora

w profilu głębokościowym, w przekroju sezonowym. Rysunek 3.3b ilustruje wpływ parowania w miesiącach letnich na skład izotopowy powierzchniowej warstwy jeziora. Średnio, jezioro Gościąg jest wzbogacone w tlen ^{18}O o ok. 2‰ w stosunku do składu izotopowego całkowitego dopływu.



Rys.3.3. Zmiany sezonowe składu izotopowego jeziora Gościąg (rysunki sporządzono na podstawie danych zawartych w pracy: Wachniew, 1995). a – zmiana $\delta^{18}\text{O}$ z głębokością. b – skład izotopowy powierzchniowej warstwy wody w jeziorze Gościąg. Na rysunku pokazano również skład izotopowy całkowitego dopływu.

3.1.3. Flora i fauna jeziora oraz roślinność w jego otoczeniu

Wielkość zlewnia strumienia Ruda szacowana jest na 16,6km². Jest ona porośnięta lasem sosnowym i krzewami, a przybrzeżną strefę jeziora zamieszkują liczne gatunki roślin przystosowanych do wilgotnego i mokrego środowiska. Plankton w jeziorze jest zdominowany przez okrzemki, które stanowią 40% całkowitej biomasy (Kudelko, 1994). Pozostałą część tworzą przede wszystkim zielenice i sinice. Największa różnorodność gatunków została obserwowana w kwietniu i czerwcu, a najmniejsza w lipcu i sierpniu. Największa biomasa fitoplanktonu przypada na lato, a najmniejsza w listopadzie (Giziński i in., 1998). Z uwagi na zawartą biomasę, jezioro można zakwalifikować do mezotroficznych zbiorników wodnych, ale uwzględniając różnorodność gatunkową jezioro zalicza się do zbiorników eutroficznych (Giziński i in., 1998). Izotopowy skład węgla roślinności zlewni jeziora Gościąg waha się w granicach od -12‰ do -35‰. Zmienność $\delta^{13}\text{C}$ w grupie alg mieści się w granicach od -28‰ do -35‰, a roślin naziemnych otaczających jezioro od -26‰ do -31‰ (Sensula i in., 2006).

3.1.4. Obieg węgla w jeziorze

Węgiel jest dostarczany do jeziora różnymi kanałami. Najważniejszym kanałem są wody podziemne i strumień Ruda wnoszące węgiel przede wszystkim w formie TDIC. Lądowa materia organiczna dostarczana jest do jeziora w formie rozpuszczonego węgla organicznego i cząsteczkowego (DOC i POC) przez spływ powierzchniowy i wody podziemne, jak również w formie makroskopowych cząstek materii organicznej transportowanych przez wiatr (Wachniew i Rozanski, 1997). Procesy rozkładu materii organicznej przeważają w kolumnie wody, szczególnie w tlenowym epilimnionie. Strumień węgla związany z degradacją materii organicznej w jeziorze jest o ok. 30% większy niż strumień usuwający węgiel w wyniku

produkcji pierwotnej (*Wachniew i Rozanski, 1997*). Rezultatem jest większa koncentracja CO₂ w jeziorze, która w epilimnionie do głębokości 1m jest zawsze większa niż w warunkach równowagowych. Takie warunki prowadzą do silnego odgazowywania CO₂ do atmosfery.

Kalcyt wytrącający się w jeziorze Gościąg jest pochodzenia autigenicznego. Kryształy CaCO₃ formują się na tzw. centrach nukleacji (mikroskopijne formy organiczne bądź materia cząsteczkowa) jako wynik przesunięcia równowagi w układzie węglanowym w kierunku przesycenia spowodowanym pobieraniem węgla (głównie CO₂) przez fitoplankton. Węglan ten rozpoczyna się wytrącać już na wiosnę, podczas okresów homotermii. Dostawa i usuwanie różnych form węgla z systemu i związane z tymi procesami efekty frakcjonowania izotopowego kształtują skład izotopowy TDIC w epilimnionie w granicach od -4‰ do -5,5‰, a średnią wartość kalcytu na poziomie -1,8‰ (*Wachniew, 1995*).

3.2. Osady jeziora Gościąg

Próby osadów jeziora Gościąg analizowane w ramach niniejszej pracy pochodziły z dwóch rdzeni: rdzenia G1/96 oraz rdzenia G7/2002 pochodzących z różnych części jeziora. Rdzeń G1/96 jest jednym z trzech rdzeni pobranych wiosną 1996 roku z zachodniego głęboczka jeziora (por. rys.3.1), z osadów o miąższości ok. 14m. Podobnie jak wcześniejsze rdzenie pobrane z tego głęboczka, G1/96 wykazuje regularną laminację w późno-glacialnej i wczesno-holocenijskiej części osadu, a jego sekwencja laminowana została precyzyjnie skorelowana z chronologią warwową osadu (rys.3.3). Osady wszystkich trzech rdzeni pobranych w 1996 roku posłużyły jako materiał do rekonstrukcji zmian stężenia ¹⁴C w atmosferze w późnym glacialu (*Goslar i in., 2000*), a serię próbek z G1/96 obejmujących po dwa przyrosty roczne wykorzystano do rekonstrukcji zmian klimatu na przełomie glacialu i Holocenu z wysoką rozdzielczością czasową (*Ralska-Jasiewiczowa i in., 2003*).

Rdzeń G7/2002 jest jednym z trzech rdzeni pobranych latem 2002 z centralnej części jeziora. Rdzeń ten, o miąższości ok. 18m obejmował cały profil osadów jeziora. W ramach niniejszej pracy możliwa była do wykorzystania tylko część rdzenia (15m – 7m). Obejmuje ona niemal całą ciągłą sekwencję laminowaną, począwszy od połowy Młodszy Dryasu. W górnej części, najpłytszy odcinek rdzenia sięga ok. 40cm powyżej stropu ciągłej sekwencji laminowanej (por. rys.3.4).

3.2.1. Próby osadów analizowane w pracy

Dla celów niniejszej pracy, z całego będącego do dyspozycji odcinka rdzenia G7/2002 pobrano próbki 10-letnie w mniej więcej równomiernych odstępach co 40 lat (w sumie 57 prób). Wybrane pięć sekcji rdzenia obejmujące 100-170 letnie okresy sedymentacji opróbowano w sposób ciągły (próbki 7-15 letnie, bez przerw między próbkami). Na rys. 3.4 pokazano fotografie wybranych prób osadów z poszczególnych sekcji.

Będące do dyspozycji „bliźniacze” dwuletnie próbki z fragmentu rdzenia G1/96 reprezentującego przejście Młodszy Dryas/Holocen, analizowanego wcześniej (*Ralska-Jasiewiczowa i in., 2003*), wykorzystano do analizy zmian składu izotopowego węgla i tlenu we frakcji węglanowej oraz zmian składu izotopowego węgla i azotu we frakcji organicznej, z rozdzielczością 4-letnią, z wykorzystaniem ulepszonej metodyki przygotowania prób.

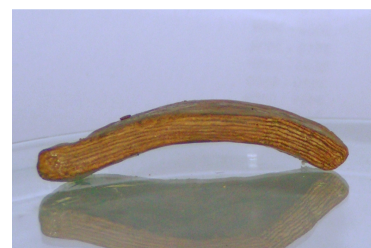
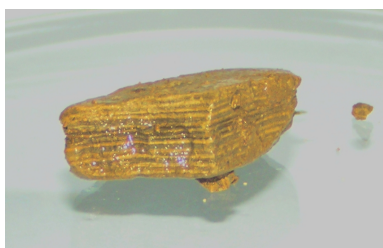
C5/B/17 (9102 – 9092 kal. BP)



C4/B/23 (6202 – 6192 kal. BP)



C3/T/02 (3669-3659 kal. BP)



Rys. 3.4. Fotografie wybranych próbek rdzenia G7/02 pochodzące z różnych okresów. Na fotografiach widoczna jest laminacja roczna.

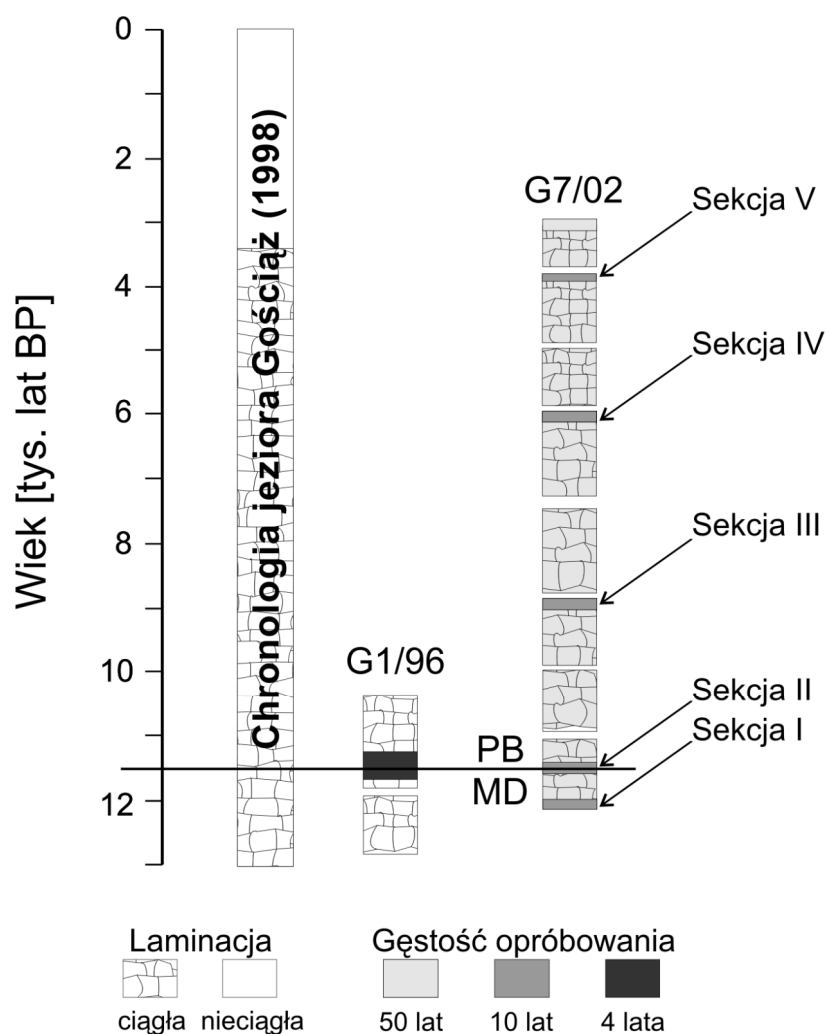
3.2.2. Chronologia osadów

Opublikowana w monografii (*Ralska-Jasiewiczowa i in.*, 1998) chronologia warwowa osadu jeziora Gościąż (*Goslar*, 1998a) została opracowana na podstawie analiz sekwencji laminowanych w 7 rdzeniach osadu, w tym czterech pochodzących z centralnej części jeziora i dwóch z tzw. głęboczka zachodniego (por. rys.3.1). Opracowanie chronologii było możliwe dzięki identyfikacji rocznych przyrostów osadu (lamin) oraz precyzyjnej korelacji pojedynczych lamin w różnych rdzeniach.

Ciągła chronologia liczyła 9662 przyrosty roczne i w rdzeniach centralnych obejmowała fragment profilu z głębokości 17m – 7,4m (licząc względem dna jeziora). Wiek bezwzględny chronologii został określony na podstawie dat serii ^{14}C z późno-glacialnej i wczesno-holocenijskiej części osadu (*Goslar*, 1998b) oraz korelacji granicy glacja/holocen w osadzie jeziora Gościąż i w innych archiwach (*Ralska-Jasiewiczowa i in.*, 2003). W stropowej części osadu laminacja jest nieregularna i zbudowanie ciągłej chronologii warwowej było niemożliwe. Mimo to, analiza krótkich sekwencji laminowanych w tej części osadu pozwoliła na określenie chronologii z błędem nie gorszym niż 100 lat (*Goslar*, 1998c).

Chronologia prób osadów analizowanych w ramach niniejszej pracy przedstawiona została na rys.3.5, na tle zbiorczej chronologii dla kompletnej sekwencji osadowej jeziora Gościąż. Wiek analizowanych prób osadów zostały określone przez dr hab. Tomasza Goslara z Poznańskiego Laboratorium Radiowęglowego. Analizowanym sekcjom rdzenia G7/2002 zostały przypisane następujące zakresy wieków:

Sekcja I: okres Młodszy Dryas	(12251 - 12162 lat BP) - 10 prób
Sekcja II: przejście Młodszy Dryas - Preboreal	(11724-11526 lat BP) - 13 prób
Sekcja III: wczesny Holocen	(9152 - 8972 lat BP) - 12 prób
Sekcja IV: optimum holocenijskie	(6252 - 6102 lat BP) - 10 prób
Sekcja V: późny Holocen	(3989 - 3869 lat BP) - 12 prób



Rys 3.5. Chronologia rdzeni osadu jeziora Gościąg badanych w ramach niniejszej pracy (rdzenie G1/96 i G7/2002, na tle chronologii warwowej osadu. Zaznaczono położenie odcinków opróbowanych z różną rozdzielczością czasową. PB/YD – granica glacjał/holocen.

4. METODY ANALITYCZNE WYKORZYSTANE W PRACY

Analizowany w rozprawie materiał osadowy jeziora Gościąg poddany był wszechstronnej analizie. Zrealizowano szeroki wachlarz analiz chemicznych i izotopowych (tab.4.1). W ramach realizacji grantu badawczego, który dostarczył materiału eksperymentalnego do niniejszej rozprawy doktorskiej współpracowano z dwoma zagranicznymi ośrodkami badawczymi: z grupą Prof. Shemesha z Weizmann Institute of Science w Rehovot w Izraelu, wyspecjalizowaną w pomiarach składu izotopowego okrzemek, oraz grupą Prof. Edwardsa z University of Waterloo, Department of Earth Science z Kanady, dysponującą dużym doświadczeniem w analizie składu izotopowego tlenu w jeziornej materii organicznej. Autorka niniejszej rozprawy, w trakcie 3-miesięcznego pobytu w University of Waterloo wykonała na aparaturze dostępnej w grupie Prof. Edwardsa pomiary składu izotopowego tlenu w celulozie wyekstrahowanej z jeziornej materii organicznej.

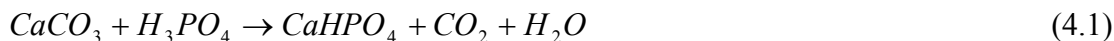
Tab.4.1. Zestawienie parametrów analizowanych w osadach jeziora Gościąg.

Typ analizowanych prób osadu	Ilość prób ogółem	Analizowany parametr	Miejsce wykonania analiz
Sekcje rdzenia G7/2002	57	- zawartość kalcytu (%CaCO₃) - zawartość frakcji organicznej (%MO) - $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ frakcji węglanowej - $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ kalcytu - stosunek C/N we frakcji organicznej - $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{15}\text{N}$ frakcji organicznej - $\delta^{18}\text{O}$ celulozy - $\delta^{18}\text{O}$ okrzemek - zawartość metali: Mn, Ca, Mg, Fe, K, Al	ZFŚ WFiTJ AGH j.w. j.w. j.w. Waterloo, Canada j.w. j.w. Rehovot, Israel GGiOŚ AGH
Rdzeń G7/2002 (próby 10-letnie pobrane co 40 lat)	158	- zawartość kalcytu (%CaCO₃) - zawartość frakcji organicznej (%MO) - $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ frakcji węglanowej - $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ kalcytu	ZFŚ WFiTJ AGH j.w. j.w. j.w.
Rdzeń G1/96 (próby 2-letnie pobrane co 2 lata)	104	- zawartość kalcytu (%CaCO₃) - zawartość frakcji organicznej (%MO) - $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ frakcji węglanowej - $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ kalcytu - stosunek C/N we frakcji organicznej - $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{15}\text{N}$ frakcji organicznej	ZFŚ WFiTJ AGH j.w. j.w. j.w. GGiOŚ AGH j.w.

4.1. Analizy składu izotopowego tlenu i węgla we frakcji węglanowej

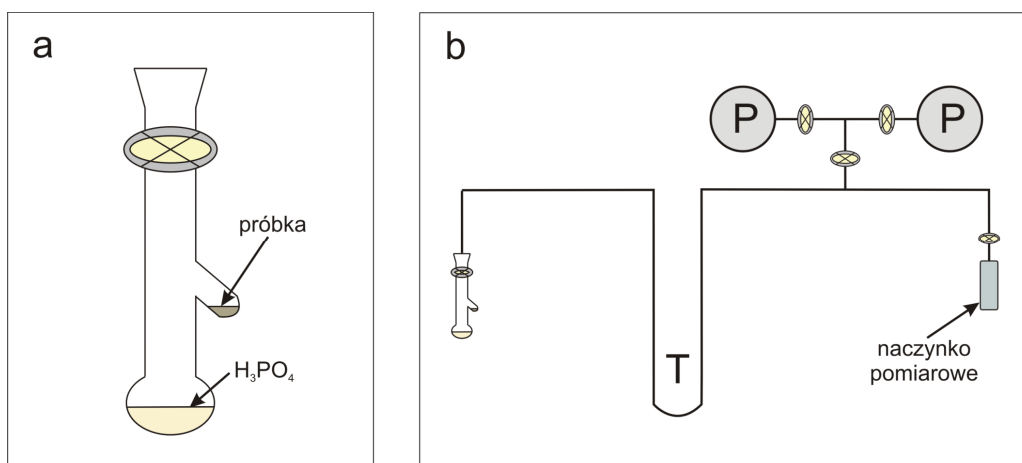
Oznaczenia składu izotopowego węgla i tlenu w węglanach prowadzi się w naczynku reakcyjnym zbudowanym z dwóch odseparowanych części (rys.4.1). Do jednej z nich zostaje wprowadzony 1ml 100% kwasu fosforowego H₃PO₄, do drugiej 10mg sproszkowanej próbki zawierającej analizowany węglan. Po podłączeniu naczynka do linii próżniowej rozpoczyna się odpompowywanie powietrza, zarówno z części zawierającej kwas jak i z próbki węglanu. Po upływie 30 minut i uzyskaniu próżni ok. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar naczynko

zostaje zamknięte i zdjęte z linii w celu przelania kwasu do próbki. W ten sposób zawarty w próbkach węglan wapnia reaguje z kwasem fosforowym (równ.4.1).



Reakcja (4.1) prowadzona jest przez 24 godziny w termostacie wodnym w temperaturze 25,0°C i jest ona podstawą standardowej procedury zaproponowanej przez McCrea w 1950. Proporcja kwasu i węglanu została tak dobrana, aby mieć pewność, że przereaguje cały węglan.

Po zakończeniu reakcji naczynko zostaje ponownie podłączone do linii próżniowej i powstałe CO₂ jest przemrażane do szklanego naczynka pomiarowego. W trakcie przemrażania następuje osuszanie CO₂ w pułapce T oziębionej do temperatury ok. -75°C (mieszanina acetonu i ciekłego azotu). Kończącym etapem procedury jest odpompowanie gazów resztkowych z obszaru ponad zestalonym CO₂. Tak przygotowana próbka jest gotowa do pomiaru spektrometrycznego. Analizy izotopowe frakcji węglanowej były przeprowadzone na spektrometrze Finnigan MAT Delta S w laboratorium WFiS.



Rys.4.1. Linia preparacyjna stosowana do rozkładu prób węglanów do analiz izotopowych. (a) - naczynko reakcyjne, (b) - linia próżniowa do ekstrakcji, osuszania i czyszczenia CO₂: P – pompa, T – trap.

W osadach jeziora Gościąg, oprócz węglanu wapnia, występuje także węglan manganu. Zawartość Mn w osadach reprezentujących Młodszy Dryas i Preborał może dochodzić do 15-20%, natomiast dla młodszej części rdzenia nie przekracza jednego procenta (Łacka i in., 1998a, Łacka i in., 1998b). Reakcja (4.1), w wyniku której powstaje przeznaczony do analizy spektrometrycznej dwutlenek węgla, zachodzi zarówno dla węglanu wapnia jak i węglanu manganu. Jeżeli skład izotopowy węglanu manganu ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) znacznie różniłby się od składu izotopowego CaCO₃, to przy jego znacznych zawartościach w osadzie skład izotopowy analizowanej mieszaniny MnCO₃+CaCO₃ byłby różny od poszukiwanego składu izotopowego CaCO₃. Należało zatem usunąć MnCO₃ z osadu przed przeprowadzeniem węglanu w CO₂, w taki sposób, aby nie zmodyfikować składu izotopowego interesującej frakcji węglanowej (kalcytu). Wykorzystano w tym celu termiczny rozkład MnCO₃ pod wpływem wysokiej temperatury (Dodatek A).

Ze względu na potrzebę porównania wyników analiz składu izotopowego węgla i tlenu pochodzącego z kalcytu w badanych próbkach osadu z danymi archiwalnymi, które dotyczą całej frakcji węglanowej, analizowane w ramach niniejszej rozprawy próbki poddano także

standardowej procedurze (suszenie osadu w 40°C i analiza składu izotopowego bez wcześniejszego usuwania MnCO_3).

Określono powtarzalność analiz składu izotopowego analizowanych prób osadu dla kalcytu i dla całej frakcji węglanowej (tab.4.2). Dla prób osadów analizowanych po usunięciu MnCO_3 niepewności pojedynczego pomiaru dla $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ są znacząco niższe w porównaniu z osadami poddawanymi tylko suszeniu. Wynoszą one odpowiednio 0,12‰ i 0,25‰ dla $\delta^{13}\text{C}$ oraz 0,09‰ i 0,17‰ dla $\delta^{18}\text{O}$.

Tab.4.2. Powtarzalność pomiaru składu izotopowego kalcytu i całej frakcji węglanowej w analizowanych próbach osadów jeziornych pochodzących z rdzenia G7/2002. Wszystkie wyniki podano w skali VPDB.

Analiza składu izotopowego całej frakcji węglanowej (próbka C4/T/11/P)		Analiza składu izotopowego kalcytu (próbka C4/IV/01)	
$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]
-0,29	-8,97	-1,12	-9,63
-0,33	-8,76	-1,18	-9,88
-0,57	-9,02	-1,18	-9,87
0,40	-8,62	-1,12	-9,84
-0,23	-8,79	-1,16	-9,69
-0,43	-8,78	-1,21	-9,78
-0,44	-8,91	-1,19	-9,81
-0,36	-8,87	-1,26	-9,75
-0,38	-8,84	-1,16	-9,66
-0,40	-8,90	-1,53	-9,86
-0,40	-8,39		
Średnia: -0,31	-8,80	-1,21	-9,78
Niepewność standardowa pojedynczego pomiaru:			
± 0,25	± 0,17	± 0,12	± 0,09

4.2. Analizy składu izotopowego węgla i azotu we frakcji organicznej

Analizy izotopowe węgla i azotu organicznego przeprowadzono w dwóch różnych laboratoriach dwiema różnymi metodami. W laboratorium ZFŚ WFiS AGH przygotowano próby rdzenia G1/96, które następnie zmierzono na spektrometrze masowym z ciągłym przepływem (Finnigan Thermo, Delta E) sprzężonym z analizatorem elementarnym AE1108 (Carlo Erba Instruments). W laboratorium Prof. Edwardsa (University of Waterloo, Kanada) wykonano analizy $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{15}\text{N}$ frakcji organicznej pięciu sekcji rdzenia G7/2002. Obie preparatyki, których celem jest usunięcie przede wszystkim związków węglanowych obecnych w osadach zostały omówione poniżej.

Preparatyka rdzenia G1/96. Próbkę osadów o masie $3,00 \pm 0,05\text{mg}$ umieszczane były w srebrnych tygielkach i pozostawały w eksyktorze w atmosferze stężonego kwasu solnego (35-38%) przez okres 24 godzin (Yamamuro i Kayanne, 1995). Wcześniejsze eksperymenty pokazały, że po takim okresie czasu wszystkie węglany obecne w próbkach osadu ulegają

rozkładowi. Tygielki z próbkami, po wyciągnięciu z eksykatora osuszano w temperaturze pokojowej pod dygestorium, zagniatano i umieszczano w „karuzeli” połączonej z analizatorem AE1108. Podczas spalania w atmosferze helu w 1020°C materia organiczna jest utleniana do CO₂ i N₂, które są rozdzielane na kolumnie chromatograficznej i kierowane do spektrometru masowego z ciągłym przepływem. Typowa niepewność pomiaru wynosiła 0,1% oraz 0,25%, odpowiednio dla $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{15}\text{N}$.

Ze względu na fakt, że azot występuje w materii organicznej w najbardziej labilnych związkach jak lipidy, czy białka, obawiano się, że może on ulec rozpuszczeniu przez kwas solny w trakcie preparatyki. Aby sprawdzić wpływ traktowania próbek osadu kwasem zmierzono pięć prób osadów bez zakwaszania (poddanych uprzednio tylko procedurze suszenia w 40°C. Zawartość procentowa azotu w próbkach poddanych działaniu kwasu okazała się ok. 10% niższa od zmierzonej zawartości azotu w próbkach poddanych tylko suszeniu. Wiąże się to z faktem, że TON (całkowity azot organiczny) stanowi prawie 90% całkowitego azotu zawartego w próbce. Działanie kwasu obniża wartości $\delta^{15}\text{N}$ średnio o 0,4‰. Stąd, wyniki pomiarów $\delta^{15}\text{N}$ były poprawiane o taką wartość.

Do oceny powtarzalności pomiarów składu izotopowego węgla i azotu materii organicznej wykorzystano próbki z osadów jeziora Gościąg analizowanych w latach poprzednich, uprzednio homogenizowanych. Przygotowano 9 próbek i poddano je opisanej powyżej procedurze. Uzyskane wartości niepewności dla pojedynczego pomiaru wynoszą ok. 0,6‰ i 0,8‰, odpowiednio dla $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{15}\text{N}$. Stosunkowo duże niepewności pomiarowe mogły wynikać z niepełnej homogenizacji użytego materiału, bądź też, w przypadku azotu, z „przecieków” w urządzeniach pomiarowych, które są trudne do wykrycia i dzięki którym azot atmosferyczny dostaje się w bezpośrednie sąsiedztwo mierzonej próbki (Talbot, 2001).

Preparatyka 5 sekcji rdzenia G7/2002. Osady wchodzące w skład 5 sekcji rdzenia G7/2002, analizowane na Uniwersytecie w Waterloo, zostały poddane standardowej, sprawdzonej metodzie: po rozpuszczeniu frakcji węglanowej w 1M HCl w 60°C próbki przemywano wodą destylowaną, poddawano liofilizacji oraz przepuszczano przez sito (<500µm) celem usunięcia zanieczyszczeń. Następnie próbki były spalane i analizowane na spektrometrze Micromass IsoChrom-EA. Typowa powtarzalność dla $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{15}\text{N}$ wynosiła ok. 0,5‰.

4.3. Analiza składu izotopowego tlenu w celulozie

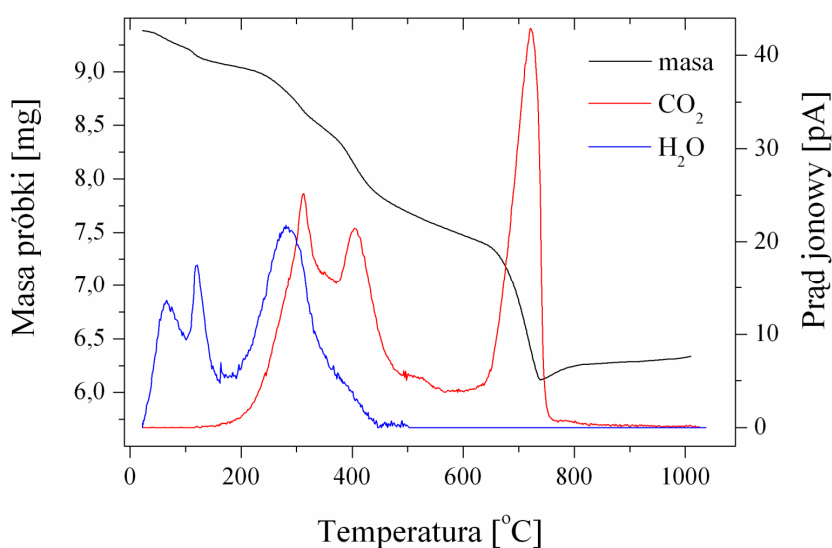
Przygotowanie próbek do analizy składu izotopowego tlenu zawartego w celulozie odbyło się zgodnie z procedurą opracowaną przez pracowników Uniwersytetu Waterloo (Heemskerk i Diebolt, 1994; Edwards i in., 1997; Elgood i in., 1997). Ekstrakcja czystej celulozy jest procesem złożonym z kilku etapów, w których usuwane są kolejne frakcje z próbki: węglany, makroszczątki, lipidy, tanina, lignina, inne polisacharydy, żelazo i mangan (Wolfe i in., 2001). Po rozpuszczeniu frakcji węglanowej w 1M HCl w 60°C próbki są liofilizowane, przesiewane przez sito (<500µm), a następnie umieszczane w tubach wypełnionych mieszką benzenu i etanolu na 48h. Usunięcie lipidów kończy się wysuszeniem próbek w temperaturze pokojowej pod dygestorium i przemywaniem wodą destylowaną. W kolejnym kroku próbkę poddaje się działaniu roztworów na bazie acetonu i NaCl oraz dekantacji. Związki zawierające Fe i Mn są wymywane przez 2h w 60°C. Po ostatniej dekantacji próbki są zamrażane i osuszane. Tak przygotowane próbki umieszczane są w „karuzeli” połączonej z analizatorem EuroVector EA 3028. W wyniku pirolizy w 1300°C celuloza rozkłada się do gazowych związków węgla, których skład izotopowy jest mierzony za pomocą spektrometru masowego. Typowa niepewność pomiaru $\delta^{18}\text{O}$ celulozy wynosi 0,5‰ (Wolfe i in., 2007).

4.4. Analiza składu izotopowego tlenu w okrzemkach

Przygotowanie próbek do pomiaru tlenu w krzemionce okrzemek składa się z 3 etapów: oczyszczenie i oksydacja krzemionki, kontrolowana wymiana tlenu, ekstrakcja tlenu i fluoryzacja (*Shemesh i in.*, 1995). Po wstępnym oczyszczeniu próbek w roztworze o wysokim stężeniu odbywa się grawitacyjna separacja okrzemek. Wielokrotnie przemyte wodą dejonizowaną, mieszaniną $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ i wysuszone w 60°C próbki są sprawdzane pod mikroskopem. Kolejnym etapem jest kontrolowana wymiana izotopów tlenu. Okrzemki umieszczane są w tytanowych tygielkach w piecu. W trakcie wygrzewania w 200°C w ciągu 6 godzin zachodzi wymiana izotopów tlenu między parą wodną o znanym składzie izotopowym a okrzemkami. Następnie, próbki przechodzą rekrytalizację w 980°C przez 18 godzin i fluoryzację w 600°C przez 15h. Otrzymywany w ten sposób tlen jest przeprowadzany do CO_2 i mierzony na spektrometrze masowym. Typowa niepewność pomiaru wynosi ok. 0,2‰.

4.5. Wyznaczanie zawartości kalcytu i frakcji organicznej w próbkach osadów

Wyznaczanie procentowego udziału frakcji węglanowej oraz frakcji organicznej w całkowitej masie analizowanych próbek osadów polegało na pomiarze procentowego ubytku masy próbki w wyniku jej wyprężania w piecu mufowym w temperaturach, w których te frakcje ulegają całkowitemu rozkładowi. Standardową techniką pomiarową jest stosowana od ponad 40 lat technika LOI (Loss on Ignition), która jest najprostszą techniką termo-grawimetryczną. W metodzie tej wykorzystuje się prażenie w trzech różnych temperaturach: 105°C , 550°C oraz 950°C .



Rys.4.2. Analiza TG i MS dla próbki C6/II/02. Pierwsze dwa sygnały na linii wody związane są z odparowaniem wody zawartej w próbce, natomiast ostatni z rozkładem termicznym materii organicznej. Piki na linii CO_2 pochodzą bezpośrednio od utleniania materii organicznej oraz rozkładu węglanów.

W przypadku próbek osadów z jeziora Gościąż wybór temperatur wyprężania opierał się na wynikach dokładnych analiz termo-grawimetrycznych (TG) przeprowadzonych dla kilku próbek pochodzących z różnych części rdzenia przy użyciu aparatu SDT 2960 firmy TA INSTRUMENTS sprzężonym z kwadrupolowym spektrometrem masowym QMS 300 firmy Balzers (analizy wykonano w Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Inżynierii

Materiałowej i Ceramiki AGH). Przykładowa analiza TG dla próbki C6/II/02 przedstawiona jest na rys.4.2. Analizy termo-grawimetryczne wykazały, że początkowy ubytek masy analizowanych próbek w temperaturach do 200°C związany jest głównie z odparowaniem wody w nich zawartej. Oszacowano średnią zawartość wody i uwzględniono ją przy wyznaczaniu procentowej zawartości materii organicznej i CaCO_3 . Analizy pokazały również, że węglany rozkładają się w temperaturze bliskiej 700°C, a rozkład materii organicznej kończy się w ok. 400°C. W związku z tym zdecydowano się poddać próby dwuetapowemu wygrzewaniu w piecu muflowym w: 480°C i 900°C przez okres 1h, każde poprzedzone i zakończone pomiarem masy próbki.

Należy pamiętać, że w zakresie typowych temperatur rozkładu kalcytu (700–750°C) rozkładowi ulega także dolomit – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, jeśli jest on obecny w próbce (Dean, 1974). Ponadto, w niższych temperaturach (280–400°C) może uwalniać się woda związana chemicznie w postaci grup wodorotlenkowych, a węgiel nieorganiczny może być tracony podczas rozkładu takich minerałów jak syderyt - FeCO_3 , magnezyt - MgCO_3 , czy rodochrozyt - MnCO_3 (Sutherland, 1998). Występowanie związków zawierających Mg jest mało prawdopodobne ze względu na niską zawartość tych metali w badanych osadach (por. rozdz. 4.5). Rodochrozyt, ze względu na jego znaczne koncentracje w wielu analizowanych próbkach, mógł wpłynąć na zawyżenie procentowej zawartości materii organicznej w próbce. Udział frakcji nieorganicznej i organicznej w osadach jeziornych wyznaczany przy pomocy metody LOI zależy w pewnym stopniu od takich czynników jak czas wygrzewania, wielkość próbki, czy też rozmieszczenie przestrzenne próbek w piecu (Heiri i in., 2001). Dlatego zmierzone wartości są obarczone dodatkowymi niepewnościami trudnymi do oszacowania.

4.6. Wyznaczanie zawartości metali w próbkach osadów

Zawartość metali w analizowanych próbkach osadów z jeziora Gościąg wyznaczana była za pomocą spektrometru emisyjnego z argonową plazmą wzbudzoną indukcyjnie przez zmienne pole elektromagnetyczne (ICP-AES). Wysuszone próby osadu w temperaturze 40°C były rozpuszczane w mineralizatorze mikrofalowym w 65% kwasie azotowym w temperaturze 230°C pod ciśnieniem 30atm i w postaci aerozolu wprowadzone w środowisko plazmy. Pomiary wykonane zostały na spektrometrze emisyjnym PLASMA40 firmy Perkin Elmer w laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału GGiOŚ AGH. Typowa procentowa niepewność pomiarowa dla analizowanych metali wynosiła od 3% do 5%.

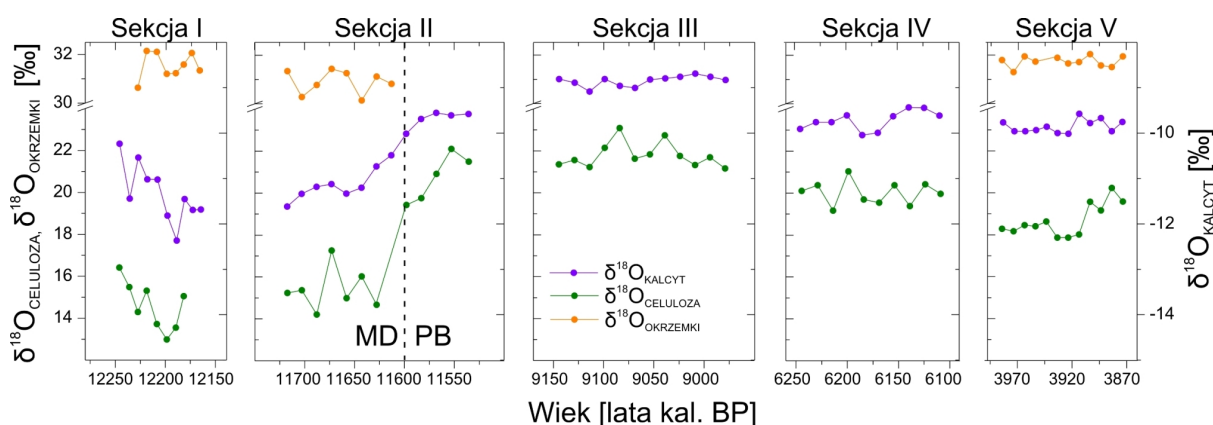
5. DYSKUSJA WYNIKÓW

W niniejszym rozdziale przedyskutowane zostaną trzy grupy wyników uzyskanych w ramach realizacji rozprawy doktorskiej. W rozdziałach 5.1, 5.2 i 5.3 omówione zostaną szczegółowo informacje uzyskane z analiz pięciu sekcji rdzenia G7/2002. Obejmują one parametry izotopowe (skład izotopowy tlenu w kalcycie okrzemkach i celulozie, skład izotopowy węgla w kalcycie i materii organicznej, skład izotopowy azotu w materii organicznej) oraz inne wielkości charakteryzujące osad (zawartość CaCO_3 , zawartość wybranych metali, zawartość materii organicznej, stosunek C/N w materii organicznej). W rozdziale 5.4 przedstawiona zostanie dyskusja wyników analiz fragmentu rdzenia G1/96 obejmującego ważny epizod w ewolucji jeziora Gościąg, mianowicie przejście z Młodsze Dryasu do Holocenu (od 11765 lat BP do 11355 lat BP). Analiza ta opiera się o wyniki analiz sekwencji 104 prób obejmujących okresy 2-letnie, pobieranych w sposób ciągły lub dwuletnich odstępach. W rozdziale 5.5, przedyskutowano wyniki analiz składu izotopowego kalcytu w 10-letnich próbach osadu pobieranych co 40 lat w całym dostępnym fragmencie rdzenia G7/2002. Wyniki te zostaną porównane z wcześniejszymi analizami frakcji węglanowej przeprowadzonymi na rdzeniu G1/87.

W rozdziale tym omówiono również przygotowanie syntetycznych przebiegów zmienności $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ kalcytu w osadach oraz zrekonstruowanego zapisu $\delta^{18}\text{O}$ wody epilimnionu, obejmujących cały okres sedimentacji w jeziorze Gościąg. Przebiegi te zostaną wykorzystane w rozdziale 6 jako materiał odniesienia w modelowaniu zmian bilansu hydrologicznego i obiegu węgla w jeziorze Gościąg.

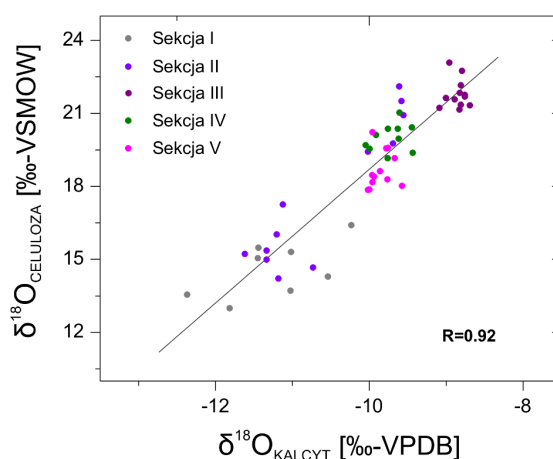
5.1. Zmiany temperatury wody i bilansu hydrologicznego jeziora

Analiza składu izotopowego tlenu w celulozie frakcji organicznej ($\delta^{18}\text{O}_{\text{CELULOZA}}$), w okrzemkach ($\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}}$) oraz w kalcycie ($\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$) w pięciu sekcjach osadów pobranych z rdzenia G7/2002 stała się podstawą do rekonstrukcji zmian temperatury wody w epilimnionie jeziora Gościąg oraz zmian jego bilansu hydrologicznego w okresie ostatnich 12 tysięcy lat. Zmienność trzech analizowanych parametrów izotopowych w funkcji czasu przedstawiono na rys.5.1. Wartości liczbowe $\delta^{18}\text{O}$ celulozy, okrzemek i kalcytu podane są w Dodatku D.



Rys.5.1. Zmiany składu izotopowego tlenu w celulozie ($\delta^{18}\text{O}_{\text{CELULOZA}}$), w kalcycie ($\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$) oraz w okrzemkach ($\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}}$) w obrębie pięciu analizowanych sekcji rdzenia G7/2002. Skład izotopowy kalcytu wyrażony jest względem standardu VPDB, natomiast skład izotopowy celulozy i okrzemek względem VSMOW.

Największą zmiennością charakteryzuje się skład izotopowy tlenu w celulozie. Zmienia się on w zakresie od ok. 14‰ (średnia wartość dla okresu Młodszy Dryas) do ok. 22‰ w okresie wczesnego Holocenu, po czym maleje do wartości ok. 19‰ między 3890 a 3770 lat BP. Skład izotopowy tlenu w kalcycie zmienia się w znacznie mniejszym zakresie: od ok. -11‰ (średnia dla Młodszy Dryas), z szerokim maksimum ok. -9‰ we wczesnym Holocenie i ok. 9,5‰ 3900 lat temu. Najmniejszą zmienność wykazuje skład izotopowy tlenu w okrzemkach. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ zmieniają się w granicach od 30,1‰ do 32,1‰. W drugiej połowie Sekcji II (przejście MD/PB) oraz w Sekcjach III i IV nie znaleziono skorupki okrzemek z osadu. Przyczyny ich nieobecności w osadzie nie są znane. W obrębie przejścia z Młodszy Dryas do Holocenu zmiany parametrów fizykochemicznych w jeziorze miały gwałtowny przebieg. Być może silny wzrost temperatury wody w jeziorze i zmiany w jej składzie chemicznym spowodowały zanik populacji tych prymitywnych organizmów lub spowodowały rozpuszczenie pancerzyków krzemowych zdeponowanych w osadzie. Nieobecność okrzemek w osadach mogła być również spowodowana wyparciem ich z systemu przez inne gatunki alg. Taka sytuacja miała najprawdopodobniej miejsce w jeziorze Gościąż, ponieważ, jak pokazują poprzednie badania, około 11620 lat BP zaczął zakwitać w jeziorze *Tetraedron minimum* w odpowiedzi na wzrost temperatury (Ralska-Jasiewiczowa i in., 2003). Bujny zakwit tej algi mógł z łatwością wypreć inne gatunki alg ze środowiska wodnego. Okrzemki „powróciły” do osadów jeziora w późnym Holocenie (Sekcja V).



Rys.5.2. Skład izotopowy tlenu w celulozie ($\delta^{18}\text{O}_{\text{CELULOZA}}$) w funkcji zmian składu izotopowego tlenu w kalcycie ($\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$) w obrębie pięciu analizowanych sekcji rdzenia G7/2002.

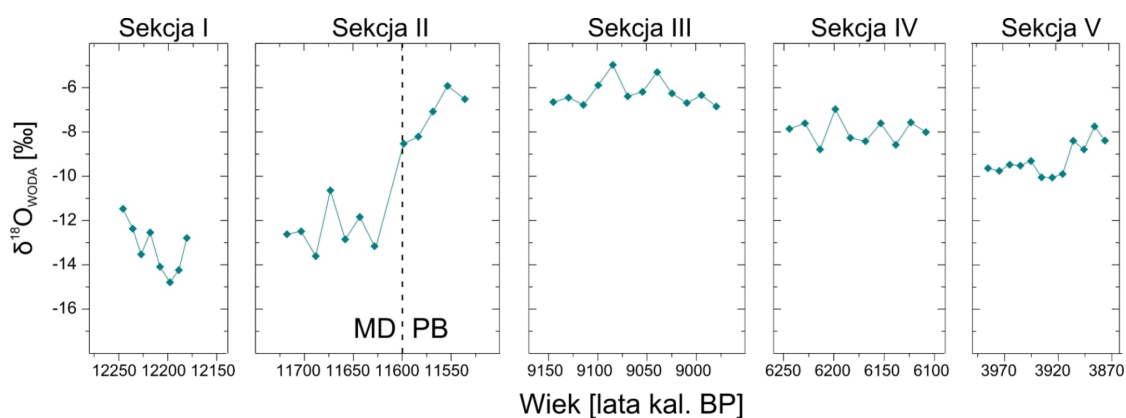
Chociaż w przekroju całej historii jeziora skład izotopowy tlenu w celulozie dobrze koreluje ze składem izotopowym tlenu w kalcycie (rys.5.2), w obrębie poszczególnych sekcji rdzenia G7/2002 zależność ta ma różny charakter a nawet całkowicie zanika (jak np. w Sekcji III i V). Związek między składem izotopowym celulozy i składem izotopowym kalcytu realizowany jest przede wszystkim poprzez skład izotopowy wody jeziornej.

5.1.1. Rekonstrukcja zmian składu izotopowego wody w jeziorze

Współczynnik frakcjonowania izotopów tlenu między wodą i celulozą w materii organicznej, która powstała w tejże wodzie nie zależy od temperatury (por. rozdz. 2.3.6), zatem zmiany składu izotopowego tlenu w celulozie materii organicznej wyprodukowanej w jeziorze mogą zostać użyte do zrekonstruowania zmian składu izotopowego wody jeziornej. Do obliczeń wykorzystano ogólnie przyjętą wartość współczynnika frakcjonowania $\alpha_{\text{cell-H}_2\text{O}} = 1,028 \pm 0,001$

(Sternberg, 1989; Wolfe i in., 2001; Sternberg i in., 2003) oraz zmierzone zmiany składu izotopowego celulozy w pięciu analizowanych sekcjach rdzenia G7/2002. Wyliczony w powyższy sposób skład izotopowy tlenu w epilimnionie jeziora Gościąż w obrębie wszystkich pięciu analizowanych sekcji przedstawiono na rys.5.3.

W obrębie Sekcji I (Młodszy Dryas) skład izotopowy wody waha się między -11,5‰ a -14,8‰ ze średnią równą -13,2‰. Skład izotopowy wody jeziornej kontrolowany jest przede wszystkim poprzez skład izotopowy opadów na terenie zlewni jeziora. Jest on także funkcją bilansu hydrologicznego jeziora, który można scharakteryzować poprzez podanie wartości stosunku I_{tot}/E , gdzie I_{tot} oznacza całkowity dopływ wód do jeziora, a E oznacza strumień parowania. Skład izotopowy opadów w Europie Zachodniej w okresie Młodszego Dryasu został zrekonstruowany z pomiarów składu izotopowego tlenu skorupki małżoraczków żyjących w strefie dennej jeziora Ammersee w południowych Niemczech (Grafenstein i in., 1999). Fluktuował on wokół wartości -13,5‰. Dzisiejsze wartości składu izotopowego opadów dla tego regionu wynoszą ok. -10,5‰ (Grafenstein i in., 1996), natomiast dla zlewni jeziora Gościąż jest ona wyższa o prawie 1‰ i wynosi ok. -9,5‰ (Wachniew, 1995; d'Obyrn i in., 1997). Jeżeli przyjąć, że skład izotopowy opadów w rejonie jeziora Gościąż był w Młodszym Dryasie podobny, bądź nawet nieco niższy niż w południowych Niemczech (bliskość cofającego się lądolodu skandynawskiego), to zrekonstruowany skład izotopowy jeziora wskazuje, iż jego wzbogacenie izotopowe w stosunku do opadów było w owym czasie niewielkie (prawdopodobnie ok. 0,5‰). Dzisiejsze wzbogacenie izotopowe epilimnionu jeziora Gościąż wynosi ok. 2‰ (por. rozdz. 3.1.2). Minimalne wzbogacenie izotopowe jeziora Gościąż w okresie Młodszego Dryasu sugeruje odmienny bilans hydrologiczny (wysoki stosunek I_{tot}/E).



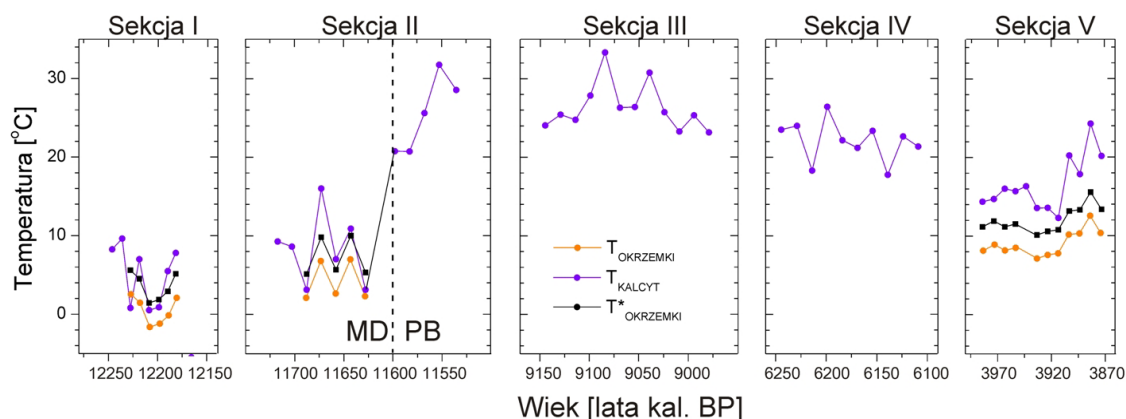
Rys.5.3. Zmiany składu izotopowego tlenu wody w epilimnionie jeziora Gościąż, w obrębie pięciu sekcji rdzenia G7/2002, zrekonstruowane na podstawie zmierzonych zmian składu izotopowego tlenu w celulozie wyekstrahowanej z jeziornej materii organicznej.

W obrębie przejścia z Młodszego Dryasu do Holocenu skład izotopowy tlenu wody jeziornej zmienia się aż o 7‰ w przeciągu 80 lat. Tak znaczne wzbogacenie wody w tlen ^{18}O nie można przypisać tylko zmianom składu izotopowego opadów na terenie zlewni. Dane podane przez Grafensteina i in., (1999) wskazują, że przesunięcie składu izotopowego opadów w regionie jeziora Ammersee dla przejścia MD/PB wynosi ok. 1,8‰. Przyjmując, że w rejonie jeziora Gościąż przesunięcie składu izotopowego opadów wyniosło w tym czasie 2‰, pozostałe 4,5‰ obserwowanego przesunięcia składu izotopowego wody jeziornej musiało być spowodowane innymi czynnikami (zmiana wilgotności względnej powietrza, zmiana bilansu hydrologicznego jeziora). Stosunek I_{tot}/E mógł wtedy zmniejszyć

swą wartość z 30–35 charakterystycznych dla okresu Młodsze Dryasu nawet do wartości 3–4. W Holocenie, $\delta^{18}\text{O}$ wody jeziornej maleje stopniowo, od wartości ok. -6‰ (ok. 9 tys. lat BP) do wartości ok. -10‰ w pierwszej połowie Sekcji IV (ok. 3900 lat BP), a następnie rośnie do wartości ok. -8‰ pod koniec tej sekcji. Współczesny, średni skład izotopowy wody w jeziorze Gościąg wynosi ok. -7,6‰, przy stosunku I_{tot}/E wynoszącym ok. 10 (Wachniew, 1995). Zmiany bilansu hydrologicznego jeziora Gościąg w przeszłości dyskutowane są szczegółowo w rozdziale 6.1.

5.1.2. Rekonstrukcje zmian temperatury wody w jeziorze w oparciu o termometry izotopowe

Na podstawie zrekonstruowanych zmian składu izotopowego wody w jeziorze ($\delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}$) oraz składu izotopowego kalcytu ($\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$) i okrzemek ($\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}}$) podjęto próbę rekonstrukcji temperatury epilimnionu jeziora stosując równolegle dwa termometry izotopowe: termometr kalcytowy i termometr okrzemkowy (por. rozdz.2.2.2.1 i 2.2.2.2). Efektywne temperatury epilimnionu wyznaczone w oparciu o równania (2.2) i (2.3) przedstawiono na rys.5.4. Wartości liczbowe wyznaczonych temperatur zebrano w Tabeli D4 (Dodatek D). Oba sygnały temperaturowe są dobrze skorelowane (rys.5.5), zwłaszcza w pierwszych dwóch analizowanych sekcjach rdzenia G7/2002, przy czym termometr okrzemkowy pokazuje generalnie niższą temperaturę epilimnionu w porównaniu z termometrem kalcytowym.



Rys. 5.4. Efektywne temperatury epilimnionu jeziora Gościąg wyznaczone przy pomocy termometru kalcytowego i okrzemkowego. Dla termometru okrzemkowego pokazano również temperaturę (T^*) wyznaczoną na podstawie zmodyfikowanego równania (2.3) – patrz tekst.

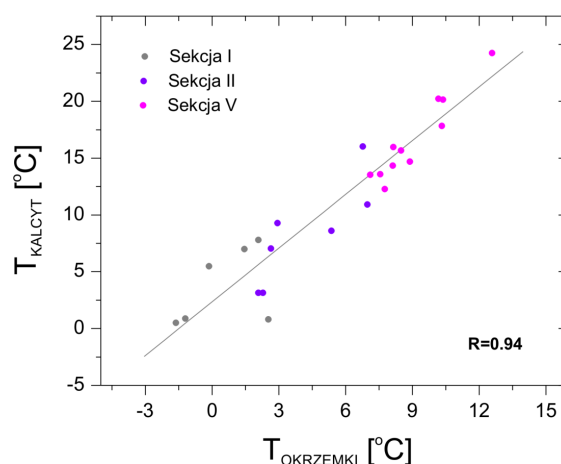
Temperatura epilimnionu jeziora, zrekonstruowana z wykorzystaniem termometru kalcytowego zmienia się w szerokim zakresie. W Młodszym Dryasie waha się w przedziale 1–10°C, na przejściu MD/PB rośnie do ok. 30°C i pozostaje na takim poziomie we wczesnym Holocenie (Sekcja III), następnie obniża się stopniowo do ok. 20°C w Sekcji IV (6250–6100 lat BP). W pierwszej części Sekcji V (3990–3910 lat BP) fluktuuje wokół wartości ok. 15°C, a w drugiej części wzrasta do wartości ok. 20°C. Średnia temperatura epilimnionu we współczesnym jeziorze Gościąg dla okresu wytrącania się kalcytu wynosi 16,4°C (por. tab. 5.1).

Temperatura epilimnionu wyznaczona z termometru okrzemkowego jest systematycznie niższa w porównaniu ze wskazaniami termometru kalcytowego. Różnica rzędu 2–6°C w Młodszym Dryasie rośnie do ok. 8–10°C w późnym Holocenie. Ponadto, termometr

okrzemkowy generuje w Młodszym Dryasie ujemne temperatury epilimnionu dla trzech próbek. Ujemne temperatury są nierealistyczne i wymagają bliższej dyskusji. Ujemne temperatury mogłyby być generowane przez termometr okrzemkowy, jeżeli rzeczywiste wartości $\delta^{18}\text{O}$ wody epilimnionu, w której powstały okrzemki, były znacząco niższe od tych oszacowanych z pomiaru składu izotopowego tlenu w celulozie. Taki efekt mógłby wystąpić, gdyby główna frakcja organiczna była odkładana w osadzie w miesiącach letnich, kiedy jezioro wykazuje największe wzbogacenie izotopowe na skutek parowania. Jednakże, z uwagi na minimalne wzbogacenie izotopowe jeziora w okresie Młodszego Dryasu (por. dyskusja powyżej), taki efekt jest mało prawdopodobny. Źródłem ujemnych temperatur może być również samo równanie termometryczne (równ.2.3). Ze względu na empiryczny charakter tego równania, jak również na fakt, że oparte jest ono głównie o dane oceaniczne, dopuszczalne są jego modyfikacje. Wyraz wolny w równaniu (2.3) zmodyfikowano w ten sposób, aby temperatury generowane przez termometr okrzemkowy dla Młodszego Dryasu były możliwie bliskie temperaturom generowanym przez termometr kalcytowy. Zmodyfikowana postać równania (2.3) ma następującą postać:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 11,02 - 2,04(\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}} - 41,5) \quad (5.1)$$

Temperatury wyznaczone na podstawie równania (5.1) pokazano również na rys.5.4 (T^*). Jak widać z rys.5.4, mimo dobrej zgodności dla okresu Młodszego Dryasu, wskazania obu termometrów nadal różnią się znacząco w Sekcji V; termometr okrzemkowy pokazuje systematycznie niższe temperatury. Różnica ta może odzwierciedlać rzeczywiste różnice temperatury wody w okresie zakwitu okrzemek (kwiecień, maj) oraz maksimum wytrącania się kalcytu (miesiące letnie).



Rys.5.5. Relacja między efektywną temperaturą epilimnionu jeziora Gościąg wyznaczoną w oparciu o termometr kalcytowy i okrzemkowy dla trzech sekcji rdzenia G7/2002, w których obecne były okrzemki.

Szerszej dyskusji wymagają również temperatury epilimnionu wyznaczone w oparciu o termometr kalcytowy. Efektywne temperatury epilimnionu na poziomie 30°C , wyznaczone dla wczesnego Holocenu (Sekcja III) są zdecydowanie za wysokie. Przyczyną zawyżonych temperatur mogą być efekty kinetyczne związane z wytrącaniem się kalcytu (por. rozdz. 2.2.2.1.) W Tabeli 5.1 podano porównanie zmierzonych i obliczonych efektywnych temperatur epilimnionu dla współczesnego jeziora Gościąg, oparte na danych doświadczalnych zawartych w pracy (Wachniew, 1995). Jak wynika z Tabeli 5.1, temperatury epilimnionu wyliczone w oparciu o opublikowane w literaturze zależności temperaturowe

współczynnika frakcjonowania izotopów tlenu w układzie kalcyt-woda są znacznie zawyżone w stosunku do temperatury mierzonej. Dla zależności (2.2), na podstawie której wyliczano temperatury epilimnionu pokazane na rys.5.4, różnica ta wynosi ok. 4°C.

Aby skorygować, przynajmniej częściowo, wpływ efektów kinetycznych na wskazania termometru kalcytowego, obok temperatur absolutnych wyznaczono również różnice temperatur dla epilimnionu jeziora Gościąg, przyjmując jako punkt odniesienia warunki panujące w okresie Młodszy Dryas (Seksja I). Przedstawiono je na rys.5.6 (ΔT_{CC}) i porównano z analogicznymi różnicami wyznaczonymi dla termometru okrzemkowego (ΔT_{SC}) oraz z różnicami wyznaczonymi bezpośrednio ze składu izotopowego tlenu kalcytu (ΔT_C). Zależności, na podstawie których wyznaczone zostały odpowiednie różnice temperatur, wyprowadzono w Dodatku B, natomiast wartości liczbowe zestawione zostały w Tabeli D.4 w Dodatku D.

Tabela 5.1. Porównanie mierzonych i wyliczonych wartości temperatury i składu izotopowego wody w epilimnionie oraz składu izotopowego wytrącającego się kalcytu we współczesnym jeziorze Gościąg. Dane na podstawie obserwacji prowadzonych w jeziorze Gościąg w okresie od 2 kwietnia do 19 października 1993 roku (Wachniew, 1995).

Parametr	Wartość
1. Temperatura epilimnionu ¹ :	16,4°C
2. Skład izotopowy ($\delta^{18}O$) epilimnionu ¹ :	-7,5 ‰
3. Średni skład izotopowy kalcytu ($\delta^{18}O$) zbieranego w pułapkach ² :	-8,9 ‰
4. Obliczony skład izotopowy kalcytu ($\delta^{18}O$):	
a) Friedman i O'Neil, 1977	-7,6 ‰
b) Kim i O'Neil, 1997	-8,0 ‰
c) Coplen, 2007	-6,4 ‰
5. Obliczona efektywna temperatura epilimnionu ³ :	
a) Friedman i O'Neil, 1977	22,3°C
b) Kim i O'Neil, 1997	20,6°C
c) Coplen, 2007	29,1°C

1) - wartość średnia wyliczona na podstawie pomiarów wykonywanych w odstępach miesięcznych

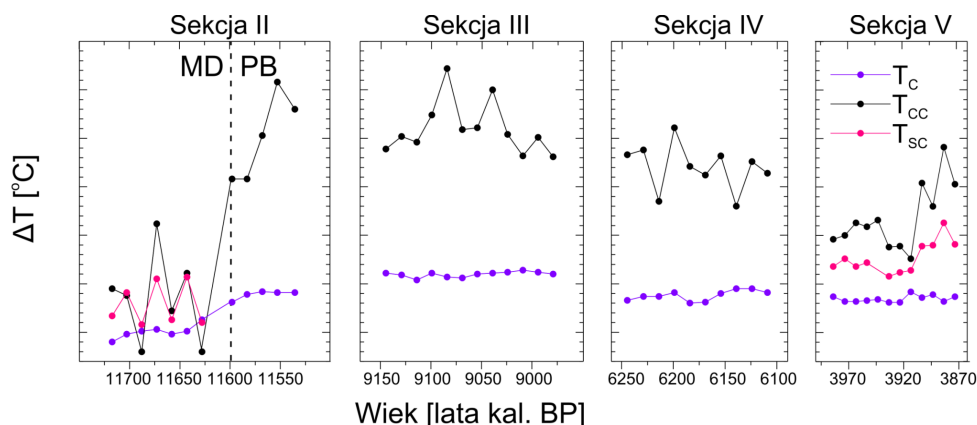
2) - średnia ważona obliczona na podstawie składu izotopowego prób kalcytu zbieranego w pułapkach w odstępach miesięcznych (ważenie masą kalcytu)

3) - temperatura wyliczana na podstawie zmierzonych średnich wartości $\delta^{18}O$ kalcytu i wody, przy pomocy zależności temperaturowych współczynnika frakcjonowania w układzie kalcyt-woda opublikowanych przez różnych autorów

Jak widać na rys.5.5, zmiany temperatur wyznaczone z termometru kalcytowego i okrzemkowego bardzo dobrze korelują za sobą w Młodszym Dryasie. Fluktuacje temperatury w 100-letnim okresie bezpośrednio poprzedzającym gwałtowny wzrost temperatury przy przejściu z Młodszy Dryas do Holocenu widoczne są we wskazaniach obu termometrów, choć amplituda zmian jest niższa w przypadku termometru okrzemkowego. Warto zwrócić uwagę na fakt, że takie oscylacje zostały również zidentyfikowane dla innych parametrów mierzonych w osadzie (Ralska-Jasiewiczowa i in., 2003).

Zmiana temperatury epilimnionu jeziora w obrębie przejścia MD/PB jest znaczna – sięga ok. 20°C. Podobne wartości obserwowane są we wczesnym Holocenie (Seksja III). Tak duża zmiana jest prawdopodobnie wynikiem nałożenia się dwóch efektów: (i) wzrostu średniej

temperatury powietrza, a co za tym idzie temperatury wody, oraz (ii) pojawienia się stratyfikacji wód jeziora w lecie i wynikającego z tego znacznego wzrostu temperatury epilimnionu. Pewien wpływ mogło mieć również ewentualne przesuwanie się okresu najbardziej intensywnej depozycji kalcytu w kierunku miesięcy letnich charakteryzujących się maksymalną temperaturą (lipiec, sierpień). W środkowym i późnym Holocenie (Sekcje IV i V) obserwowana zmiana temperatury stopniowo maleje osiągając wartość $\Delta T_{CC} \approx 15^\circ\text{C}$ pod koniec Sekcji V.



Rys.5.6. Zmiany temperatury epilimnionu jeziora Gościąg, odniesione do warunków panujących w Młodszy Dryasie (sekcja I) zrekonstruowane w oparciu o termometr kalcytowy i okrzemkowy oraz w oparciu o skład izotopowy tlenu w kalcytynie (patrz Dodatek B).

Zmiany temperatury wyliczone na podstawie zmian składu izotopowego tlenu w CaCO_3 (ΔT_C) są znacznie łagodniejsze i sięgają $5-6^\circ\text{C}$ (przejście MD/PB i wczesny Holocen). Wynika to z niezachowania silnych założeń przyjętych przy wyprowadzaniu zależności, na podstawie której obliczano odpowiednie wartości ΔT_C . Założenia te są następujące: (i) zmiany składu izotopowego wód epilimnionu są kontrolowane tylko przez zmiany składu izotopowego opadów na obszarze zlewni jeziora, oraz (ii) zmiany temperatury wody w epilimnionie są identyczne ze zmianami średniej rocznej temperatury powietrza. Niezachowanie założenia (i) wynika z faktu, iż przy przejściu z Młodszy Dryas do Holocenu drastycznie zmienił się bilans hydrologiczny jeziora i związane z nim wzbogacenie izotopowe epilimnionu. Jednocześnie na skutek pojawienia się sezonowej stratyfikacji temperatura epilimnionu wzrosła znacznie bardziej niż średnia roczna temperatura powietrza.

5.1.3. Wiarygodność termometrów izotopowych

Powstaje pytanie, jaka jest niepewność temperatur epilimnionu jeziora Gościąg w przeszłości, wyznaczonych z wykorzystaniem termometrów izotopowych, zarówno wartości bezwzględnych jak i różnic temperatur odniesionych do warunków panujących w Młodszy Dryasie. Na niepewność tę składają się dwa rodzaje błędów: niepewność związana bezpośrednio z wielkościami pomiarowymi oraz możliwy błąd systematyczny wynikający z założeń poczynionych przy konstrukcji termometrów.

Niepewności wielkości mierzonych bezpośrednio w osadach ($\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}}$) wynoszą odpowiednio $0,1\text{‰}$ i $0,2\text{‰}$ (por. rozdz.4). Niepewność określenia składu izotopowego wody epilimnionu ($\delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}$) wynika bezpośrednio z niepewności oznaczenia składu izotopowego celulozy i wynosi $0,5\text{‰}$. Prawo przenoszenia błędów zastosowane do

zależności definiujących termometry izotopowe i wielkości względnych zmian temperatury (równania B.1, B.2, B.8, B.11, B.12) prowadzi do niepewności złożonych na poziomie 2-3°C dla termometru węglanowego i ponad 1°C dla termometru krzemowego.

Oprócz niepewności przypadkowych wynikających z procesu pomiarowego, rekonstruowane temperatury epilimnionu jeziora Gościąg obarczone mogą być błędami systematycznymi wynikającymi z odstępstw od założeń, przy jakich zostały wyprowadzone równania definicyjne dla wykorzystanych w pracy termometrów izotopowych. Źródłem błędów systematycznych mogą być różnice w składzie izotopowym wody epilimnionu, w której formowały się poszczególne frakcje osadu wykorzystywane przy obliczaniu temperatury (materia organiczna, okrzemki, kalcyt). Ważnym czynnikiem, który może być źródłem błędów systematycznych są kinetyczne efekty izotopowe związane z wytrącaniem się kalcytu w jeziorze (por. tab.5.1). Wielkość tych efektów zależy m.in. od szybkości wytrącania CaCO_3 , stąd może ona być różna dla różnych okresów sedimentacji w jeziorze. Obliczanie temperatur względnych (rys.5.6) eliminuje wpływ efektów kinetycznych pod warunkiem, że były one stałe w przeszłości. Przebieg zmian temperatur względnych epilimnionu jeziora Gościąg wyznaczonych tylko ze składu izotopowego kalcytu (rys.5.6, ΔT_C) pokazuje, jakie mogą być konsekwencje niezachowania założeń poczynionych przy wyprowadzaniu zależności definiującej obliczane zmiany temperatury. Zależność typu (B.8) jest często wykorzystywana w literaturze bez odpowiedniej troski i sprawdzenia, czy założenia leżące u podstaw tej zależności istotnie były spełnione.

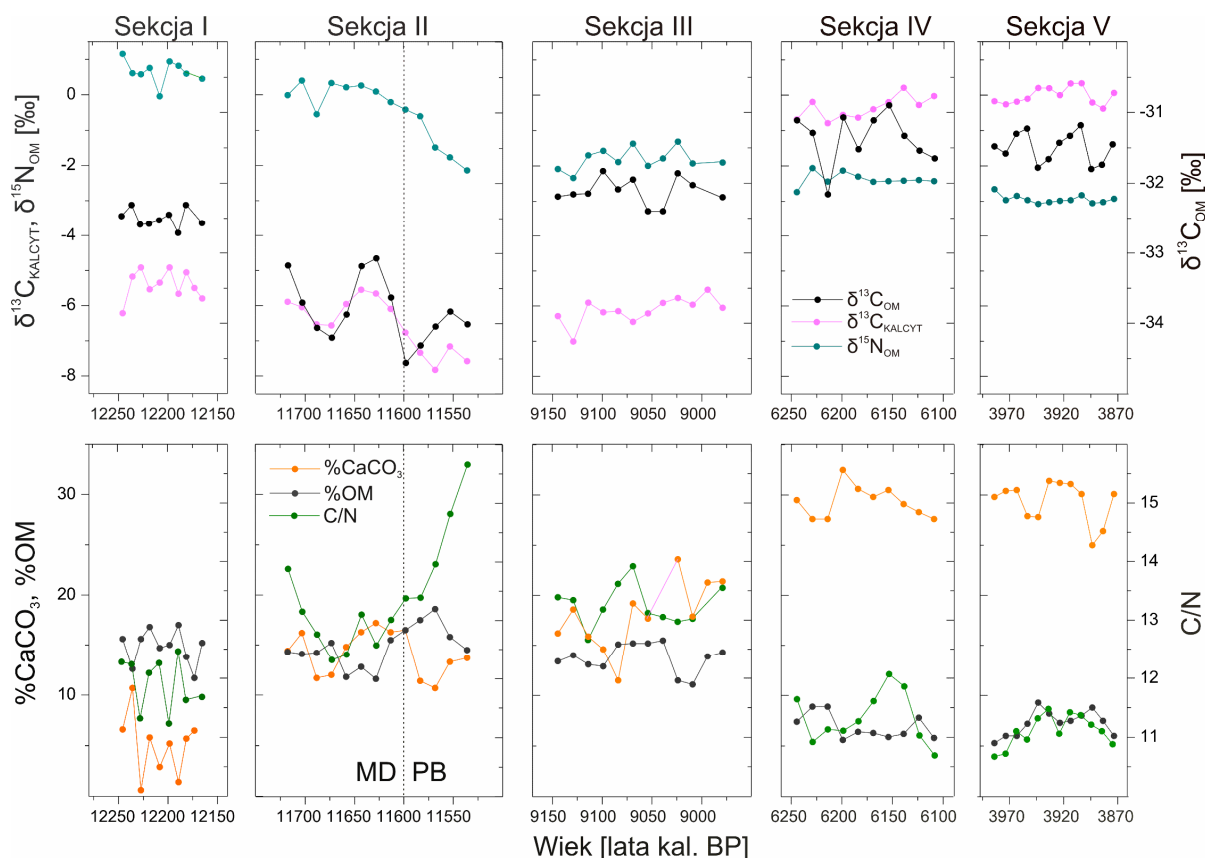
5.2. Zmiany w obiegu węgla i azotu w jeziorze

W celu lepszego poznania zmian, które zaszły w przeszłości w obiegu azotu i węgla w jeziorze Gościąg, analizie poddano pięć sekcji rdzenia G7/2002. Z dziewięciu analizowanych wskaźników, w niniejszym rozdziale przedyskutowane zostanie bardziej szczegółowo sześć z nich: (i) zawartość materii organicznej – %OM, (ii) stosunek zawartości węgla organicznego i azotu organicznego – C/N, (iii) zawartość kalcytu – % CaCO_3 , (iv) skład izotopowy węgla materii organicznej – $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$, (v) skład izotopowy azotu materii organicznej – $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$, oraz (vi) skład izotopowy kalcytu – $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$. Zmienność wyżej wymienionych wskaźników w funkcji czasu pokazano na rys.5.7.

Z rys.5.7 wynika, iż $\delta^{13}\text{C}$ kalcytu mieści się w granicach od -8‰ do 0‰, odzwierciedlając zmiany w składzie izotopowym rezerwuaru węgla oraz aktywności biologicznej w systemie (por. rozdz.6.2). Niskie wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ (-35‰ do -31‰), $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ (-3‰ do +1‰) oraz stosunku węgla organicznego do azotu C/N (10 do 16) świadczą o tym, że materia organiczna zakumulowana w misie jeziora jest głównie wytworem organizmów wodnych, w szczególności alg. Zmierzona zawartość CaCO_3 i materii organicznej waha się odpowiednio od 1% do ponad 30% oraz od 5% do 20%. Zawartość węglanów odpowiada na zmiany produkcji pierwotnej w systemie oraz jest funkcją dostępności Ca. Zmierzona zawartość materii organicznej ma charakter orientacyjny (por. rozdz.4.4) i jest zawyżona dla dwóch pierwszych sekcji z powodu obecności znacznych ilości węglanu manganu (por. rozdz. 5.3).

Skład izotopowy zakumulowanej materii organicznej jest nie tylko odzwierciedleniem zmian w obiegu węgla i azotu w systemie, ale silnie wiąże się z rozkładem materii organicznej z udziałem mikroorganizmów. Występowanie procesów rozkładu zmienia do pewnego stopnia skład izotopowy pozostałej biomasy, utrudniając rekonstrukcje paleo-środowiskowe. Śledząc zmiany $\delta^{15}\text{N}$ materii organicznej i stosunku C/N w osadach

glebowych i torfowych wysnuto hipotezę, że wartości te korelują się tym silniej, im intensywniejszej degradacji podlegał materiał biologiczny po sedimentacji (*Blackford i Chambers, 1993; Wynn, 2007*). Natomiast brak korelacji świadczy o dobrym zachowaniu materii organicznej w osadach i jej pierwotnego składu izotopowego.



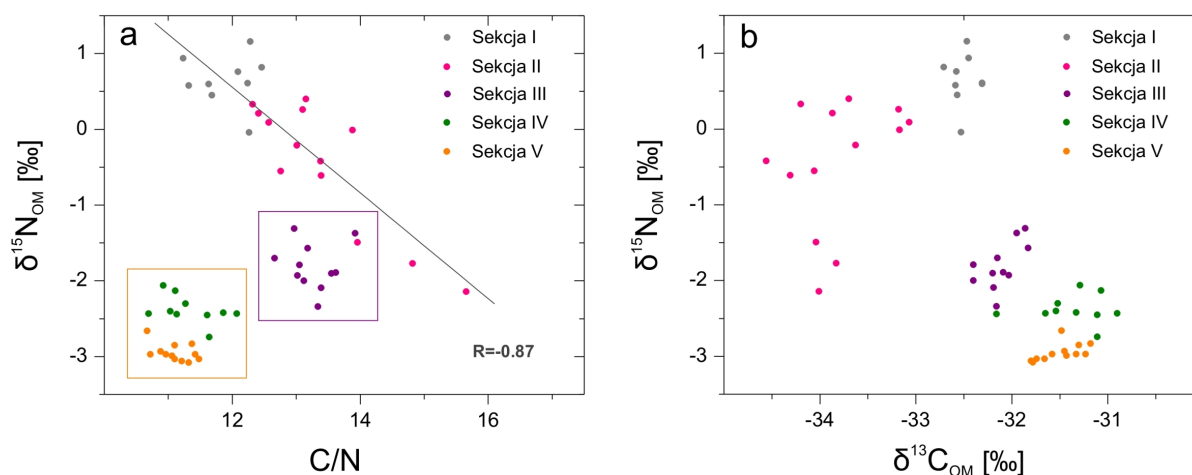
Rys.5.7. Analizowane wskaźniki ($\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$, zawartość kalcytu i materii organicznej oraz stosunek węgla do azotu we frakcji organicznej) w pięciu sekcjach rdzenia G7/02.

Analiza zmian $\delta^{15}\text{N}$ i stosunku C/N w pięciu sekcjach rdzenia G7/2002 pokazała, że liniowa zależność między tymi wielkościami występuje dla okresu Młodszy Dryas oraz przejścia MD/PB. Zmniejszającej się wartości stosunku C/N towarzyszy coraz większe wzbogacenie izotopowe azotu. Dominacja cięższego izotopu w systemie często wiąże się z procesami silnego utleniania amoniaku i denitryfikacji azotanów, podczas których dochodzi do silnej dyskryminacji cięższego izotopu pozostawianego w osadach (*Teranes i Bernasconi, 2000*). Natomiast możliwość związania jonu amonowego na minerałach ilastych wpływa na obniżenie wartości C/N (*Viner, 1975*).

Na skutek intensywnych przemian mikrobiologicznych skład izotopowy węgla materii organicznej ulega także pewnej modyfikacji. Prawdopodobnie wartości oryginalnej materii organicznej wyprodukowanej w jeziorze Gościąg były nieco niższe od zmierzonych (średnia - 32,5‰). Przebieg zmian $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ nie wykazuje zależności od $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ (por. rys.5.8b), ponieważ sygnały te kształtowane są przez odmienne procesy i z udziałem innych rezerwuarów.

Skład izotopowy węgla jeziornej materii organicznej jest silnie związany ze składem izotopowym rezerwuaru TDIC w jeziorze, który jest również podstawą formowania się składu

izotopowego wytrącających się węglanów. Skład izotopowy węgla TDIC jest kontrolowany przez dwa procesy związane z aktywnością biologiczną: procesy fotosyntezy i respiracji. Dodatkowo kształtowany jest on przez wymianę z atmosferą oraz poprzez TDIC niesiony przez wody podziemne, którego skład izotopowy determinowany jest przez procesy zachodzące na terenie zlewni (por. rys.2.1). Zmiany $\delta^{13}\text{C}$ kalcytu odzwierciedlają zatem zmiany wzajemnych proporcji między strumieniami węgla dopływającego i usuwanego z systemu. Silnie zubożony izotopowo kalcyt w Sekcji I może być konsekwencją słabej produkcji pierwotnej.



Rys.5.8. a - Zależność składu izotopowego azotu ($\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$) od stosunku C/N w materii organicznej dla pięciu sekcji rdzenia G7/2002. b - Zależność składu izotopowego azotu od składu izotopowego węgla materii organicznej w tych samych próbkach.

Równoległe z procesami produkcji materii organicznej i wytrącania kalcytu, które mają miejsce w epilimnionie, w hipolimnionie odbywa się częściowa mineralizacja obumarłych szczątków flory i fauny, a powstający CO_2 jest wzbogacony w izotop ^{12}C w stosunku do TDIC. Ze względu na niską temperaturę oraz wysokie ciśnienie hydrostatyczne w głębszych partiach jeziora, dwutlenek węgla łatwo ulega rozpuszczeniu zasilając rezerwuuar TDIC w izotop ^{12}C . Jeśli rozkład materii organicznej odbywa się w osadach w warunkach beztlenowych to zachodzi on głównie na drodze metanogenezy. Powstający metan (ok. -60‰) odgazowując poprzez natlenioną kolumnę wody ulega częściowemu bądź całkowitemu utlenieniu, oddając do rezerwuaru TDIC lekki izotopowo węgiel. Badania procesów metanogenezy potwierdzają, że w warunkach sprzyjających utlenianiu metanu i jego prekursorów wytrącają się zubożone w ^{13}C węglany (Jędrysek i Sachanbiński, 1994).

5.2.1. Młodszy Dryas

Okres Młodszego Dryasu w osadach jeziora Gościąg rozciąga się od 12760 do 11620 lat BP. Dla okresu 12250-12200 lat BP obejmującego większą część Sekcji I (bez ostatnich 40-stu lat) analizy pyłków kwiatowych pokazały dość niską aktywność biologiczną w rejonie jeziora (Goslar i in., 1998), która miała wpływ na zredukowaną dostawę materii organicznej do jeziora ze zlewni (zawartość materii organicznej pokazana na rys.5.7 dla tej sekcji jest zawyżona z powodu znacznej zawartości MnCO_3 – por. rozdz.5.3). Z tego powodu wskaźnik C/N mógł być bardziej czuły na niewielkie zmiany proporcji między występującymi w systemie gatunkami, na zmiany dynamiki procesów mineralizacji materii organicznej i jej akumulacji. Dla tego okresu odnotowano najwyższą wartość $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ (0,5‰–1,0‰). Taki

skład izotopowy azotu w materii organicznej mógł się rozwinąć w sytuacji, kiedy podstawowym źródłem azotu dla systemu był gazowy azot atmosferyczny, bezpośrednio pobierany przez organizmy lub rozpuszczany w wodzie jeziora. W takich warunkach największy wkład do produkcji materii organicznej wnosząby sinice. Jednakże mierzony stosunek C/N dla tego okresu, ze średnią na poziomie 12, sugeruje udział również innych kanałów dostawy materii organicznej do systemu, charakteryzującej się znacznie wyższymi wartościami tego wskaźnika niż to ma miejsce w przypadku cyjanobakterii (C/N $\approx$ 5,5). Ponadto, długi okres obecności pokrywy lodowej na jeziorze utrudniał wykorzystanie atmosferycznego N₂ jako źródła azotu. Występowanie pokrywy lodowej i relatywnie wysoka wartość $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ wskazywać może na niedobór tego pierwiastka w systemie. W tym przypadku skład izotopowy azotu w materii organicznej odzwierciedlałby $\delta^{15}\text{N}$ dopływów, które w nieskażonych regionach mogą dostarczać DIN i DON charakteryzujące się wartościami $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ od 0‰ do +10‰ (Kendall, 1998).

Zawartość kalcytu w osadach Młodsze Dryasu jest niewielka i wykazuje silne fluktuacje. Z uwagi na bezpośredni związek wytrącającego się kalcytu ze wzrostem produktywności jeziora, wzrost CaCO₃ w osadach jest często interpretowany jako wzrost średniej temperatury lata (Mullins, 1998). Ilość tego węglanu wytrącającego się współcześnie w jeziorze Gościąż nie wykazuje silnego związku ze zmianami temperatur (Wachniew, 1995). Zawartość kalcytu w osadach tłumaczy się zwykle procesami związanymi z pionowym mieszaniem się wód, obecnością bądź brakiem termicznej stratyfikacji, dostępnością Ca oraz zmianami produkcji pierwotnej. Jak pokazują badania zbiorników wodnych, silna stratyfikacja pionowa i słaba cyrkulacja sprzyja rozwojowi warunków beztlenowych, spowolnieniu procesów rozkładu materii organicznej oraz rozpuszczania kalcytu i w konsekwencji wzrostowi koncentracji tych frakcji w osadach (Imboden i Wüest, 1995). W okresie Młodsze Dryasu koncentracje kalcytu są jednak najniższe, świadcząc o występowaniu procesów o przeciwnym charakterze (dobre natlenienie kolumny wody, szybki rozkład materii organicznej, intensywne mieszanie wody dzięki zwiększonemu przepływowi wód podziemnych przez system).

5.2.2. Przejście MD/PB

Podczas gwałtownego ocieplenia, jakie dokonało się przy wejściu w Holocen, spodziewany jest wzrost troficzności jeziora, który powinien się odzwierciedlać poprzez wyższe wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ i $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ (DeNiro i Epstein, 1981b). Tymczasem, jak widać z rys.5.7, $\delta^{15}\text{N}$ materii organicznej maleje o około 2‰, przy silnym wzroście stosunku C/N. Spadek $\delta^{15}\text{N}$ ze wzrostem temperatury może się wiązać ze skróceniem czasu występowania pokrywy lodowej i zwiększoną dostawą azotu do systemu poprzez wymianę z rezerwuarem atmosferycznym. Dodatkowo wystawienie na działanie wiatrów sprzyjało dobremu mieszaniu się wód epilimnionu, w których powstawała materia organiczna dyskryminująca ciężki izotop azotu i węgla. Towarzyszący malejącej wartości $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ wzrost stosunku C/N odzwierciedla najprawdopodobniej rosnący udział makrofitów w systemie, które rozwijały się w limnicznej pokrywie wegetacyjnej poczynając od 11700 BP (Ralska-Jasiewiczowa i in., 2003). Za wzrost ten może być również częściowo odpowiedzialny napływ materii organicznej ze zlewni jeziora (średnia wartość stosunku C/N materii organicznej w glebach ok. 15) związany ze wzrostem erozji gleb (Hammarlund i in., 2004). Ponadto, tworząca się w systemie jeziora materia organiczna ulegała przyspieszonemu rozkładowi w warunkach tlenowych (por. rozdz. 5.1.3). Nasilony proces rozkładu materii organicznej przyczyniał się prawdopodobnie do obniżania stosunku C/N w przypadku makrofitów i/lub podwyższania w przypadku alg. Stąd, wydaje się, że dla tego okresu procesy rozkładu materii organicznej determinowały stosunek C/N oraz $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ w dużo większym stopniu niż procesy produkcji pierwotnej. Należy tutaj

jeszcze wspomnieć o silnych zakwitach alg *Tetradion Minimum* (Ralska-Jasiewiczowa i in., 2003) po 11600 kal. BP, których ściana komórkowa chroni je przed rozkładem. Dodatkowe polimery węglowe ściany komórkowej podnosiły wartość wskaźnika C/N przy jednoczesnym zachowaniu niskich wartości $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$.

Średnie wartości składu izotopowego węgla materii organicznej i kalcytu są niższe niż w sekcji poprzedniej sugerując napływ lekkiego izotopowo węgla do rezerwuaru TDIC. Stopniowe ocieplenie pod koniec Młodsze Dryasu sprzyjało rozwojowi działalności mikrobiologicznej i zwiększonej dekompozycji lądowej pokrywy wegetacyjnej, prowadząc do wzrostu ciśnienia parcjalnego CO_2 w glebie, które obniża $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ w infiltrujących wodach. Niższe wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ i $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ wskazują także na coraz większą rolę procesów rozkładu biomasy zarówno napływającej do systemu jak i powstającej w zbiorniku wodnym. Sprzyjały temu wymienione wcześniej warunki klimatyczne i środowiskowe panujące na terenie zlewni. W przebiegu $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ widoczne są dwa wyraźne maksima i minima wskazując na prawdopodobną rywalizację między procesami fotosyntezy i respiracji w kreacji składu izotopowego TDIC. Prawie identyczny trend prezentuje $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$. Za zmianami $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ podąża również zawartość CaCO_3 w osadzie sugerując, że kalcyt w tym okresie wytrąca się w jeziorze głównie jako reakcja na zmiany produkcji pierwotnej w jeziorze.

5.2.3. Holocen

Kolejne trzy sekcje rdzenia G7/2002 reprezentują Holocen. W tym okresie system stabilizuje się i stopniowo ewoluuje do stanu obecnego. Zwiększona produkcja pierwotna w jeziorze oraz napływ materii organicznej ze zlewni powoduje zwiększone zużycie tlenu w procesach respiracji i występowanie warunków beztlenowych. Wartości $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ i stosunku C/N sukcesywnie obniżają się, osiągając odpowiednio -3‰ i 11 dla późnego Holocenu (Sekcja V). Istnieje kilka możliwych przyczyn takiego zachowania się mierzonych parametrów: (i) stopniowo poprawiający się bilans azotu w systemie prowadzący do zwiększonej produkcji materii organicznej w jeziorze, przy maksymalnych wartościach frakcjonowania izotopowego związanego z przyłączaniem azotu; (ii) rosnący udział rozpuszczonego N_2 zubożonego w ^{15}N , pochodzącego z procesów denitryfikacji w strefie beztlenowej blisko dna jeziora; (iii) rosnący udział materii organicznej pochodzącej z makrofitów okupujących strefę przybrzeżną jeziora. w tym przypadku należałoby się spodziewać raczej wzrostu a nie spadku stosunku C/N, chyba że wystąpiłoby selektywne zatrzymywanie jonów amonowych na powierzchni minerałów występujących w osadach; (iv) wzrost aktywności cyjanobakterii, które mają wyższą zawartość azotu w porównaniu z resztą fitoplanktonu (Gu i Alexander, 1993) i są uboższe w ^{15}N .

Według Kendall (2001) system charakteryzujący się stosunkiem C/N w zakresie od 8 do 30 i $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ poniżej -2‰ jest zdominowany przez wodne makrofity lub ich mieszaninę z planktonem. Dla takiego zbioru roślinności $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ może się wahać w granicach od -50‰ do -11‰ oraz od -47‰ do -26‰ odpowiednio dla makrofitów i fitoplanktonu (Leng i in., 2005). Obecnie na terenie zlewni jeziora Gościąg można spotkać roślinność, której skład izotopowy zmienia się w szerokim zakresie (tab.5.2). Jak widać na rys.5.7, wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ zmieniają się w trzech badanych sekcjach reprezentujących Holocen w zakresie od -35‰ do -31‰ i są znacząco niższe od średnich wartości obserwowanych współcześnie. Pomijając ew.

różnice gatunkowe, jest to dowód na odmienny skład izotopowy rezerwuaru TDIC i/lub zmiany wielkości frakcjonowania izotopów węgla między tym rezerwuarem a formującą się materią organiczną.

Tabela 5.2. Wartości $\delta^{13}\text{C}$ dla współcześnie występujących roślin na terenie zlewni jeziora Gościąg (*Sensuła i in.*, 2006).

Mierzony skład izotopowy $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Roślinność			
	lądowa	częściowo zanurzona	zanurzona	podmokła
wartość minimalna	-31,5	-31,0	-35,0	-31,0
wartość maksymalna	-26,5	-25,5	-13,0	-26,5
wartość średnia	-28,5	-29,0	-24,5	-29,5

Zmiany składu izotopowego węgla w rezerwarze TDIC są odzwierciedlane w ewolucji $\delta^{13}\text{C}$ formującego się kalcytu. Silny wzrost $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ w okresie od wczesnego do środkowego Holocenu może być spowodowany zwiększoną rolą metanogenezy podczas mineralizacji materii organicznej w warunkach beztlenowych. Jeżeli powstający metan, silnie zubożony w ^{13}C uciekał z systemu, pozostający w systemie CO_2 , silnie wzbogacony w ^{13}C , mógł generować obserwowany wzrost $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$. Ucieczce metanu mogło sprzyjać stopniowe wypływanie jeziora.

Skład izotopowy węgla materii organicznej podąża generalnie za zmianami $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$, ale zmiany $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ nie są tak drastyczne jak w przypadku kalcytu. W badanym przedziale czasowym przesunięciu $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ rzędu 8‰ odpowiada zmiana $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ o niecałe 4‰. Pomimo wspólnego rezerwuaru węgla, z którego czerpią obie frakcje, sygnały te nie są dobrze skorelowane ($r^2=0,6$). Słaba korelacja może wynikać ze zmian współczynnika frakcjonowania między materią organiczną a rozpuszczonym węglem nieorganicznym odzwierciedlając zmiany składu gatunkowego biomasy lub/i adaptacji organizmów żywych do zmieniających się warunków w jeziorze. Rosnąca zawartość CaCO_3 w osadzie jest najprawdopodobniej wynikiem wzrastającej produkcji pierwotnej w systemie.

5.2.4. Zmiany efektywnego współczynnika frakcjonowania OM-TDIC

Na podstawie zmierzonych wartości $\delta^{13}\text{C}$ kalcytu i materii organicznej można wyznaczyć efektywny współczynnik wzbogacenia izotopowego między materią organiczną a rozpuszczonym węglem nieorganicznym, który w przybliżeniu równy jest różnicy między składami izotopowymi tychże frakcji:

$$^{13}\epsilon_{\text{OM-TDIC}} \approx \Delta_{\text{OM-TDIC}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{OM}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}} \quad (5.2)$$

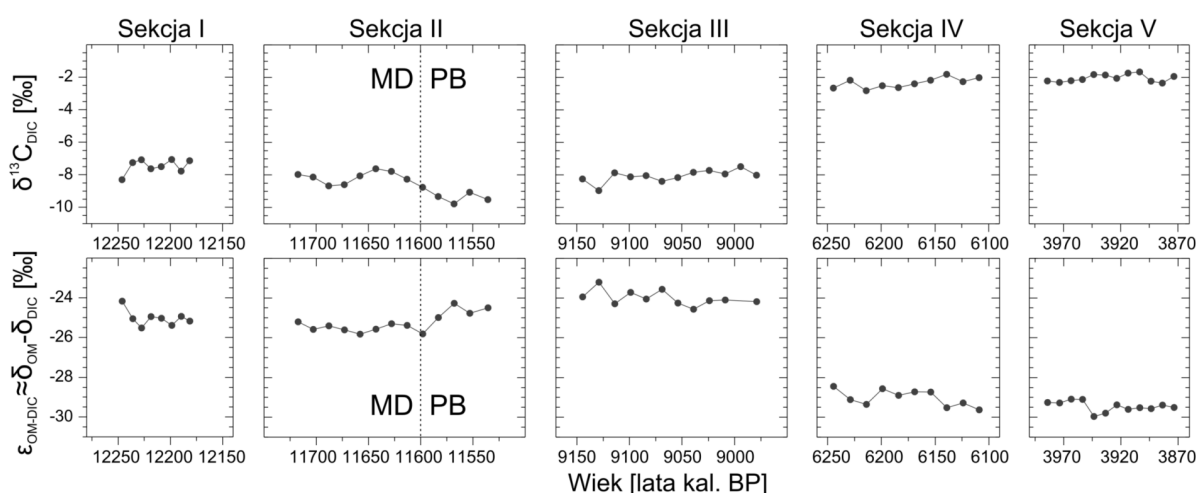
Aby móc skorzystać z powyższego wzoru należy znać wartości składu izotopowego TDIC. Ze względu na fakt, że dla obecnie mierzonych wartości pH w jeziorze Gościąg dominującą formą TDIC jest jon HCO_3^- (*Wachniew*, 1995), założono, że $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = \delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$. Następnie do obliczeń $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ wykorzystano temperaturową zależność równowagowego współczynnika

frakcjonowania izotopów węgla między CaCO_3 a rezerwuarem rozpuszczonego HCO_3^- . W przedziale temperatur 0-100°C zależność ta wyrażona jest następującą formułą (Deines *i in.*, 1974):

$$10^3 \ln \alpha = 10^3 \ln \frac{1000 + \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}}{1000 + \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{0,095 \cdot 10^6}{T^2} + 0,90 \quad (5.3)$$

Przyjmując, że skład izotopowy węgla rozpuszczonego HCO_3^- w wodzie jest równy -4‰ (średnia obserwowana wartość w epilimnionie jeziora Gościąg w miesiącach letnich – Wachniew, 1995) oraz temperaturę wody w epilimnionie równą 15°C, otrzymujemy z równania (5.3) skład izotopowy węgla wytrącającego się kalcytu: -2,1‰.

Wykorzystując wyznaczone w rozdz.5.1.1 temperatury wody jeziora w przeszłości oraz zmierzone wartości $\delta^{13}\text{C}$ CaCO_3 odtworzono przebieg zmian efektywnego współczynnika frakcjonowania izotopów węgla między materią organiczną a rezerwuarem TDIC (rys.5.9).



Rys. 5.9. Rekonstrukcja zmian składu izotopowego rezerwuaru TDIC oraz wielkości frakcjonowania izotopów węgla między materią organiczną i rezerwuarem TDIC w jeziorze Gościąg w funkcji czasu.

Zubożenie materii organicznej w ^{13}C względem rezerwuaru rozpuszczonego węgla nieorganicznego zmieniało się w trakcie rozwoju jeziora. W Młodszy Dryas i w okresie przejściowym (Sekcje I i II) wartość $^{13}\epsilon$ oscylowała wokół -25‰, a na początku okresu Atlantycznego średnia wartość wynosiła -24‰. Dla kolejnych dwóch sekcji (Sekcje IV i V) frakcjonowanie izotopowe wzrosło do ok. -30‰. Nie można jednoznacznie określić przyczyn tego efektu. Może on wynikać z większej dostępności węgla w systemie jeziornym pozwalającej lub/i ze zmiany typu fitoplanktonu charakteryzującego się innymi wartościami frakcjonowania kinetycznego przy pobieraniu węgla z rezerwuaru TDIC.

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż fitoplankton preferuje pobieranie rozpuszczonego CO_2 , który jestubożony w ^{13}C w stosunku do HCO_3^- o 8‰-11‰ (por. rys.2.1). Przyjmując frakcjonowanie izotopowe $\epsilon(\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-)$ na poziomie 9‰, efektywne zubożenie materii organicznej w ^{13}C w stosunku do rozpuszczonego CO_2 wahałoby się w granicach od 15‰ do 21‰.

5.3. Zmiany warunków redoks i procesów wietrzenia na terenie zlewni jeziora

W pięciu sekcjach rdzenia G7/02 zmierzono również zawartości wybranych metali (Ca, Mn, Fe, Mg, K, Al oraz Na). Stężenia metali w osadach dają wgląd w procesy wietrzenia na terenie zlewni jeziora oraz informują o warunkach redoks w jeziorze (Koenig i in., 2003). Dodatkowe informacje wynikające z pomiarów koncentracji metali występujących w środowisku budują pełniejszy obraz zachowania się jeziora i jego otoczenia w przeszłości.

Zmierzone stężenia wybranych metali w Sekcjach I-V rdzenia G7/2002 w funkcji wieku osadu przedstawiono na rys.5.10 i rys.5.11. Obserwowany charakter zmian stężeń jest zasadniczo zgodny z wynikami uzyskanymi wcześniej dla rdzenia G1/87 pobranego z tego samego, centralnego głęboczek jeziora Gościąg (Łacka i in., 1998a). Największe zmiany w mierzonych stężeniach metali występują dla Fe, Ca oraz Mn. Zawartość Mn jest szczególnie wysoka w sekcji pierwszej i drugiej (15% do 20%), w sekcji trzeciej spada do ok. 8%, a w pozostałych dwóch sekcjach wynosi tylko ok. 0,2%. Najbardziej gwałtowna zmiana stężenia Mn w profilu dokonuje się około 6600 lat BP (Łacka i in., 1998b). Stężenie żelaza rośnie w obrębie pierwszych dwóch sekcji od 4% do 8%, następnie, równocześnie z Mn, zostaje zredukowane do około 3%. Zawartość Ca konsekwentnie wzrasta w Holocenie i osiąga prawie 35% na końcu Sekcji V. Zmiany stężeń K, Al i Na obserwowane w badanych sekcjach są generalnie bardzo małe. Słabe fluktuacje pojawiają się w sekcji pierwszej i jedyna znacząca zmiana występuje na przejściu MD/PB. Stąd, nacisk w dalszej dyskusji został położony na zmiany zawartości Fe i Mn.

Żelazo i Mangan - Związki żelaza i manganu wnoszone są do jeziora w postaci różnych minerałów oraz w formie jonowej wraz z dopływami powierzchniowymi, podziemnymi i poprzez transport eoliczny. Aby zrozumieć procesy, którym podlegają jony i związki tych metali zanim na stałe zostaną włączone do osadów dennych, opisano poniżej pokrótce warunki redoks, ponieważ to one, szczególnie w wodnym środowisku, determinują zachowanie się jonów. Warunki te są określane przez potencjał oksydacyjno-redukcyjny pE, który określa ilość wolnych, możliwych do przyłączenia przez jony, elektronów. Niska wartość potencjału jest równoznaczna z dużą aktywnością elektronów i warunkami redukcyjnymi (Migaszewski i Gałuszka, 2007). W ściśle określonych warunkach jony pojawiają się na jednym konkretnym stopniu utlenienia.

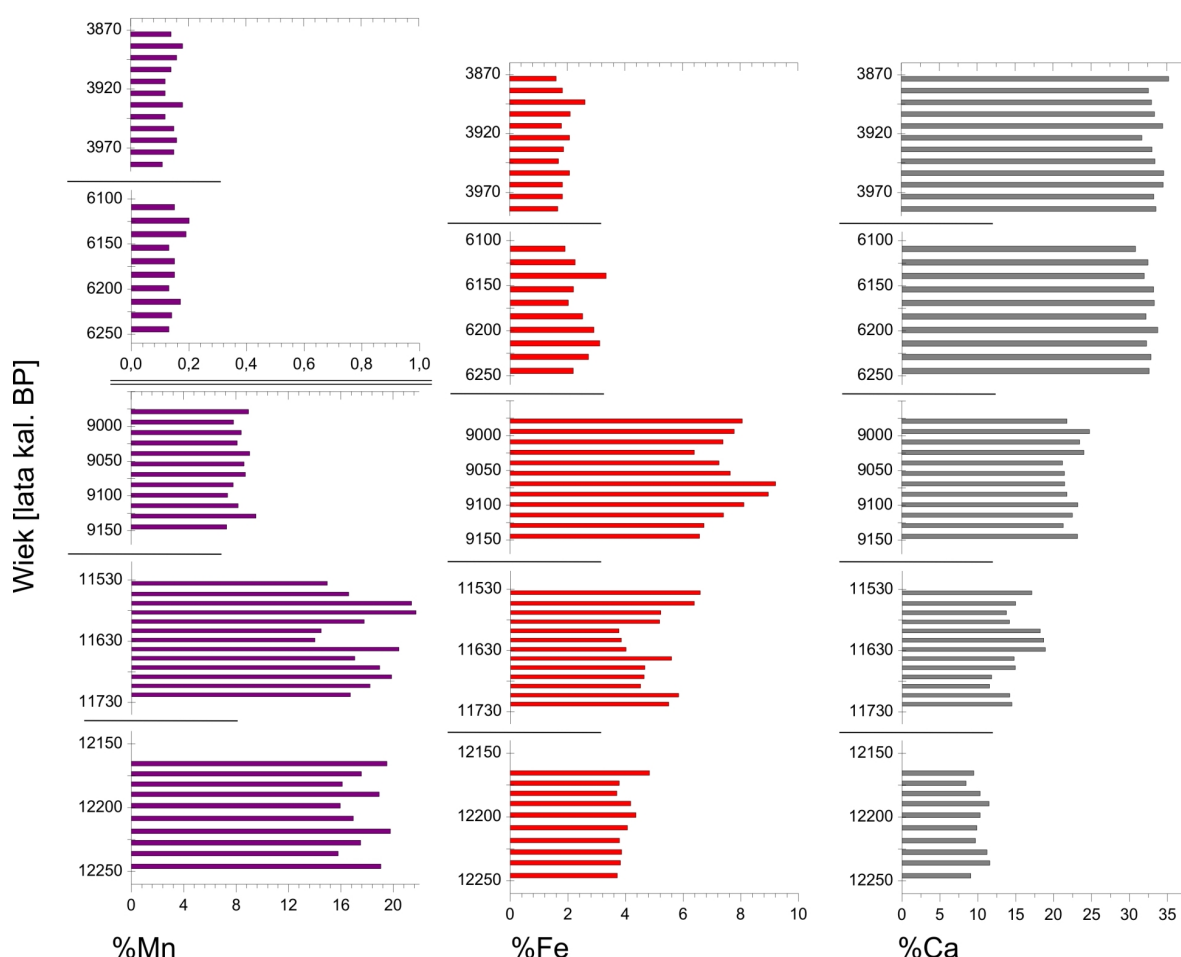
W warunkach tlenowych jony metali tworzą formy nierozpuszczalne, dlatego związki żelaza i manganu mogą zostać zakumulowane w osadach. Natomiast podczas deficytu tlenu stopień utlenienia metali redukuje się do niższego i związki metali przechodzą do form rozpuszczalnych. Formy utlenione i zredukowane są transportowane w całym zbiorniku wodnym, podlegają wielu zależnym od siebie reakcjom chemicznym oraz ulegają sedymentacji grawitacyjnej (Davison, 1993). Największa różnorodność związków metali i ilość możliwych transformacji, w których często uczestniczą mikroorganizmy, spotykana jest na granicy warunków tlenowych i beztlenowych.

O występowaniu warunków tlenowych decyduje nie tylko obecność tlenu, który rozpuszcza się w wodzie tym lepiej im jej temperatura jest niższa a ciśnienie atmosferyczne wyższe, ale też jego konsumpcja (Migaszewski i Gałuszka, 2007).

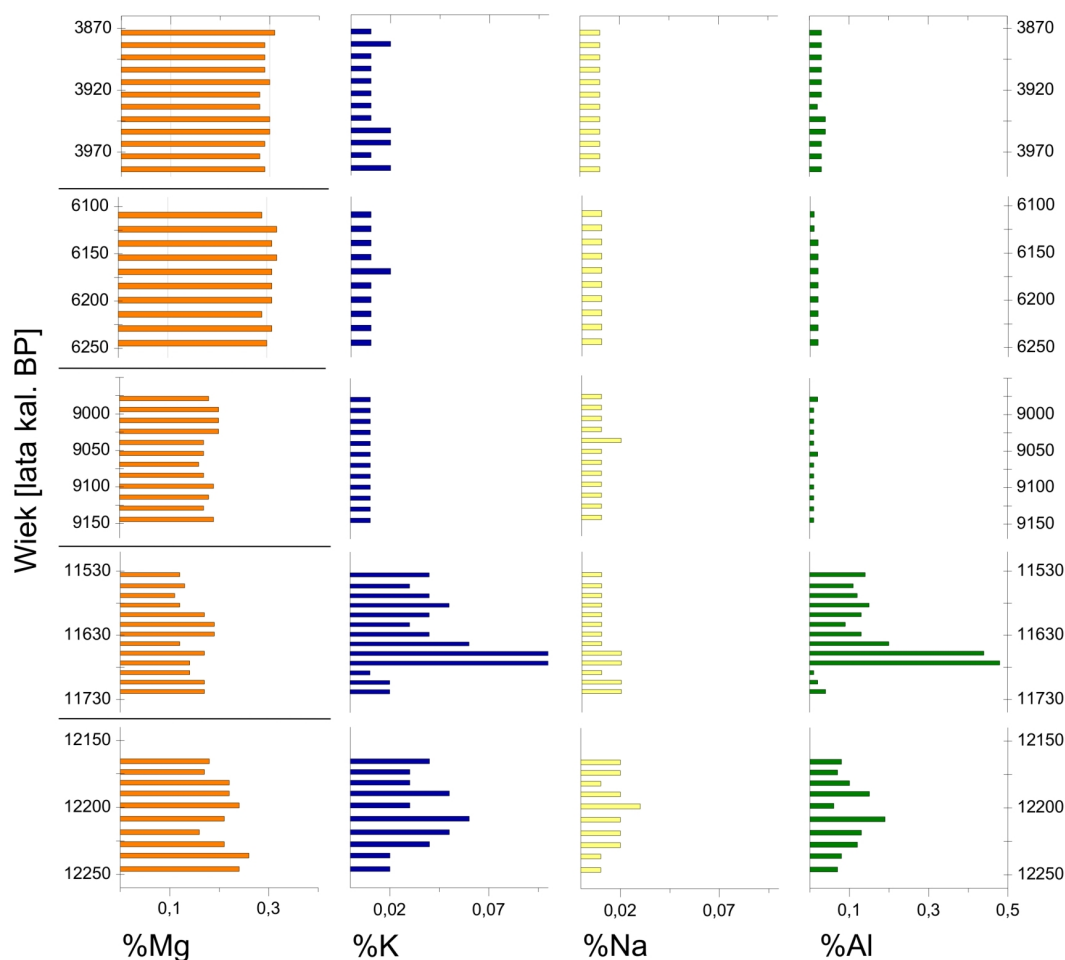
Konsumpcja tlenu w jeziorze jest zmienna, ponieważ ilość oddychającej i rozkładającej się materii organicznej jest związana z porą roku i warunkami klimatycznymi. Warunki redukcyjne dominują w głębszych warstwach zbiorników powierzchniowych i jezior, co objawia się szczególnie podczas stratyfikacji termicznej w miesiącach letnich. Jeziora ze stratyfikacją sezonową często charakteryzują się brakiem tlenu w hypolimnionie, natomiast

warunki beztlenowe nie występują z reguły w jeziorach płytkich, mieszanych przez wiatr. Gleby o dużej zawartości frakcji organicznej oraz powierzchniowe osady dennie są miejscem najgwałtowniejszej konsumpcji tlenu - o ile w ogóle on tam występuje (Davison, 1993).

Jak nadmieniono powyżej w dobrze natlenionych wodach jony obu metali tworzą trudno rozpuszczalne związki, głównie tlenki i wodorotlenki, które mogą zostać zakumulowane na dnie jeziora. Przykładowo dominującą formą żelaza w tych warunkach przy pH równym 7 jest $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Jeśli takie związki zetkną się z warunkami beztlenowymi, na przykład w osadach, ich stopień utlenienia redukuje się, a żelazo i mangan zostają uwolnione w postaci trwałych jonów (Fe^{2+} , Mn^{2+}) łatwo przechodzących do roztworu. Ze względu jednak na różne reakcje obu metali na warunki redoks i pH wielkość obu strumieni opuszczających osady nie jest jednakowa. W tych samych warunkach pH i Eh, mangan ma lepszą rozpuszczalność niż żelazo i zostaje w roztworze dłużej. Inaczej mówiąc, zredukowana forma żelaza jest mniej stabilna w kolumnie wody niż zredukowana forma manganu, co sprzyja większej ucieczce uwalnianego Mn z osadów i jego powrotowi do epilimnionu (Hilton i in., 1985). Konsekwencją jest obserwowany spadek stosunku Mn/Fe w środowiskach beztlenowych, w których mangan i żelazo występują w postaci rozpuszczonych jonów Mn^{2+} i Fe^{2+} (Koinig i in., 2003).



Rys.5.10. Procentowa zawartość Mn, Fe i Ca w pięciu analizowanych sekcjach rdzenia G7/2002 w funkcji czasu.



Rys.5.11. Procentowa zawartość Mg, K, Na i Al w pięciu analizowanych sekcjach rdzenia G7/2002 w funkcji czasu.

Zredukowane formy żelaza i manganu, które jednak pozostały w osadach mogą wytrącić się w postaci takich minerałów jak syderyt (FeCO_3), wiwianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), czy rodochrozyt (MnCO_3). Minerały te ulegają ponownej depozycji w osadach (Davison, 1993). Jeśli jednak woda hypolimnionu nad osadami jest dobrze natleniona, to uwolnione zredukowane formy tych metali strącają się ponownie w postaci trudno rozpuszczalnych tlenków.

W przypadku dostatecznie płytkich jezior tlenki te nie zdążą ponownie osiąść na dnie jeziora i są wynoszone przez odpływające wody. Sytuacja ta dotyczy głównie bardziej mobilnych związków Mn, dlatego obserwuje się większą zawartość Mn w osadach w systemach głębokich (Delfino i in., 1969).

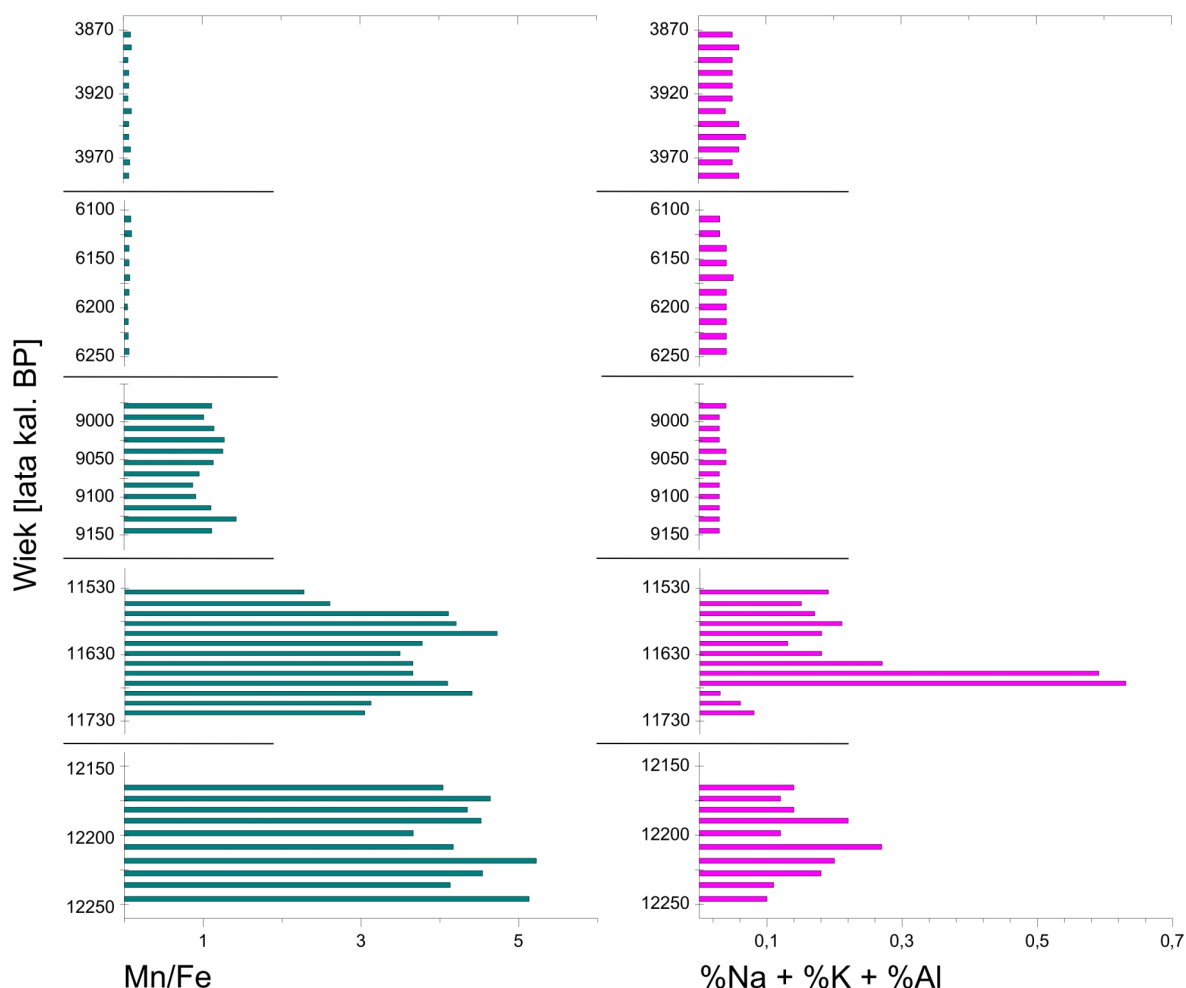
Dodatkowo tlenowe warunki ponad osadami sprzyjają zachowaniu syderytu i rodochrozytu, gdyż jak pokazują badania współczynnika rozpuszczalności obu minerałów w różnych środowiskach jest on w tych warunkach niższy niż w warunkach redukcyjnych (Duckworth i Martin, 2004).

Wysokie stężenia Mn i Fe w osadach jeziora Gościąż dla okresu Młodszy Dryas i wczesnego Holocenu sugerują, że głęboka kolumna wody była dobrze natleniona. W końcowym stadium glacjału wiązało się to najprawdopodobniej z relatywnie niższą respiracją materii organicznej i lepszą rozpuszczalnością tlenu, a także ze stosunkowo szybkim przepływem wód powierzchniowych i podziemnych przez jezioro, który sprzyjał

dobremu pionowemu mieszanemu się wody. W okresie przejścia do Preboreau w rozwijających się glebach mangan i żelazo łatwiej przechodziły w ich rozpuszczalne formy, które wraz z wodami glebowymi wpływały do jeziora (De Vitre i Davison, 1993) dodatkowo wzbogacając system.

Silnie spadkowa tendencja stosunku Mn/Fe na przełomie Młodszy Dryas i Preboreau mogła być spowodowana przejściem klimatu z subarktycznego do cieplejszego i bardziej wilgotnego (rys.5.12). Sukcesywny wzrost aktywności mikrobiologicznej wraz z ociepleniem klimatu sprzyjał gwałtownemu rozwojowi warunków redukcyjnych i uwalnianiu Mn z osadów zmniejszając ich procentową zawartość (Davison, 1993).

Od wczesnego Holocenu stosunek Mn/Fe oscylował wokół jedności, a w środkowym i późnym Holocenie spadł poniżej tej wartości sugerując ukształtowanie się warunków beztlenowych. Współczesna wartość stosunku Mn/Fe wynosi około 0,02-0,03, więc prawie równa jest wartości charakterystycznej dla skorupy ziemskiej (Perelmann, 1977).

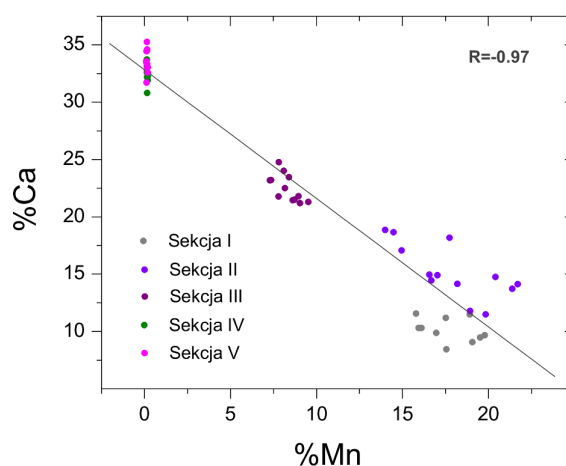


Rys.5.12. Stosunek Mn/Fe i suma procentowych zawartości Na, K i Al w pięciu analizowanych sekcjach rdzenia G7/2002 w funkcji czasu.

Obserwowane zmienności zawartości obu metali są w zgodzie z analizami minerałów osadów jeziora Gościąg (Łącka i in., 1998a; Łącka i in., 1998b). Wyniki poprzednich badań wykazały, że osady pochodzące z Młodszy Dryas i wczesnego Holocenu są zdominowane przez związki manganu. Osady te uważa się za rudy manganowe, które głównie składają się

z tlenków manganu. Około 11500 lat BP oznaczono w osadach przede wszystkim wodorotlenki manganu, węglany wapnia, żelaza i manganu oraz Ca-MnCO_3 . Około 10800 – 10500 lat BP pojawia się jeszcze piroluzyt (tlenek manganu(IV)). Dopiero po 8700 – 8400 latach BP ilość węglanów Mn i Fe zmniejsza się, a dominująca frakcja staje się kalcyt i gips, z towarzyszącym często syderytem.

Wapń - Głównym źródłem wapnia jest wietrzenie na obszarze zlewni (chemiczne lub/i fizyczne), które prowadzi do rozpuszczania się węglanu wapnia do Ca^{2+} i CO_3^{2-} . Mimo napływu jonów wapnia nie zawsze obserwuje się intensywniejsze wytrącanie CaCO_3 w kolumnie wody. Głównym czynnikiem kontrolującym wytrącanie węglanu wapnia i jego wymywanie ze skał wapiennych jest pH; niższa wartość tego wskaźnika sprzyja rozpuszczaniu się minerałów zawierających wapń (Goslar, 1999). Bujna pokrywa roślinna na powierzchni gleby sprzyja podniesieniu ciśnienia parcjalego glebowego CO_2 , co z kolei przyczynia się do obniżenia pH infiltrującej wody i do intensywniejszego rozpuszczania CaCO_3 , którego jony mogą być wymyte z gleby do jeziora. Udział Ca w osadach konsekwentnie rośnie w całym Holocenie w wyniku napływu jonów Ca do jeziora i nasilonym strącaniem się kalcytu w odpowiedzi na wzrost produkcji pierwotnej. Sygnał %Ca jest silnie skorelowany z zawartością CaCO_3 (por. rozdz.5.1.2).



Rys.5.13. Procentowa zawartość Ca w funkcji procentowej zawartości Mn w pięciu analizowanych sekcjach rdzenia G7/2002.

Rysunek 5.13 pokazuje zależność zawartości wapnia od zawartości manganu. Naprzemienne występowanie Ca i Mn w osadach jeziornych można tłumaczyć raczej zmianami na terenie zlewni jeziora wywołanymi zmianami klimatycznymi niż zmianami warunków redoks i pH w kolumnie wody. We wczesnym Holocenie (Sekcja II i III), gdy rozwijały się warunki redukcyjne w głębszych partiach wody, oba metale występowały częściej pod postacią węglanów. Eksperymenty laboratoryjne pokazują, że kinetyka wytrącania się oraz rozpuszczania rodochryty i syderytu jest znacznie wolniejsza niż w przypadku kalcytu (Jensen i in., 2002). Wydaje się zatem słuszne stwierdzenie, że zmiany udziałów procentowych tych metali w osadach są efektem zmian w ich dystrybucji na terenie zlewni. Brak korelacji między Ca i Mn dla środkowego i późnego Holocenu wiąże się ze stałą i bardzo niską koncentracją Mn przy dwa rzędy wielkości większej zawartości Ca. W tym okresie dostawy związków manganu do jeziora musiały zostać zredukowane, natomiast dopływ związków wapnia został utrzymany.

Sód, Potas, Aluminium, Magnez - Wyższe stężenia tych metali w osadach Młodszy Dryas są najprawdopodobniej związane z ubogą pokrywą roślinną, która sprzyjała fizycznemu wietrzeniu gleby i zwiększonemu transportowi do jeziora (Koenig, 2003). Co prawda w okresach cieplejszych wietrzenie chemiczne potęguje się (White i in., 1999), ale rozwój pokrywy roślinnej stabilizuje glebę i zmniejsza wietrzenie fizyczne (Kauppila i Salonen, 1997). Szczególnie podatne na wietrzenie są skałki (glinokrzemiany), z których mogą być usuwane (wmywane) Na i K. Wietrzenie skałki wyraźnie się wzmacnia w warunkach wilgotnych (Sinha i in., 2006).

W środowisku jeziora Gościąg obserwowano już wcześniej odpowiedź obu pierwiastków na zmiany w procesie wietrzenia skałki, ale reakcja Na była nieco słabsza (Ralska-Jasiewiczowa i in., 2003). Preferencyjne wmywanie potasu wiąże się prawdopodobnie z tym, że wietrzeniu ulegał gruboziarnisty skałki związany z powstawaniem montmorillonitu (Ralska-Jasiewiczowa i in., 2003). Maksymalne wartości stężeń K przypadają na lata 11670 – 11650 lat BP, sugerując występowanie wysokiej wilgotności tuż przed gwałtownym przejściem klimatycznym na granicy MD/PB.

Stężenia Mg i K w osadach wiążą się z frakcją klastyczną i są interpretowane jako wskaźnik erozji (Dean, 1993; Norton i in., 1992). Wzrost ich zawartości w osadzie utożsamiany jest ze zwiększonym napływem materii detrytycznej.

Sumę stężeń Al, K, Na interpretuje się jako zmiany udziału frakcji klastycznej w osadach (Łacka i in., 1998a). Na rys.5.12 pokazano zmianę sumy stężeń Al, K, Na dla wszystkich pięciu analizowanych sekcji rdzenia G7/2002. W okresie Młodszy Dryas obserwuje się udział klastycznej materii w osadach, a tuż przed przejściem do Holocenu jej wzmożony napływ do misy jeziora.

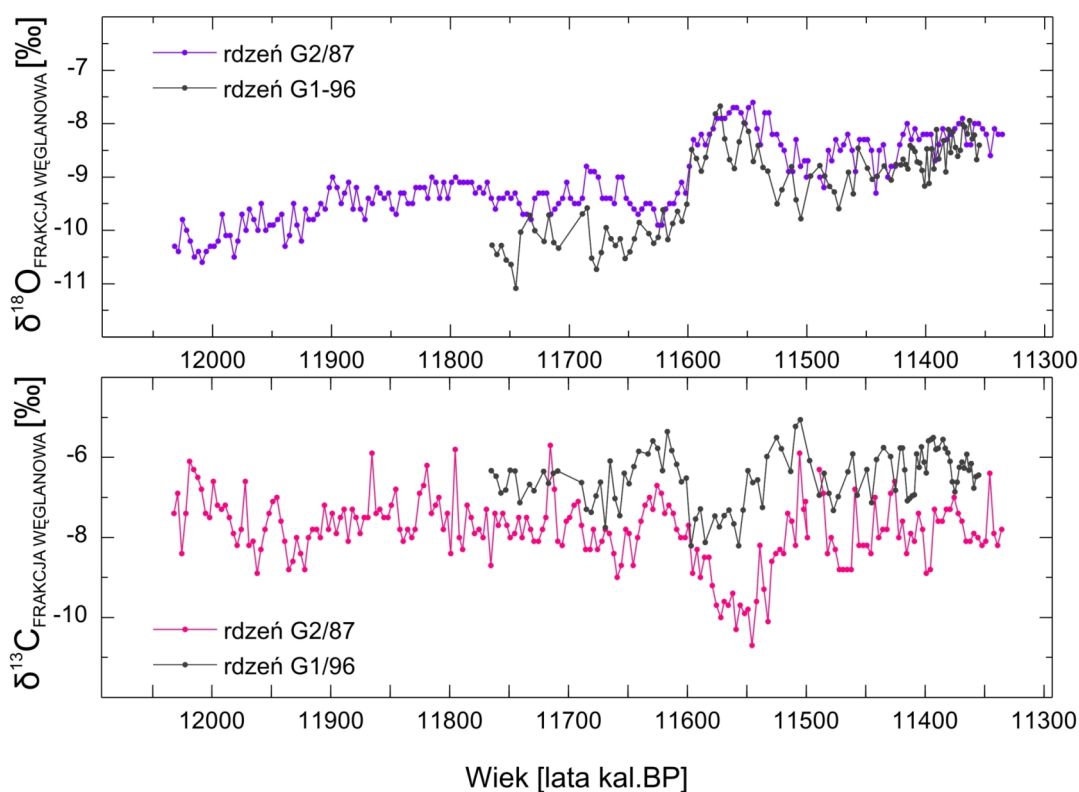
5.4. Przejście z okresu Młodszy Dryas do Holocenu

W badaniach paleoklimatologicznych szczególną uwagę poświęca się okresom, w którym dokonały się gwałtowne zmiany klimatyczno-środowiskowe. Do takich okresów należy przejście z ostatniego chłodnego epizodu w obrębie ostatniego okresu glacialnego (Młodszy Dryas) do Holocenu. Przebadano takie zmiany w osadach jeziora Gościąg wykorzystując odpowiedni fragment rdzenia G1/96 (Ralska-Jasiewiczowa i in., 2003). Analizy wówczas wykonane objęły m.in. skład izotopowy frakcji węglanowej. Jednakże, z uwagi na wysoką zawartość MnCO_3 w osadzie i związanym z tym zafałszowaniem wyników analiz izotopowych (por. Dodatek A) zaszła konieczność powtórzenia tych analiz w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej. Do analiz wykorzystano dostępne 2-letnie próby osadów z analizowanego wcześniej fragmentu rdzenia G1/96 obejmującego okres od 11765 lat BP do 11355 lat BP (w sumie 104 próby).

W pierwszej kolejności zmierzono skład izotopowy węgla i tlenu całkowitej frakcji węglanowej w rdzeniu G1/96 i porównano je z archiwalnymi danymi pochodzącymi z analiz rdzenia G2/87. Następnie wykonano pomiary $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ czystego kalcytu (po usunięciu MnCO_3), oraz $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{15}\text{N}$ frakcji organicznej. Wyznaczono także zawartość CaCO_3 , zawartość materii organicznej oraz stosunek C/N w materii organicznej. Wyniki analiz omówione zostały poniżej.

5.4.1. Skład izotopowy frakcji węglanowej - porównanie z danymi archiwalnymi

Ze względu na fakt, że chronologia osadów jeziora Gościąg podlegała kilkukrotnym rewizjom od lat 90-tych ubiegłego wieku, pierwotna chronologia rdzenia G2/87 została tak zmodyfikowana, aby uzyskać pełną synchronizację przebiegu zmian $\delta^{18}\text{O}$ frakcji węglanowej w obu rdzeniach (G2/87 i G1/96) dla okresu najbardziej gwałtownych zmian $\delta^{18}\text{O}$ ok. 11600 lat BP. Rysunek 5.14 przedstawia zmiany $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ obserwowane w obu rdzeniach. Zaobserwować można systematyczne różnice składu izotopowego frakcji węglanowej. Generalnie wyższe wartości $\delta^{13}\text{C}$ i niższe wartości $\delta^{18}\text{O}$ obserwuje się dla rdzenia G1/96. Należy pamiętać, że oba rdzenie pochodzą z różnych obszarów w jeziorze: rdzeń G2/87 pobrany był w głębozku centralnym natomiast rdzeń G1/96 w głębozku zachodnim, który jest znacznie płytszy (por. rys.3.1). Obserwowane różnice mogą więc odzwierciedlać inne warunki formowania się frakcji węglanowej i sedimentacji osadu w obu głębozkach. Nie wyklucza się, że oba głębozki mogły stanowić w rozpatrywanym okresie czasu oddzielne części systemu jeziora Gościąg.

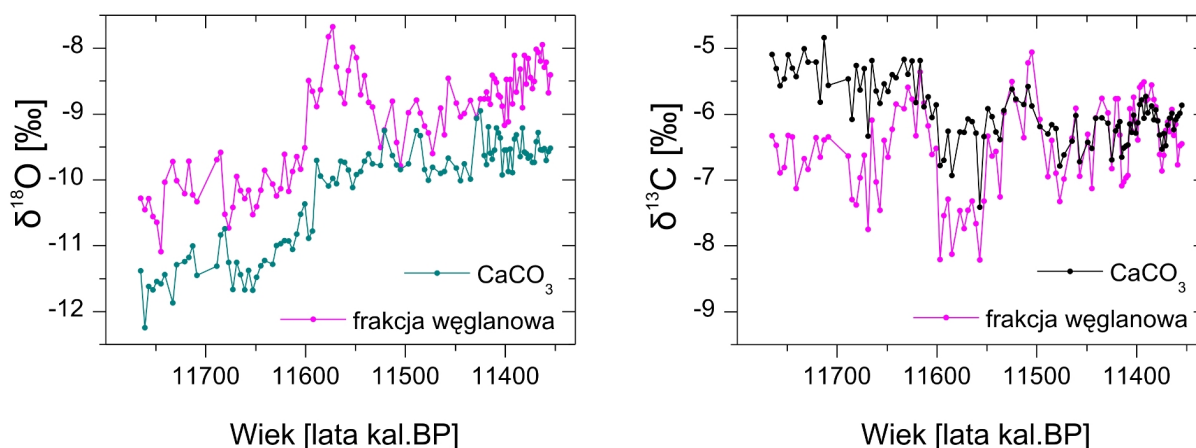


Rys.5.14. Porównanie wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ frakcji węglanowej w analizowanym fragmencie rdzenia G1/96 z analogicznymi analizami przeprowadzonymi w latach 90-tych ubiegłego wieku na materiale pochodzącym z rdzenia G2/87.

Ponadto należy zwrócić uwagę, że na rys.5.14 pokazano zmiany $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w całkowitej frakcji węglanowej. Badanie osadów stref litoralnych i sublitoralnych jezior wskazuje większą zawartość CaCO_3 oraz mniejszą zawartość materii organicznej względem osadów pochodzących z centralnej części jezior (Dean, 1999). W konsekwencji, obserwowane różnice w składzie izotopowym rdzeni pochodzących z różnych głębozków mogą wynikać z różnych proporcji MnCO_3 i CaCO_3 . Jest zatem prawdopodobnym, iż to większa zawartość CaCO_3

przyczyniła się do obniżenia $\delta^{18}\text{O}$ całej frakcji węglanowej w rdzeniu G1/96, jednocześnie zawyżając sygnał $\delta^{13}\text{C}$.

Rysunek 5.14 pokazuje, iż mimo różnic pomiędzy przebiegami $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w obu rdzeniach, dają one generalnie spójny obraz transformacji w systemie w odpowiedzi na gwałtowne zmiany klimatu i warunków środowiskowych w rejonie jeziora.



Rys.5.15. Porównanie sygnałów izotopowych ($\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$) dla frakcji węglanowej i kalcytu w analizowanym fragmencie rdzenia G1/96.

Porównanie analiz składu izotopowego całkowitej frakcji węglanowej oraz kalcytu w badanym fragmencie rdzenia G1/96 ilustruje wpływ obecności MnCO_3 w osadzie na badane wskaźniki izotopowe (rys.5.15). Skład izotopowy tlenu w kalcycie jest przesunięty w kierunku bardziej ujemnych wartości o ok. 1,5-2‰ w stosunku do frakcji węglanowej, dla części badanej sekwencji reprezentującej MD i przejście do PB, natomiast w obrębie Preboreału przesunięcie to redukuje się do wartości ok. 1‰. Wiąże się to najprawdopodobniej z niższą zawartością MnCO_3 w drugiej części analizowanej sekwencji. Podobnie zachowuje się $\delta^{13}\text{C}$ wykazując w pierwszej części sekwencji wyraźnie wyższe wartości (o ok. 1‰). W dalszych rozważaniach będzie wykorzystany jedynie sygnał izotopowy czystego kalcytu.

5.4.2. Zmienność parametrów izotopowych i chemicznych w obrębie przejścia MD/PB

Na rys.5.16 przedstawiono przebieg zmian zmierzonych parametrów izotopowych ($\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ kalcytu; $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{15}\text{N}$ materii organicznej; zawartość CaCO_3 i materii organicznej, stosunek C/N w materii organicznej) dla analizowanego fragmentu rdzenia G1/96. Aby szczegółowo prześledzić reakcję systemu jeziora Gościąg na zmiany klimatyczne i środowiskowe na granicy późnego glacjału i Holocenu, w obrębie analizowanej sekwencji wydzielono okno czasowe obejmujące 104 lata sedymantacji od 11653 do 11549 lat BP (rys.5.17). Okno to obejmuje najbardziej gwałtowne zmiany klimatu i środowiska w całej historii jeziora.

^{18}O w kalcycie – Jak dyskutowano w rozdz.5.1. skład izotopowy tlenu w kalcycie może być uznany za jakościowy wskaźnik zmian temperatury jeziora. Przebieg zmian $\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$ pokazany na rys.5.17 wskazuje, że ocieplenie na granicy MD/PB przebiegało etapami. Pierwsze oznaki ocieplenia wystąpiły już ok. 11650 lat temu. W ciągu niecałych dwudziestu lat wartość $\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$ wzrosła o prawie 0,7‰, a następnie ustabilizowała się na kolejną

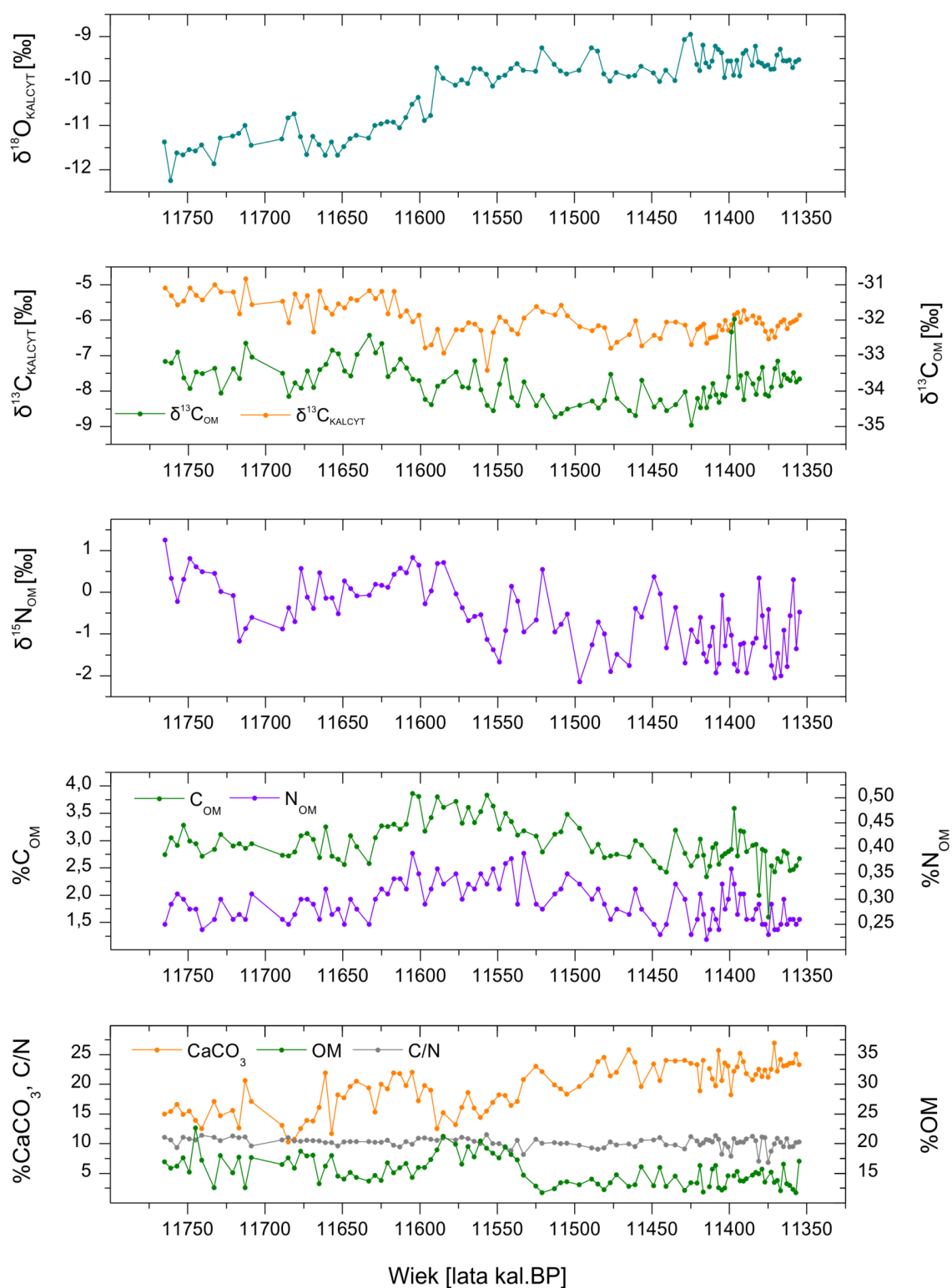
dekadę. Pierwsze zdecydowane ocieplenie nastąpiło między 11613 a 11601 lat BP. W ciągu dwunastu lat wartość $\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$ wzrosła o kolejne 0,7‰. Po tym okresie nastąpił krótki, chłodniejszy okres ($\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$ ok. -10,9‰) i kolejny wzrost temperatury trwający dekadę. W tym okresie $\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$ wzrosła o 1,2‰ i osiągnęła swoją maksymalną wartość (-9,7‰) w całym analizowanym okresie. Zatem główna zmiana termiczna, która dokonała się na granicy późnego glacjału i Holocenu, trwała zaledwie 24 lata (oba etapy ocieplenia z krótkim ochłodzeniem).

^{13}C w kalcycie i materii organicznej – Z rysunku 5.17 widać, iż $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ obniża się sukcesywnie w obrębie przejścia MD/PB. Silnie skorelowane z nimi są zmiany $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ (por. rys.5.18). Zakładając stały współczynnik frakcjonowania między materią organiczną a rezerwuarem węgla nieorganicznego rozpuszczonego w wodzie oba trendy wspólnie odzwierciedlają ewolucję $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ wywołaną transformacjami klimatyczno-środowiskowymi. Ewolucja $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ w kierunku coraz bardziej ujemnych wartości mogła być wywołana następującymi przyczynami: (i) postępujący wraz z ociepleniem rozwój szaty roślinnej w obszarze zlewni, prowadzący do wyższych ciśnień cząstkowych pCO_2 w strefach infiltracji wód gruntowych zasilających jezioro i wynikające z tego efektu przesunięcie składu izotopowego TDIC wnoszonego z tymi wodami do jeziora w kierunku bardziej ujemnych wartości $\delta^{13}\text{C}$; (ii) przesunięcie dynamiki procesów fotosynteza/rozkład materii organicznej w jeziorze w kierunku dekompozycji, na przykład dzięki większemu dopływowi materii organicznej ze zlewni jeziora; (iii) wzrost udziału metanogenezy w procesach demineralizacji związków organicznych.

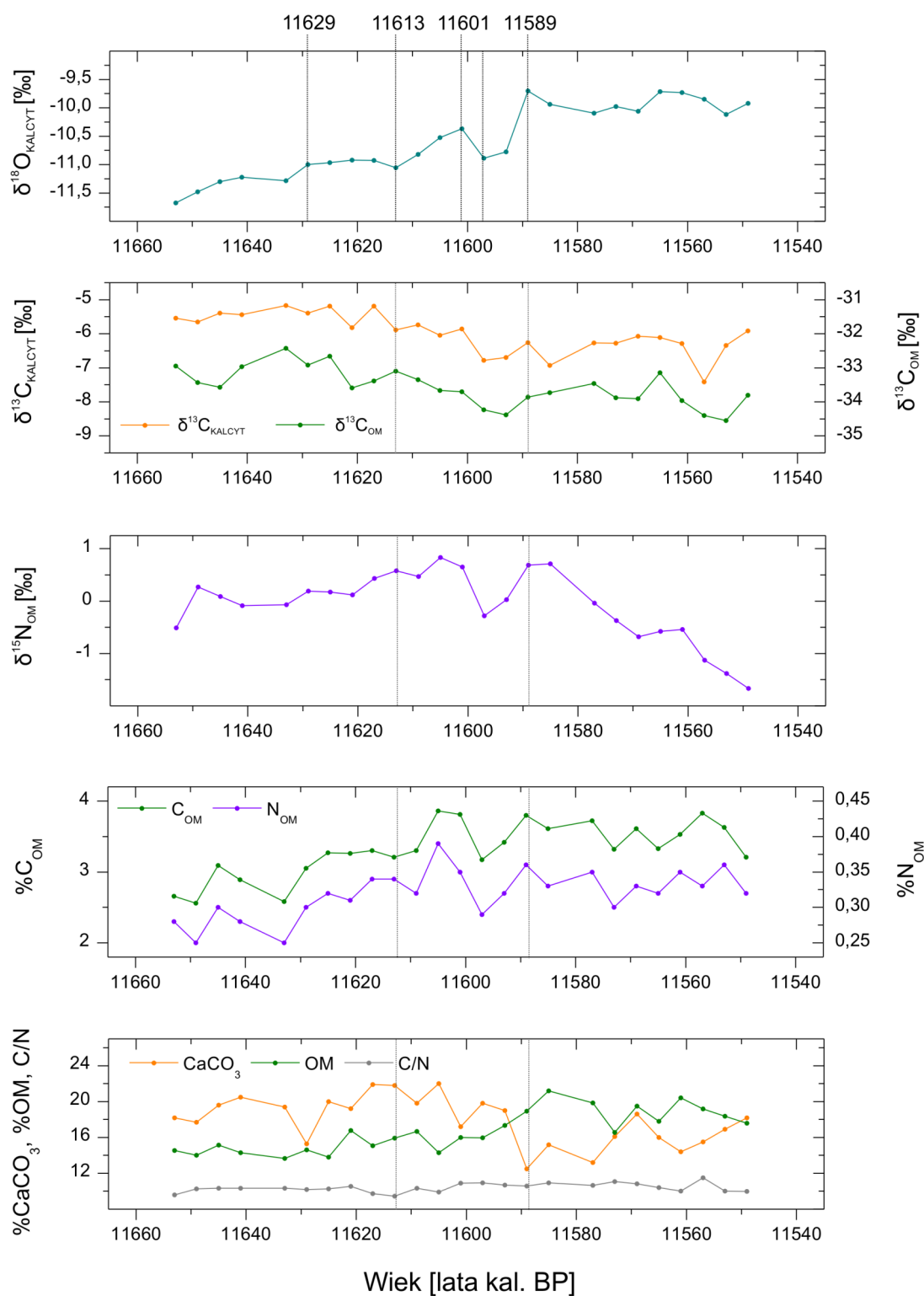
Niektóre bądź wszystkie z wymienionych wyżej efektów mogły przyczynić się do obserwowanego trendu i wynikającej z niego ujemnej korelacji z $\delta^{18}\text{O}$ kalcytu.

^{15}N w materii organicznej - Skład izotopowy azotu materii organicznej zmienia się wraz z ociepleniem. Zwłaszcza w wyszczególnionych dwóch etapach ocieplenia (11629 – 11589 lat kal. BP) $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ podąża za $\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$, a więc za zmianami temperatury środowiska. Malejący trend na $\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ rozpoczynający epokę Holocenu był już obserwowany w Sekcji II rdzenia G7/02. Oba sygnały są niemal identyczne, natomiast ten z rdzenia G1/96, jest względem Sekcji II opóźniony. Ze względu na omówienie problemu azotu w rozdziale 5.1.2, nie ma potrzeby ponownej interpretacji tego sygnału.

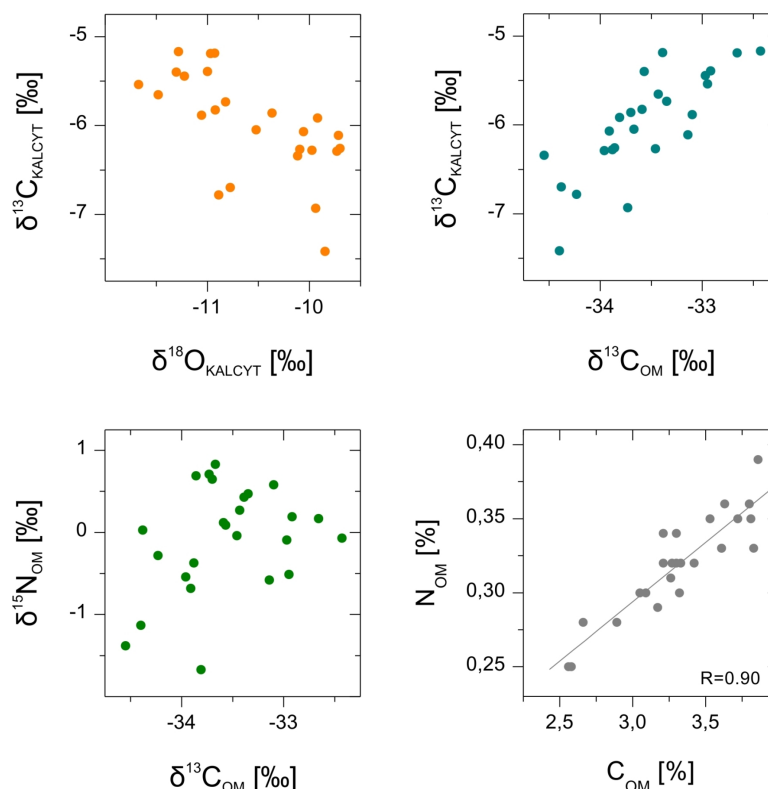
Stosunek C/N - Silna dodatnia korelacja między zawartością azotu i węgla organicznego wpływa na zachowanie stałego stosunku C/N na poziomie 10-11. Stosunek ten dla sekcji II rdzenia G7/2002 podlegał największym zmianom, od 11 do 16. Nie wiadomo, dlaczego takie zmiany nie są obserwowane dla materiału pochodzącego z rdzenia G1/96. Rozbieżności mogą wynikać z różnego pochodzenia analizowanych materiałów. Być może materiał z płytszego obszaru jeziora (G1/96) nie podlegał intensywnym przemianom diagenetycznym w kolumnie wody przed osadzeniem się w misie jeziora, jak to mogło mieć miejsce dla osadu pochodzącego z najgłębszej jego części. W przypadku rdzenia G1/96 zawartość węgla i azotu jest szacowana względem całkowitej masy próbki, a nie względem frakcji poddanej wstępnemu oczyszczaniu (jak w przypadku rdzenia G7/2002). Stąd niewielkie zanieczyszczenia, na przykład azotem atmosferycznym, mogły przy tak niskich zawartościach znacznie wpłynąć na mierzone wielkości C/N. Niezależnie od zaobserwowanych różnic między wartościami stosunku C/N zmierzonymi w G1/96 i G7/2002 otrzymane rezultaty potwierdzają dominację alg w biosferze badanego systemu.



Rys.5.16. Zmienność wskaźników izotopowych i chemicznych w analizowanym fragmencie rdzenia G1/96 reprezentującym przejście z Młodszy Dryas do Holocenu.



Rys.5.17. Zmienność wskaźników izotopowych i chemicznych w 100-letnim fragmencie rdzenia G1/96 reprezentującym przejście z Młodszy Dryas do Preborealu.



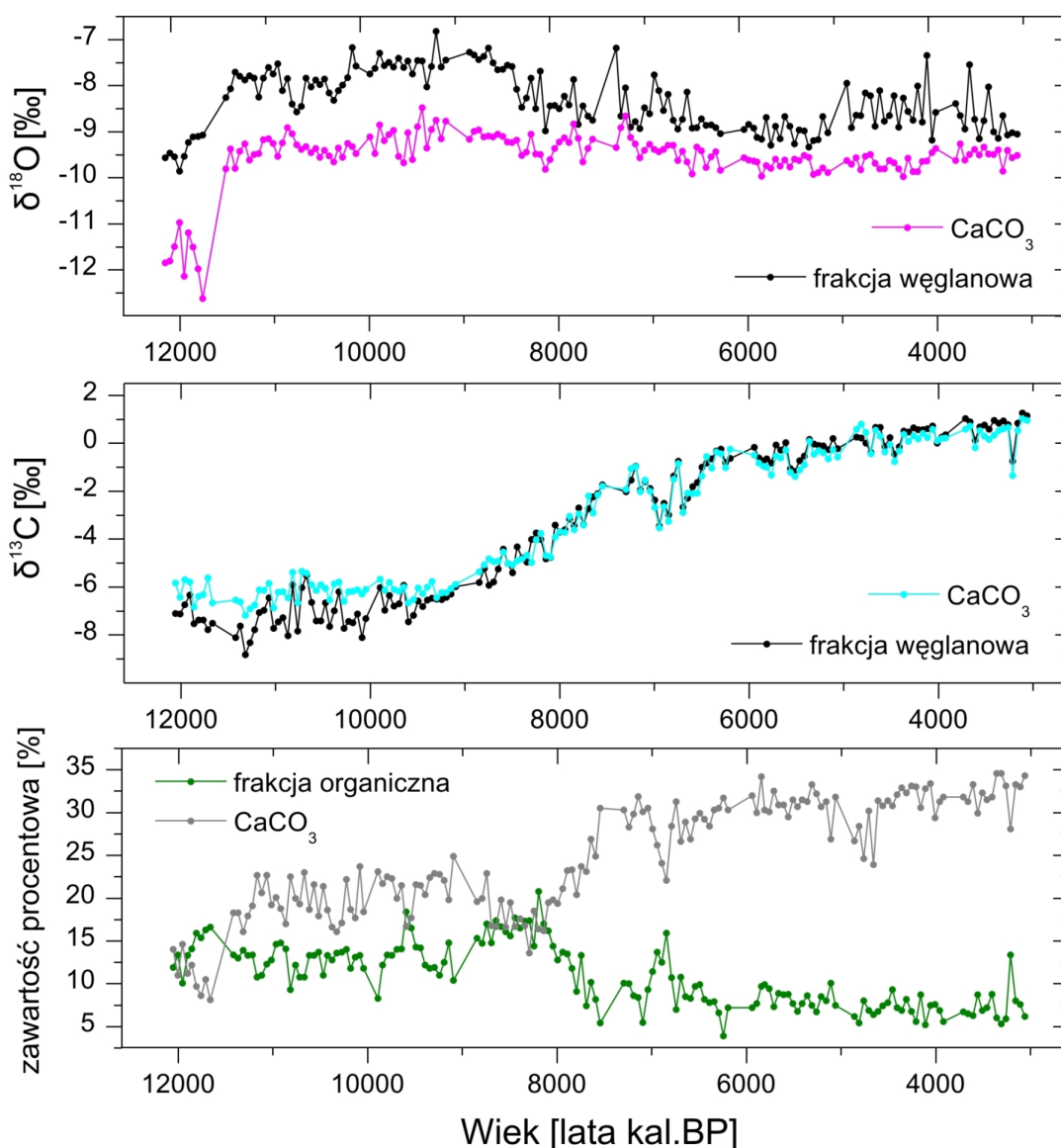
Rys.5.18. Korelacje cząstkowe między składem izotopowym tlenu i węgla w kalcytynie ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$), składem izotopowym frakcji organicznej ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$), zawartości węgla organicznego i azotu dla 100-letniej sekwencji rdzenia G1/96 pokazanej na rys.5.17.

Zawartość CaCO_3 i OM - Problem wyznaczania zawartości materii organicznej w próbkach analizowanych osadów, związany z obecnością MnCO_3 , był już poruszony w rozdziale 5.1.2. Podawane wartości %OM należy traktować orientacyjne. Jeśli wierzyć zmierzonym wartościom koncentracji węgla organicznego można zweryfikować wartości %OM, gdyż, jak podaje Meyers (2003) % C_{OM} odpowiada około 50% materii organicznej zawartej w próbce. Dlatego maksymalna koncentracja materii organicznej w próbce wynosiłaby 8%, a nie 20%. Niemniej jednak %OM wydaje się oddawać charakter zmian produkcji pierwotnej w jeziorze. Wraz z ociepleniem zawartość materii organicznej w osadzie podnosi się, jak sugeruje wzrost %OM oraz % C_{OM} . W tym samym czasie zawartość kalcytu maleje. Szczególnie jest to widoczne podczas drugiego etapu ocieplenia. Jeśli kalcyt wytrąca się w odpowiedzi na wzrost produkcji pierwotnej w jeziorze, zmiany obu wskaźników powinny przebiegać równolegle. Ponadto, rozkład materii organicznej i rozpuszczanie kalcytu często sobie towarzyszą, gdyż przebiegają w podobnych warunkach fizykochemicznych. Jednak, jak podaje Dean (1999) procesy rozpuszczania kalcytu są znacznie silniejsze niż mineralizacja frakcji organicznej i często obserwowane sygnały zawartości obu frakcji są odwrotnie skorelowane.

5.5. Skład izotopowy frakcji węglanowej i kalcytu w rdzeniu G7/02 – porównanie z danymi archiwalnymi

Obok szczegółowej analizy pięciu sekcji rdzenia G7/2002 (rozdz. 5.1, 5.2 i 5.3) oraz analizy prób o dużej rozdzielczości pobranych z rdzenia G1/96, reprezentujących w profilu sedymentacyjnym jeziora Gościąg przejście z okresu Młodszy Dryas do Holocenu, wykonano również analizy 10-letnich prób osadów pobieranych co 40 lat i pokrywających cały dostępny do analizy fragment rdzenia G7/2002 (od 12250 do 3159 lat BP).

Zmierzono skład izotopowy frakcji węglanowej oraz kalcytu ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$), zawartości procentowe CaCO_3 oraz frakcji organicznej w osadach. W sumie zanalizowano 158 prób. Rezultaty analiz przedstawione są na rys.5.19.



Rys.5.19. Zmienność składu izotopowego węgla (a) i tlenu (b) frakcji węglanowej i kalcytu w 10-letnich próbach osadu reprezentujących analizowany fragment rdzenia G7/2002, pobieranych co 40 lat. (c) Zawartość CaCO_3 oraz frakcji organicznej.

Skład izotopowy węgla frakcji węglanowej ($\delta^{13}\text{C}$) zmienia się w szerokich granicach: od wartości ok. -8‰ dla najstarszej części rdzenia do wartości ok. +1,5‰ dla części najmłodszej. Zmiana ta jest stopniowa, z najszybszym wzrostem $\delta^{13}\text{C}$ między około 9 a 7 tysięcy lat BP. $\delta^{13}\text{C}$ kalcytu podlega tym samym zmianom, jednakże w okresie Młodszy Dryas charakteryzuje się wyższymi wartościami od $\delta^{13}\text{C}$ frakcji węglanowej o średnio 1‰. Różnica między tymi sygnałami izotopowymi zmniejsza się stopniowo tak, że od około 9100 lat BP oba sygnały niemal się pokrywają (średnia różnica ok. -0,3‰).

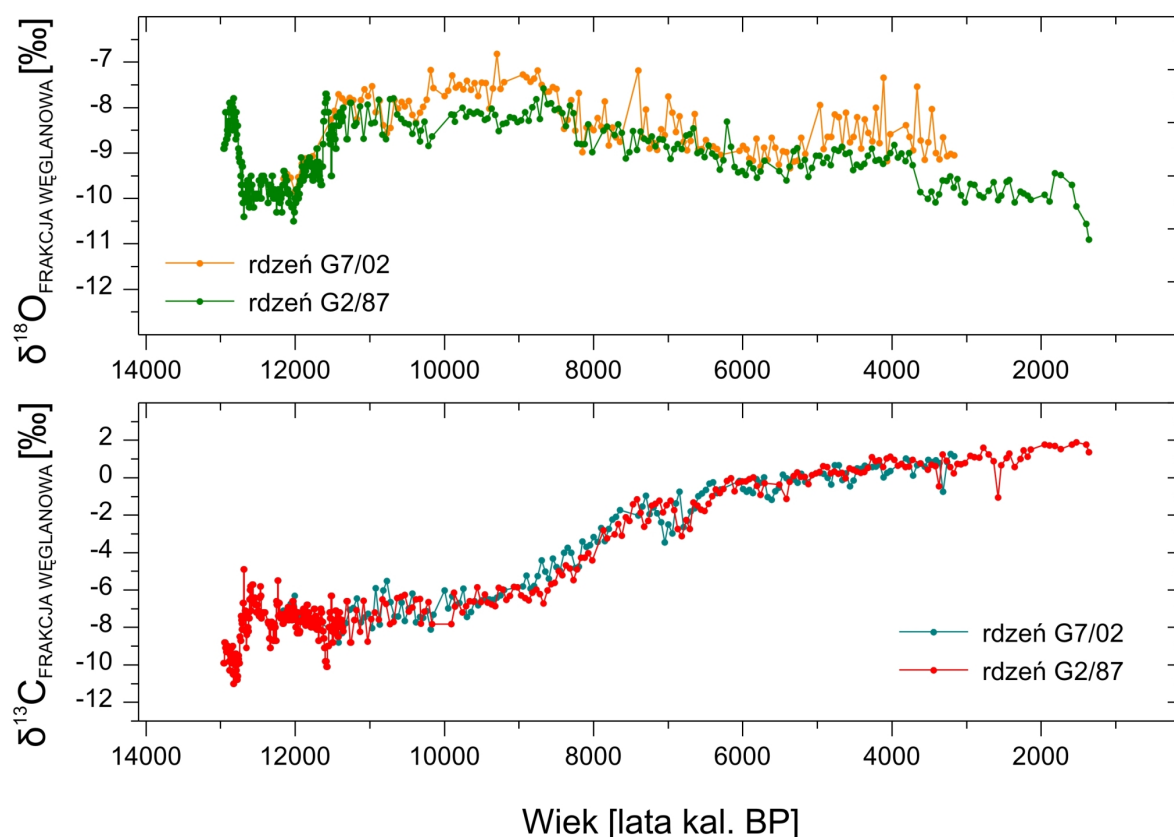
Skład izotopowy tlenu frakcji węglanowej ($\delta^{18}\text{O}$) zmienia się między ok. -7,5‰ i -9,5‰. Najniższe wartości $\delta^{18}\text{O}$ rejestrowane są w dolnej partii rdzenia odpowiadającej końcowi

Młodsze Dryasu. Maksimum $\delta^{18}\text{O}$ występuje między 10,1 i 8,6 tys. lat BP. Skład izotopowy tlenu w kalcycie jest przesunięty względem $\delta^{18}\text{O}$ frakcji węglanowej o około 2,3‰ dla okresu Młodsze Dryasu do blisko 1‰ dla późnego Holocenu, w kierunku bardziej ujemnych wartości. W porównaniu z sygnałem izotopowym frakcji węglanowej, sygnał izotopowy kalcytu wykazuje znacznie mniejsze fluktuacje w całym analizowanym zakresie, poza okresem glacialnym gdzie zmiany sięgają 1,5‰.

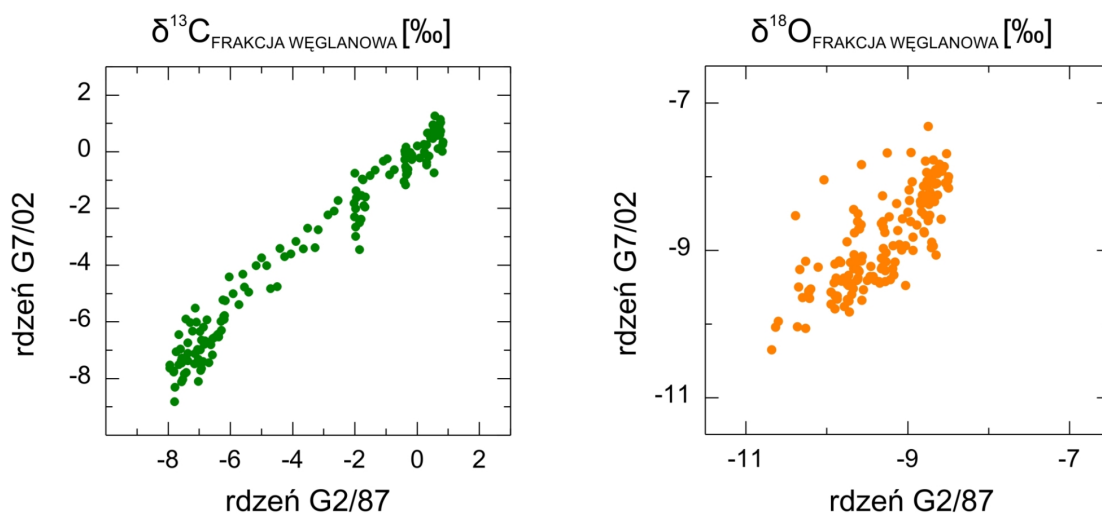
Zawartość CaCO_3 w osadzie zmienia się w szerokich granicach: od kilku procent w Młodszym Dryasie do wartości bliskich 35% w najmłodszych partiach rdzenia. Zawartość frakcji organicznej jest rzędu kilkunastu procent w starszym fragmencie rdzenia (12,1 do 8,6 tys. lat BP), a następnie spada do wartości ok. 10 % dla pozostałych fragmentów rdzenia.

5.5.1. Porównanie zapisów izotopowych frakcji węglanowej rdzeni G7/02 i G2/87

Spośród wszystkich zbadanych do tej pory rdzeni reprezentujących osady jeziora Gościąg, rdzeń G2/87 pobrany w 1987 roku w głęboczku centralnym charakteryzuje się najdłuższym zapisem składu izotopowego frakcji węglanowej. Zapis ten sięga początków sedymentacji w jeziorze (ok. 13000 lat BP) i kończy się ok. 1300 lat BP. Do początków Holocenu istnieją dane o dużej rozdzielczości (próbki ciągle z rozdzielczością 3-4 lata) natomiast w pozostałej części rdzenia G2/87 pobierane były próby 10-letnie co 40 lat.



Rys.5.20. Porównanie zmian $\delta^{18}\text{O}$ (a) $\delta^{13}\text{C}$ (b) frakcji węglanowej w 10-letnich próbkach osadu, pobranych co 40 lat, dla dwóch rdzeni pobranych z centralnego głęboczka jeziora Gościąg: rdzenia G2/87 pobranego w 1987 roku, oraz rdzenia G7/02 pobranego w 2002 roku.



Rys.5.21. Korelacje składu izotopowego węgla i tlenu frakcji węglanowej dla rdzenia G7/2002 analizowanego w ramach niniejszego projektu oraz rdzenia G2/87 analizowanego w latach 90-tych ub. wieku.

Na rys.5.20 porównano zapis zmian $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ frakcji węglanowej w rdzeniu G7/2002 i G2/87. W obu rdzeniach zaobserwowano bardzo dobrą zgodność wartości $\delta^{13}\text{C}$ (rys.5.21), natomiast skład izotopowy tlenu różni się, w szczególności dla części holocenińskiej. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ zmierzone dla rdzenia G7/02 są generalnie przesunięte w kierunku wyższych wartości w stosunku do tych mierzonych w rdzeniu G2/87 i wykazują większe wahania. Przyczyn tych różnic należy upatrywać w nieco innej procedurze przygotowania próbek osadu do analiz składu izotopowego frakcji węglanowej – próby osadów z rdzenia G2/87 wygrzewane były przez 12 godzin w temperaturze 150°C , podczas gdy próby pochodzące z rdzenia G7/02 wygrzewano w 40°C przez 12 godzin. Nie można również wykluczyć, że zawartość MnCO_3 i związane z nią przesunięcie izotopowe było różne w oby rdzeniach. Należy tutaj podkreślić, iż przebieg zmian $\delta^{18}\text{O}$ frakcji węglanowej w rdzeniu G2/87 w jego części holocenińskiej stanowił do tej pory zagadkę; wartości $\delta^{18}\text{O}$ zmniejszały się stopniowo w Holocen, osiągając wartości porównywalne z tymi rejestrowanymi w Młodszym Dryasie, co nie było spójne z ewolucją klimatu. Dopiero wyjaśnienie w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej roli MnCO_3 w osadzie, pozwoliło uzyskać spójny obraz zmian klimatycznych i izotopowych zapisanych w osadach jeziora Gościąż.

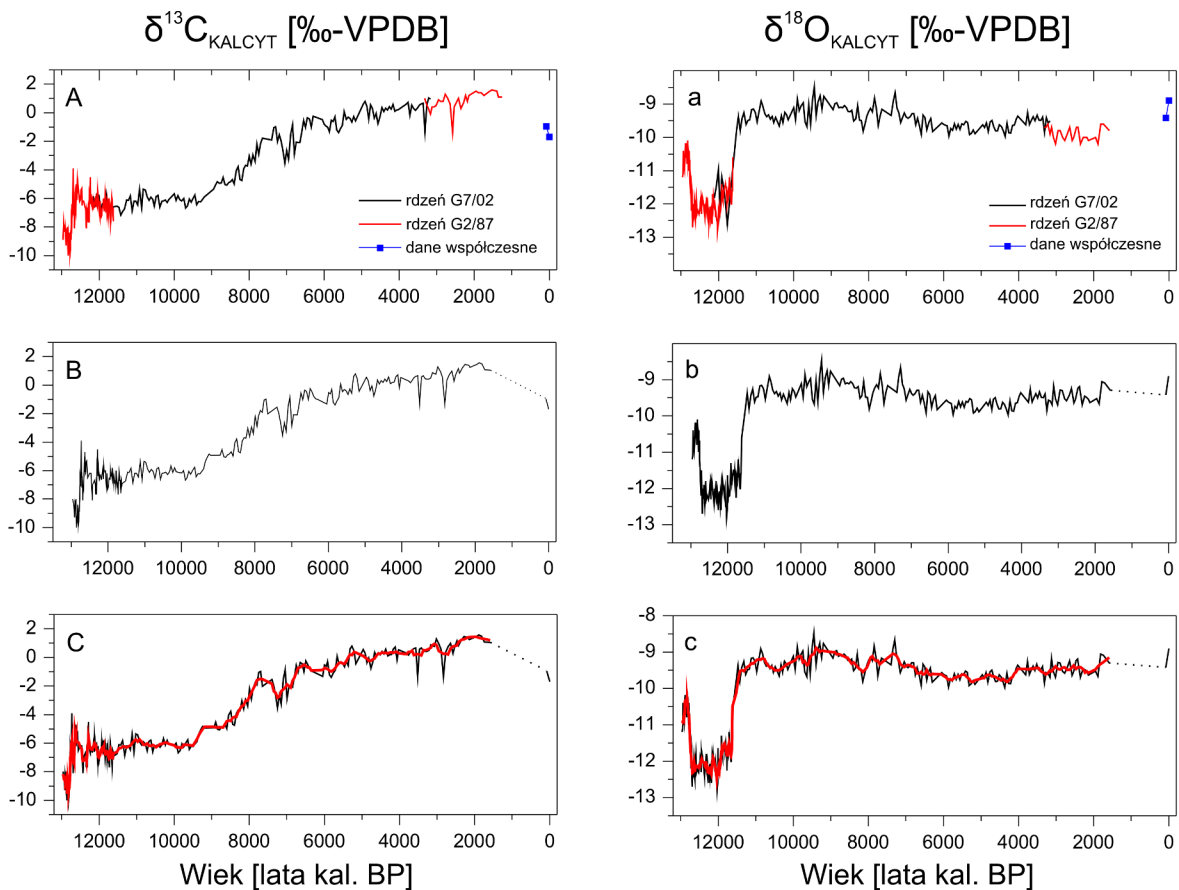
5.5.2. Syntetyczne zapisy $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ kalcytu oraz $\delta^{18}\text{O}$ wody obejmujące cały okres sedymentacji w jeziorze

W rozdziale tym omówiono również przygotowanie syntetycznych przebiegów zmienności $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ kalcytu w osadach oraz zrekonstruowanego zapisu $\delta^{18}\text{O}$ wody epilimnionu, obejmujących cały okres sedymentacji w jeziorze Gościąż. Przebiegi te powstały w oparciu o badania wykonane w ramach niniejszej pracy uzupełnione o cały dostępny materiał archiwalny obejmujący badania izotopowe frakcji węglanowej osadów jeziora Gościąż, zgromadzony od początku badań tego systemu. Stanowią one materiał odniesienia w modelowaniu zmian bilansu hydrologicznego i obiegu węgla w jeziorze Gościąż, przedstawionym w rozdziale 6.

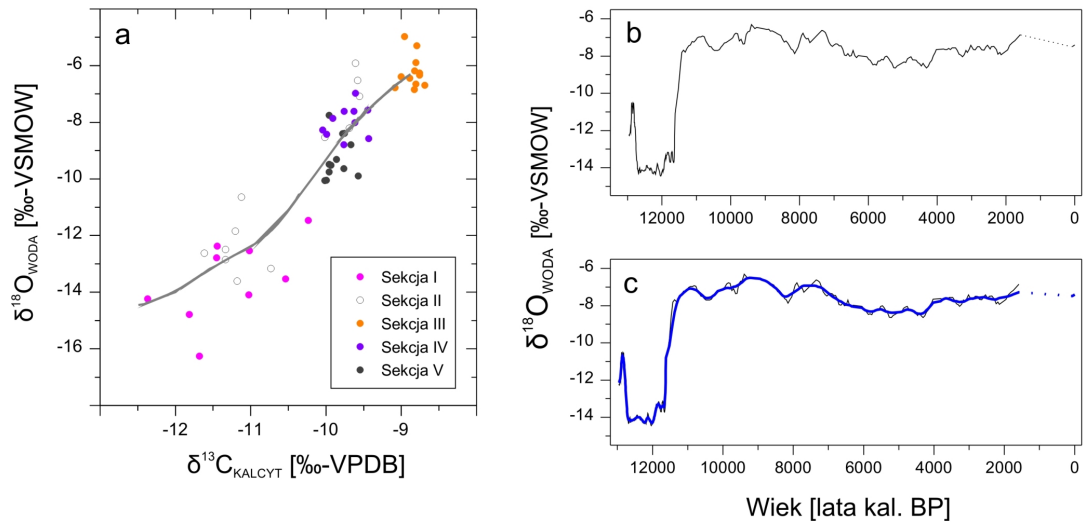
Podstawę syntetycznych krzywych $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ kalcytu w jeziorze Gościąż stanowiły wykonane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej analizy rdzenia G7/2002.

Dane archiwalne dostępne dla rdzenia G2/87 pozwoliły na uzupełnienie zapisów izotopowych dla późnego Allerød i Młodsze Dryasu oraz dla późnego Holocenu (rys.5.22). Z uwagi na fakt, iż dane archiwalne dla rdzenia G2/87 reprezentują całą frakcję węglanową, skorygowano zmierzone w nim wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ dla okresu Allerød i Młodsze Dryasu zgodnie z wyznaczoną różnicą między składem izotopowym kalcytu i frakcji węglanowej w próbkach rdzenia G7/2002. Dodatkowo, syntetyczne krzywe uzupełniono o pomiary $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ frakcji węglanowej w najmłodszej części osadów jeziora, obejmującej okres od 1823 do 1964 (Goslar i Wachniew, 1995).

Na podstawie wyznaczonej syntetycznej krzywej zmian składu izotopowego tlenu w kalcycie (rys.5.22c) zrekonstruowano zmiany składu izotopowego tlenu wody epilimnionu jeziora ($\delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}$) posługując się empiryczną zależnością między tymi wielkościami, otrzymaną z analiz izotopowych składu izotopowego kalcytu i celulozy w pięciu sekcjach rdzenia G7/2002 (rys.5.23a). Wygładzoną, syntetyczną krzywą zmian $\delta^{18}\text{O}$ wody epilimnionu jeziora Gościąż dla całego okresu sedimentacji w jeziorze przedstawiono na rys. 5.23c.



Rys.5.22. Zmiany składu izotopowego węgla (lewy rysunek) i tlenu (prawy rysunek) w kalcycie, obejmujące cały okres sedimentacji w jeziorze Gościąż. Kolor czerwony na rys. C i c reprezentuje przebiegi wygładzone.



Rys.5.23. (a) - Zależność między składem izotopowym wody jeziornej ($\delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}$) wyznaczonym z pomiaru składu izotopowego tlenu w celulozie, a składem izotopowym kalcytu wytracającego się z tej wody ($\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$), dane dla pięciu sekcji rdzenia G7/2002. (b) – przebieg zmian $\delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}$ wyznaczony na podstawie $\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$ (rys.5.22.c) oraz wyznaczonej zależności empirycznej (szara krzywa na rys.5.23a). (c) wygładzony przebieg zmian $\delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}$.

6. MODELOWANIE PROCESÓW ZACHODZĄCYCH W JEZIORZE GOŚCIAŻ

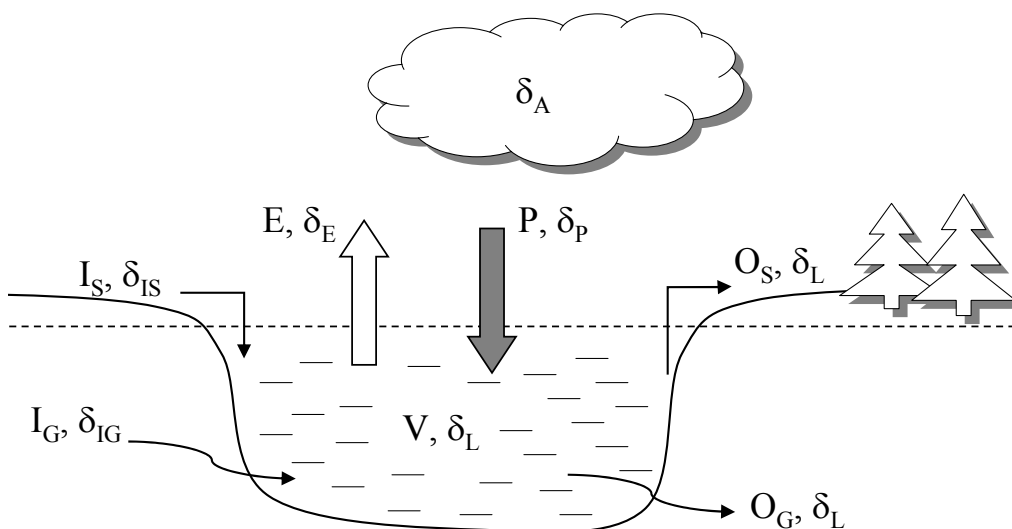
Dane pomiarowe odnoszące się do składu izotopowego wody jeziornej i kalcytu przedstawione w poprzednim rozdziale stały się podstawą do modelowania ewolucji wybranych charakterystyk jeziora Gościąż w trakcie całej jego historii. Modele opisujące ewolucję bilansu hydrologicznego i zmiany w obiegu węgla w jeziorze powstały w środowisku Matlab 7.0.1. Są to modele ilościowe oparte o bilans masy w badanym systemie. Podstawowe i wspólne dla obu modeli założenia to: (i) homogeniczność izotopowa i chemiczna w wydzielonych częściach systemu (epilimnion, hypolimnion), (ii) hydrologiczny i izotopowy stan ustalony w systemie. Głównym celem modelowania było zrekonstruowanie długoterminowych zmian w hydrologii i obiegu węgla w jeziorze, w oparciu o dostępne informacje o zmianach składu izotopowego tlenu wody w jeziorze oraz węgla w kalcydzie.

6.1. Modelowanie zmian bilansu hydrologicznego jeziora

Wahania bilansu hydrologicznego jezior, czyli bilansu dopływów i odpływów, mogą być wywołane różnymi czynnikami, zarówno naturalnymi jak i antropogenicznymi. Przykładowo, zmiany wielkości dopływu powierzchniowego i podziemnego mogą być wywołane czynnikami klimatycznymi (zmniejszenie wielkości opadu na obszarze zlewni), bądź też mogą wynikać z ingerencji człowieka (np. wylesienie na obszarze zlewni). Jeziora stanowią dynamiczne systemy wchodzące w cykl obiegu wody w przyrodzie. Wahania bilansu hydrologicznego mogą być krótkoterminowe, sezonowe, wreszcie długoterminowe, w przeszłości najczęściej powodowane ewolucją klimatu. Bilans hydrologiczny jeziora formułowany jest w kategoriach bilansu masy:

$$\frac{dV_L}{dt} = I_S + I_G + P - O_S - O_G - E \quad (6.1)$$

gdzie: V_L odpowiada objętości jeziora o stałej gęstości wody, I_S , I_G opisują wielkości dopływów powierzchniowych (S) i podziemnych (G), O_S i O_G oznaczają odpływ powierzchniowy i podziemny, natomiast parowanie określone jest przez E , a opady przez P . Wszystkie te parametry są zasadniczo funkcjami czasu.



Rys.6.1. Schemat obrazujący elementy bilansu hydrologicznego i izotopowego jeziora.

Jeśli znane są stężenia ^{18}O bądź ^2H w poszczególnych dopływach i odpływach oraz w jeziorze, równanie (6.1) można zapisać w formie bilansu izotopowego:

$$\frac{d(V_L \cdot C_L)}{dt} = C_{IS}I_S + C_{IG}I_G + C_P P - C_{OS}O_S - C_{OG}O_G - C_E E, \quad (6.2)$$

w którym C z odpowiednim symbolem oznacza koncentrację wybranego izotopu w całej objętości jeziora oraz w odpowiednich dopływach i odpływach. Wyrażając koncentrację C poprzez stosunek izotopowy R , równanie (6.2) przybiera formę:

$$\frac{d(V_L \cdot R_L)}{dt} = R_L \frac{dV_L}{dt} + V_L \frac{dR_L}{dt} = R_{IS}I_S + R_{IG}I_G + R_P P - R_L O_S - R_L O_G - R_E E \quad (6.3)$$

gdzie:

R_L – stosunek izotopowy ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ bądź $^2\text{H}/^1\text{H}$) w wodzie jeziora; R_{IS} , R_{IG} , R_P , R_E – stosunek $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($^2\text{H}/^1\text{H}$) w dopływach powierzchniowych i podziemnych (I_S i I_G), w opadach (P) oraz w strumieniu parowania (E). Łącząc równania (6.1) i (6.3) otrzymujemy:

$$V_L \frac{dR_L}{dt} = R_{IS}I_S + R_{IG}I_G + R_P P - R_L O_S - R_L O_G - R_E E - R_L \cdot (I_S + I_G + P - O_S - O_G - E) \quad (6.4)$$

Skład izotopowy strumienia parowania (R_E), który nie jest bezpośrednio mierzalny, wyraża się poprzez zależność podaną przez Craiga-Gordona (1965) jako:

$$R_E = \frac{\alpha_{V/L} \cdot R_L - h \cdot R_A}{1 - h - \varepsilon_{diff}} \quad (6.5)$$

gdzie:

R_L – stosunek $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($^2\text{H}/^1\text{H}$) w wodzie jeziora; R_A – stosunek $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($^2\text{H}/^1\text{H}$) w atmosferycznej parze wodnej; h – wilgotność względna; $\alpha_{V/L}$ – równowagowy współczynnik frakcjonowania między fazą gazową a ciekłą, który jest znaną funkcją temperatury; ε_{diff} – wzbogacenie izotopowe związane z frakcjonowaniem kinetycznym w procesie parowania. Wzbogacenie izotopowe może być wyrażone jako funkcja wilgotności względnej: $\varepsilon_{diff} = -14,2(1 - h)$ (dla ^{18}O).

Ponieważ wielkością pomiarową jest wielkość δ , a nie R , wygodniej jest odpowiednio przekształcić zależność (6.4) wykorzystując związek $R = (\delta + 1) \cdot R_W$, gdzie R_W jest stosunkiem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($^2\text{H}/^1\text{H}$) we wzorcu. Zakładając, że skład izotopowy atmosferycznej pary wodnej (δ_A) jest w równowadze izotopowej ze składem izotopowym opadów (δ_P) w temperaturze odpowiadającej temperaturze przy powierzchni Ziemi, δ_A można zastąpić związkiem $\delta_A = \alpha_{V/L} \cdot \delta_P - \varepsilon_{V/L}$, gdzie $\alpha_{V/L}$ jest współczynnikiem frakcjonowania równowagowego, między fazą gazową a ciekłą, natomiast $\varepsilon_{V/L}$ wzbogaceniem izotopowym między obiema fazami ($\varepsilon_{V/L} = 1 - \alpha_{V/L}$). Wzór (6.5) otrzymuje zatem następującą postać wygodną do obliczeń iteracyjnych:

$$\begin{aligned} \delta_L^{t+1} = \delta_L^t + \frac{\Delta t}{V_L} & \left[-\delta_L^t \left(I_S^t + I_G^t + P^t - E^t \left(1 - \frac{\alpha_{V/L}}{1 - h^t - \varepsilon_{diff}^t} \right) \right) + \right. \\ & \left. + \delta_{IS}^t I_S^t + \delta_{IG}^t I_G^t + \delta_P^t P^t + E^t \left(1 + \frac{\delta_P^t \cdot h^t \cdot \alpha_{V/L} - \alpha_{V/L} \cdot (1 - h^t)}{1 - h^t - \varepsilon_{diff}^t} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.6)$$

V_L – objętość jeziora

Δt – krok czasowy

E^t, P^t, h^t , itd. – wartości parametrów po czasie t

$\delta_{IS}, \delta_{IG}, \delta_P$, – składy izotopowe odpowiednich strumieni

$h, \alpha_{V/L}, \varepsilon_{diff}$ – j.w.

Zależność (6.6) może być wykorzystana do śledzenia ewolucji izotopowej systemu jeziornego, w którym zmienia się w czasie zarówno objętość wody jeziora jak i jej skład izotopowy. Jeżeli system jest w stanie ustalonym hydrologicznie ($dV_L/dt=0$), wtedy równanie (6.2) można rozwiązać analitycznie:

$$\delta_L(t) = \delta_{LS} - (\delta_{LS} - \delta_{L0}) \cdot \exp\left(-t/\tau\right) \quad (6.7)$$

gdzie:

δ_{LS} – skład izotopowy jeziora w stanie ustalonym

δ_{L0} – początkowy skład izotopowy wody jeziornej

t – czas

τ – stała czasowa opisująca tempo zmian składu izotopowego wody; $\tau = \frac{V/E}{\frac{h}{1-h} + \frac{I_{tot}}{E}}$

Występujący we wzorze (6.7) skład izotopowy jeziora w stanie ustalonym (δ_{LS}) można wyznaczyć z równań (6.2) i (6.3). Zakładając, że (i) średnia roczna temperatura wód powierzchniowych jest równa średniej rocznej temperaturze powietrza przy powierzchni gruntu, (ii) średnia ważona składu izotopowego opadów jest równa składowi izotopowemu płytkich wód gruntowych na badanym terenie, oraz (iii) średni skład izotopowy atmosferycznej pary wodnej nad jeziorem jest w równowadze izotopowej z lokalnym opadem, δ_{LS} można wyrazić w postaci następującego związku (Gat i Bowser, 1991):

$$\delta_{LS} - \delta_{I_{tot}} \approx \frac{\delta_A - \delta_{I_{tot}} - \frac{\varepsilon_{tot}}{h}}{1 + F \cdot \frac{1-h}{h}} \quad (6.8)$$

gdzie:

F – parametr opisujący stan hydrologiczny systemu; $F=I_{tot}/E$

E – parowanie

I_{tot} – całkowity dopływ

δ_A – skład izotopowy atmosferycznej pary wodnej nad jeziorem

$\delta_{I_{tot}}$ – skład izotopowy całkowitego dopływu

$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{diff} + \varepsilon_{V/L}$

Jeśli dodatkowo założy się, że skład izotopowy atmosferycznej pary wodnej jest w izotopowej równowadze ze składem izotopowym całkowitego dopływu, równanie (6.8) może być uproszczone do postaci:

$$\Delta = \delta_{LS} - \delta_{I_{tot}} \approx \frac{-(1-h) \cdot \varepsilon_{V/L} - \varepsilon_{diff}}{h + (1-h) \cdot F} \quad (6.9)$$

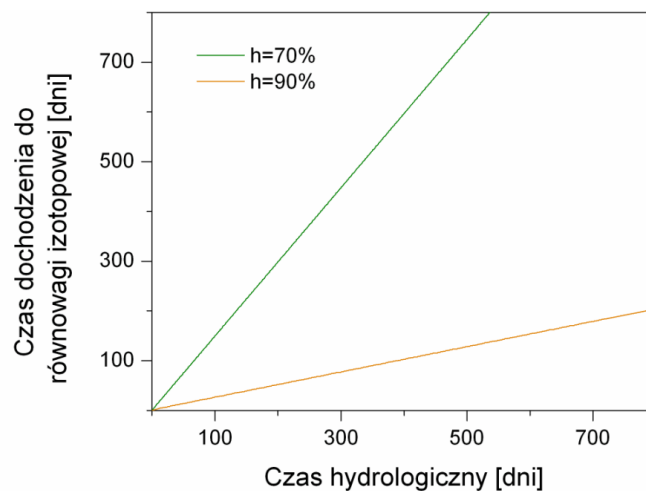
gdzie Δ oznacza wzbogacenie izotopowe jeziora w stosunku do całkowitego dopływu. Pozostałe symbole jak w równaniu (6.8).

Izotopowy stan ustalony systemu zależy od panujących warunków klimatycznych określonych przez wilgotność względną i temperaturę mającą odzwierciedlenie we współczynnikach frakcjonowania oraz od bilansu hydrologicznego jeziora scharakteryzowanego przez czynnik F . Dla ustalonych parametrów hydrologicznych, klimatycznych i izotopowych istnieje jeden izotopowy stan ustalony, do którego dany system jeziorny ewoluuje.

Stosując wzór (6.6) wyznaczono czas dochodzenia do równowagi izotopowej w systemie. Dla różnych konfiguracji parametrów systemu (objętość systemu, wielkość dopływów) oraz parametrów środowiskowych (wilgotność względna, temperatura) obliczono δ_{LS} oraz czasy hydrologiczne $th = V/I_{tot}$. Następnie rozwiązano iteracyjnie bilans izotopowy. Czas, po którym $\delta_L(t)$ osiągnęła wartość z przedziału $\delta_{LS} \pm 0,05\text{‰}$ uznano za czas dojścia do stanu równowagi izotopowej.

Czas ten przedstawiony jest na rys.6.3 w funkcji średniego czasu przebywania wody w jeziorze, zdefiniowanego jako stosunek objętości jeziora do całkowitego dopływu, dla dwóch wartości wilgotności względnej ($h = 70\%$ i 90%).

Dla obecnej objętości jeziora Gościąg oraz średniej wydajności źródeł $50 \text{ dm}^3/\text{s}$ i opadzie rocznym na poziomie 550 mm , średni czas przebywania wody wynosi 420 dni.



Rys.6.3. Czas dochodzenia do równowagi izotopowej w funkcji średniego czasu przebywania wody w jeziorze dla dwóch różnych wartości wilgotności względnej. Temperatura 10°C , $F=8,5$, $\delta_{tot}=-11\text{‰}$.

Jak pokazuje rys.6.3 czasy dochodzenia do równowagi izotopowej systemu jeziornego są nieznacznie dłuższe niż średni czas przebywania wody w danym systemie dla niskiej wilgotności względnej (70%) i drastycznie skraca się wraz z jej wzrostem.

Podane na rys.6.3 czasy dochodzenia do równowagi realizowane są przy dużych, skokowych zmianach parametrów. Z reguły, w warunkach naturalnych, jezioro oscyluje wokół stanu równowagi i odpowiada na niewielkie zmiany parametrów w czasach znacznie krótszych od tych podanych na rys.6.3.

Dla małych systemów, jakim jest jezioro Gościąg, w analizach długoterminowych zmian składu izotopowego wody, czasy dochodzenia do równowagi izotopowej są wystarczająco krótkie. Można bezpiecznie założyć, że jezioro jest w izotopowym i hydrologicznym stanie ustalonym i korzystać z równania (6.9) do śledzenia zmian składu izotopowego wody w odpowiedzi na zmianę warunków klimatyczno-hydrologicznych.

Jak pokazuje zależność (6.9) w warunkach hydrologicznego i izotopowego stanu ustalonego istnieje ścisły związek między wzbogaceniem izotopowym Δ jeziora a jego bilansem hydrologicznym wyrażonym poprzez parametr F (stosunek całkowitego dopływu do parowania). Parametr F można wyliczyć ze wzoru (6.9):

$$F = \frac{-(1-h) \cdot \varepsilon_{V/L} - \varepsilon_{diff}}{h + (1-h) \cdot \Delta} \quad (6.10)$$

Przykładowe wartości F wyznaczone z równania (6.10) dla założonych wartości wzbogacenia izotopowego jeziora Δ , przy stałej temperaturze oraz wilgotności względnej podano w tab.6.1.

Tabela 6.1. Wartości F dla różnych wzbogaceń izotopowych Δ wody jeziora (temperatura $t=8^{\circ}\text{C}$ wilgotność względna $h=80\%$).

$\Delta = \delta_{LS} - \delta_{tot}$	0,50‰	0,75‰	2,00‰	4,00‰
$F = I_{tot}/E$	46,0	29,0	8,5	2,2

Dla współczesnego jeziora Gościąg średni skład izotopowy tlenu wody jeziora oraz średni ważony skład izotopowy dopływów i opadów wynosi odpowiednio -7,4‰ oraz -9,7‰ (Wachniew, 1993). Parametr F dla współczesnego jeziora Gościąg, wyliczony z równania (6.10) dla średniej wilgotności względnej powietrza na poziomie 80% oraz średniej temperatury równej 8°C , jest równy 6,8. Taka wartość parametru F wskazuje na stosunkowo niewielki udział parowania w usuwaniu wody z systemu. Im większa wartość parametru F tym większa rola parowania. Skrajnym przypadkiem są tzw. jeziora terminalne, które są pozbawione odpływów (cała dopływająca woda jest usuwana z systemu w procesie parowania). Dla takich systemów parametr F jest równy jedności ($I_{tot} = E$).

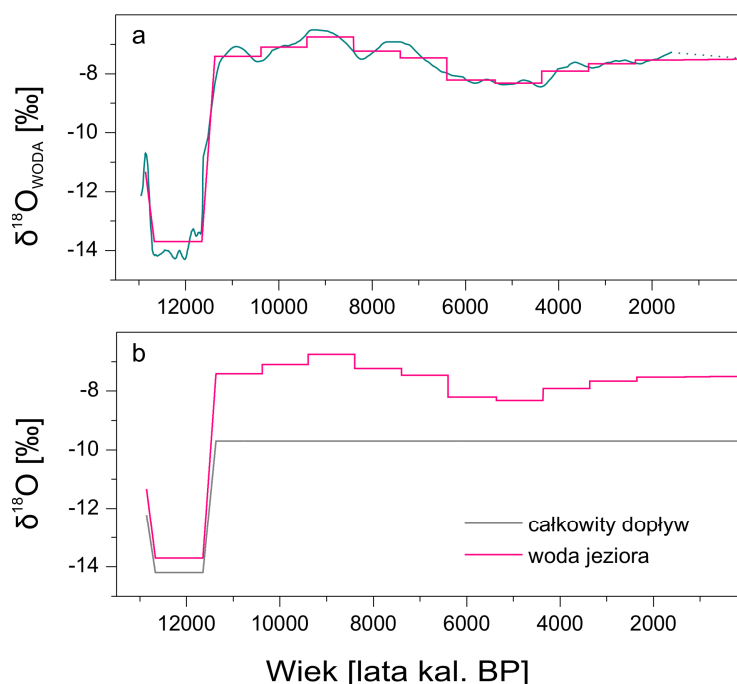
Parametr F może być wyznaczony bezpośrednio z bilansu hydrologicznego systemu, jeżeli istnieją dane dotyczące wielkości strumienia parowania z jeziora. Najprostsza parametryzacja strumienia parowania zakłada, że jest on proporcjonalny do deficytu wilgotności względnej:

$$E = \frac{I_{tot}}{F}, \quad E = k \cdot (1-h) \quad \Rightarrow \quad k = \frac{I_{tot}}{F \cdot (1-h)} \quad (6.11)$$

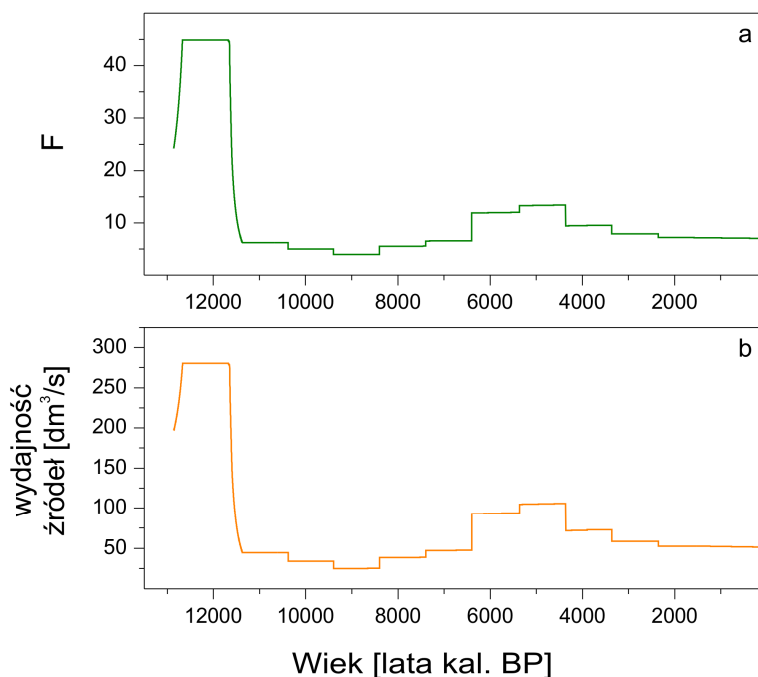
Występująca w tej zależności stała proporcjonalności k zawiera w sobie informację o innych parametrach fizycznych systemu mających wpływ na wielkość parowania (np. prędkość wiatru i stan powierzchni). Obecna wielkość całkowitego dopływu do jeziora Gościąg została wyznaczona ze średniej wydajności źródeł zasilających jezioro ($\sim 50 \text{ dm}^3/\text{s}$) oraz średnich rocznych opadów na terenie zlewni (550mm). Przyjmując wyznaczona powyżej wartość parametru $F=6,8$, otrzymano średnie roczne parowanie $E=2,6 \cdot 10^7 \text{ dm}^3/\text{rok}$, co przy powierzchni jeziora $4,54 \cdot 10^7 \text{ dm}^2$ daje około 570mm rocznie. Stała k wyznaczona ze wzoru (6.11) wynosi 2850mm rocznie.

W celu zrekonstruowania zmian bilansu hydrologicznego jeziora Gościąg w przeszłości wykorzystano syntetyczną krzywą zmian składu izotopowego tlenu wody jeziora przedstawioną w rozdz.5.5 (rys.5.23c). Ponieważ zdecydowano się modelować zmiany bilansu hydrologicznego w okresach 1000-letnich, krzywą syntetyczną odpowiednio uśredniono (rys.6.4).

Założono, że skład izotopowy całkowitego dopływu w okresie Młodszy Dryas jest zbliżony do składu izotopowego opadów w tym okresie (por. rozdz.5.1), natomiast dla Holocenu przyjęto stałą wartość składu izotopowego całkowitego dopływu równą współczesnej średniej ważonej z dopływów podziemnych jeziora i opadów.



Rys.6.4. Uśredniony przebieg zmian składu izotopowego tlenu wody w jeziorze Gościąg (a) oraz zmiany składu izotopowego całkowitego dopływu do jeziora (b) dla całego okresu sedymentacji w jeziorze.



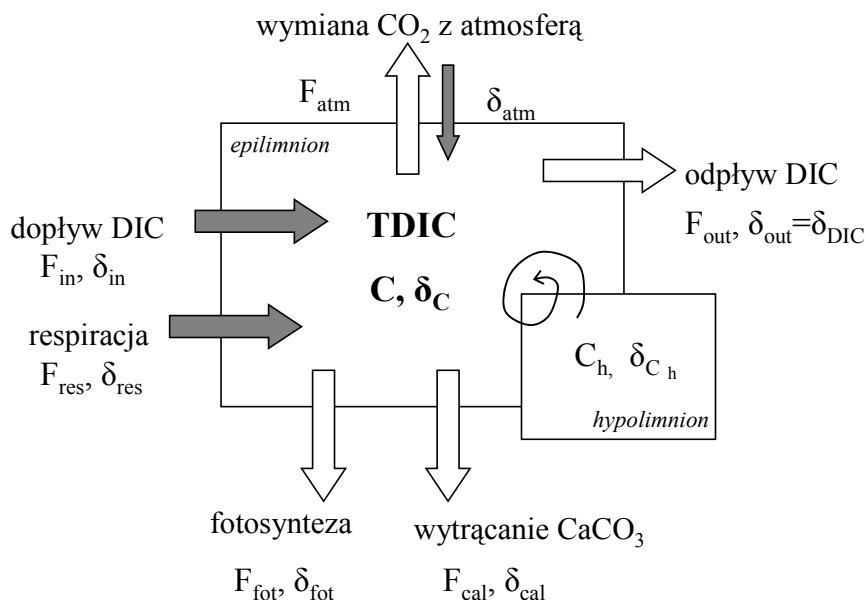
Rys.6.5. Zmiany parametru F (a) oraz wydajności źródeł zasilających jezioro Gościąg (b) dla całego okresu sedymentacji w jeziorze.

Następnie, z równania (6.10) wyznaczono wartości parametru F dla 1000-letnich okresów sedymentacji w jeziorze uwzględniając zmiany temperatury wody wyznaczone w rozdz.5.1. Założono przy tym, że w okresie między 12600 a 11650 lat BP wilgotność względna równa była 85%, natomiast w pozostałych okresach 80%. Z parametru F wyznaczono całkowity dopływ do systemu, a następnie pomniejszając go o roczną ilość opadów (przyjęto współczesną wartość dla całego analizowanego okresu) oszacowano wydajność źródeł zasilających jezioro (rys.6.5).

Wynik symulacji parametru F i wydajności źródeł dał wgląd w ewolucję hydrologiczną jeziora. W okresie Młodszy Dryas przez jezioro odbywał się wzmożony transport wody. Parowanie było mało istotnym elementem bilansu hydrologicznego systemu. Jezioro było „szybkie” z czasem hydrologicznym rzędu kilku miesięcy. W obrębie przejścia z Młodszy Dryas do Holocenu warunki hydrologiczne jeziora gwałtownie zmieniły się – parametr F zmniejszył się z wartości ok. 40 do wartości poniżej 10. Przyczyną tak gwałtownej zmiany było przede wszystkim zmniejszenie się dopływów do jeziora, spadek wilgotności względnej, a także wzrost strumienia parowania na skutek postępującego ocieplenia klimatu. W Holocenie parametr F fluktuował pomiędzy wartościami 5-7 (wczesny Holocen oraz warunki współczesne) a 12-15 (środkowy Holocen). Zrekonstruowany przebieg dopływów podziemnych do jeziora (wydajność źródeł) wykorzystano w badaniu wpływu zmian bilansu hydrologicznego na obieg węgla w systemie.

6.2. Modelowanie zmian obiegu węgla w jeziorze

Oprócz modelowej rekonstrukcji zmian parametrów bilansu hydrologicznego jeziora Gościąg w całym okresie jego istnienia, podjęto również próbę rekonstrukcji zmian parametrów związanych z obiegiem węgla w badanym systemie, wykorzystując jako materiał odniesienia przebieg zmian składu izotopowego węgla w kalcycie zapisany w osadach zakumulowanych w jeziorze.



Rys. 6.6. Schemat modelu obiegu węgla w jeziorze. Strumienie węgla dochodzące i wychodzące z systemu przedstawione są w postaci strzałek (odpowiednio: szare i białe). F_{res} , F_{in} , F_{out} , F_{fot} , F_{cal} , F_{atm} reprezentują strumienie węgla związane odpowiednio z respiracją, wpływającymi i wypływającymi wodami, fotosyntezą, wytrącaniem się kalcym oraz z wymianą z atmosferą. Symbole δ oznaczają ich składy izotopowe. Spiralna strzałka symbolizuje jednorazowe mieszanie się wód epilimnionu i hypolimnionu w ciągu roku.

Obieg węgla w jeziorze, który jest przedmiotem modelowania, przedstawiono schematycznie na rys.6.6 (Wachniew, 1995). Parametrami wejściowymi dla modelu są wszystkie procesy wpływające na skład izotopowy rezerwuaru TDIC (por.rozdz.2), natomiast informacją generowaną przez model są stężenia i składy izotopowe węgla rezerwuaru TDIC oraz skład izotopowy węgla formującego się kalcytu.

6.2.1. Struktura i matematyczne podstawy modelu

Dla celów modelowania jezioro podzielono na dwie części: (i) epilimnion, w którym przebiegają wszystkie modelowane procesy oraz (ii) hypolimnion, który ma założone, stałe stężenie węgla i jego izotopów, a który w jesieni miesza się z epilimnionem i oddziela od niego wiosną. Cykl obliczeniowy w modelu stanowi jeden rok i jest podzielony na 12 kroków czasowych (miesiące). Podziału takiego dokonano ze względu na silne zmiany sezonowe parametrów. Cykl modelowania zaczyna się i kończy w lecie. W okresie zimy wymiana węgla z atmosferą jest całkowicie zatrzymana ze względu na pojawianie się pokrywy lodowej na jeziorze. Brak tej wymiany powoduje akumulację dwutlenku węgla w wodzie i zintensyfikowaną wymianę po stopieniu lodu, na wiosnę.

Podstawowym równaniem modelu jest bilans masy węgla w zadanym przedziale czasowym, kształtowany przez strumienie dostarczające i usuwające ten pierwiastek z systemu:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = F_{res} + F_{in} - F_{out} - F_{fot} - F_{cal} - F_{atm} \quad (6.12)$$

Dla potrzeb modelu równanie to zostało przekształcone w równania iteracyjne, prezentujące całkowitą zawartość węgla w systemie (w postaci TDIC) oraz zawartość węgla ^{13}C dla pojedynczego kroku czasowego:

$$C(i) = C(i-1) + \Delta t \cdot (F_{res} + F_{in} - F_{out} - F_{fot} - F_{cal} - F_{atm}) \quad (6.13)$$

$$^{13}\text{C}(i) = ^{13}\text{C}(i-1) + \Delta t \cdot (^{13}F_{res} + ^{13}F_{in} - ^{13}F_{out} - ^{13}F_{fot} - ^{13}F_{cal} - ^{13}F_{atm}) \quad (6.14)$$

gdzie:

$C(i)$, $^{13}\text{C}(i)$, $C(i-1)$, $^{13}\text{C}(i-1)$ – zawartość węgla nieorganicznego i jego izotopu ^{13}C w kolejnych krokach czasowych w jeziorze [mol]

F_{res} , F_{in} , F_{out} , F_{fot} , F_{cal} , F_{atm} – strumienie węgla związane odpowiednio z respiracją, wpływającymi i wypływającymi wodami, fotosyntezą, wytrącającym się kalcytem oraz wymianą z atmosferą [mol/miesiąc]

$^{13}F_{res}$, $^{13}F_{in}$, $^{13}F_{out}$, $^{13}F_{fot}$, $^{13}F_{cal}$, $^{13}F_{atm}$ – analogiczne strumienie dotyczące izotopu węgla ^{13}C [mol/miesiąc]

Δt – przedział czasu [miesiąc]

Znając całkowitą zawartość węgla i jego ciężkiego izotopu (^{13}C) można w każdym kroku czasowym wyznaczyć całkowitą zawartość węgla ^{12}C , a następnie stosunek izotopowy $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ rezerwuaru TDIC:

$$^{12}\text{C}(i) = C(i) - ^{13}\text{C}(i) \Rightarrow R_{jezioro}(i) = \frac{^{13}\text{C}(i)}{^{12}\text{C}(i)} \Rightarrow \delta^{13}\text{C}_{jezioro}(i) = \left(\frac{R_{jezioro}(i)}{R_{st}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (6.15)$$

gdzie: R_{st} – stosunek izotopowy węgla standardu, $R_{st} = 11194.9 \cdot 10^{-6}$ (Gonfiantini, 1984)

W ten sam sposób dla każdego miesiąca i każdej pory roku wyznaczana jest: (i) całkowita zawartość węgla, z którego formuje się kalcyt oraz (ii) stosunek izotopowy $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ w kalcytycie. Po pełnym cyklu obliczany jest średni skład izotopowy kalcytu jako średnia ważona z $\delta^{13}\text{C}$ kalcytu z czterech pór roku. Poza informacją o składzie izotopowym rezerwuaru TDIC w jednym cyklu obliczeniowym wyznaczane jest również jego stężenie:

$$[\text{DIC}]_{\text{jezioro}} = \frac{C(i)}{V} \quad (6.16)$$

gdzie: V – objętość wody w systemie [dm^3]

Uzyskana w ten sposób wartość stężenia węgla nieorganicznego rozpuszczonego w wodzie stanowi dodatkowe narzędzie służące kalibracji i kontroli pracy modelu.

6.2.2. Opis parametrów i kalibracja modelu

Do kalibracji modelu wykorzystano współcześnie zmierzone bądź oszacowane parametry odnoszące się do obecnego obiegu węgla w jeziorze. Wszystkie dane wejściowe zostały zebrane w Tabelach 6.2 i 6.3. Poniżej scharakteryzowano krótko główne zmienne modelu węglowego - strumienie węgla występujące w równaniach bilansu masy węgla i jego izotopu ^{13}C . Równania opisujące wielkości tych strumieni zostały zebrane w Dodatku C. Strumienie te podlegają fluktuacjom sezonowym i długoterminowym:

- strumień węgla wpływający do jeziora (F_{in}) jest niesiony przez wody gruntowe. Wydajność źródeł wpływających do jeziora podlega zmianom sezonowym i w zależności od warunków klimatyczno-środowiskowych waha się od 15 do 90 dm^3/s (Wachniew, 1995). Stężenie węgla nieorganicznego $[\text{DIC}_{\text{in}}]$ oraz jego skład izotopowy $\delta^{13}\text{C}_{\text{in}}$ w wodach źródłanych także ulega zmianom i mieści się odpowiednio w granicach od 1,7 do 3,15 mmol/dm^3 oraz od ok. -15‰ do -10‰ (Wachniew, 1995)
- strumień węgla wynoszony z systemu z odpływami (F_{out}) jest równy iloczynowi strumienia wypływającej wody i stężenia węgla w jeziorze. Skład izotopowy tego strumienia jest równy $\delta^{13}\text{C}$ rezerwuaru TDIC
- strumień węgla związany z produkcją biomasy w jeziorze (F_{fot}) podlega sezonowym wahaniom. Wielkość strumienia F_{fot} wprowadzona została do modelu na podstawie obserwacji współczesnego jeziora Gościąg (Wachniew i Rozanski, 1997). Produkcja pierwotna charakteryzuje się znacznym frakcjonowaniem izotopowym w rezultacie powstająca materia organiczna jest zubożona w ^{13}C . Według Meyers i Lallier-Vergès (1999) średnia wielkość tego frakcjonowania utrzymuje się na poziomie 20‰. Jednakże, materia organiczna jeziora Gościąg charakteryzuje się wyjątkowo niską wartością $\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$, dlatego do modelowania przyjęto -25‰ jako wartość frakcjonowania między rezerwuarem TDIC a materią organiczną (por. rozdz.5.1.2)
- strumień dostarczający węgiel do jeziora w wyniku respiracji (F_{res}) reprezentuje węgiel dostarczany w wyniku tlenowego i beztlenowego oddychania materii organicznej, przy czym procesy te dotyczą zarówno materii wyprodukowanej w misie jeziora jak i pochodzącej z jego zlewni. Strumień ten jest zawsze większy od strumienia węgla zużywanego przez materię organiczną (F_{fot}) na skutek ciągłego napływu biomasy do systemu. Wielkość tego strumienia została dobrana tak, aby spełniała ten warunek oraz zamykała bilans węgla
- strumień węgla usuwany na skutek wytrącania się kalcytu (F_{cal}) jest obecnie mniejszy od strumienia węgla usuwanego drogą fotosyntezy (Wachniew i Rozanski, 1997). W zależności od pory roku jest to od 20% do 50% strumienia F_{fot} . W modelu, wielkość

tego strumienia jest wyrażona jako funkcja strumienia F_{fot} . Ilość węgla ^{13}C wytrącającego się w formie kalcytu wyznaczona jest w modelu z pomocą współczynnika wzbogacenia izotopowego węgla w kalcyście względem rezerwuaru TDIC. We współczesnym jeziorze Gościąg waha się on między 3‰ a 4‰ (Wachniew, 1995)

- strumień węgla wymienianego z atmosferą (F_{atm}) zależy od wielu parametrów takich jak stężenie dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie, powierzchnia wymiany, prędkość wiatru, temperatura i wilgotność powietrza.

Porównanie mierzonych i modelowanych wartości stężenia TDIC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ i $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ we współczesnym jeziorze Gościąg dla wartości sezonowych oraz średnich rocznych przedstawiono w tab.6.4. Wielkości modelowe podane w tab.6.4 uzyskano dla danych wejściowych zestawionych w Tabelach 6.2 i 6.3.

Wartości kalcytu mierzonego w jeziorze Gościąg w ciągu jednego roku wahają się od -1,4‰ do -2,3‰, dlatego przyjęto, że wyjściową pożądaną wartością $\delta^{13}\text{C}_{\text{kalcyt}}$ będzie $-1,8\text{‰} \pm 0,1\text{‰}$. Model symuluje roczną wartość $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ równą -1,9‰.

Jak widać z Tabeli 6.4 uzyskano zadowalającą zgodność pozostałych wartości mierzonych i modelowanych dla badanego systemu. Można więc uznać, że model został skalibrowany z wykorzystaniem informacji o współczesnym obiegu węgla w jeziorze.

Tabela 6.2. Wartości parametrów wejściowych do modelu – średnie roczne.

Parametr	Wartość
pH*	8,1
Stężenie CO_2 w atmosferze	360 [ppm]
Objętość epilimnionu	$1,5 \cdot 10^9$ [dm^3]
Objętość hypolimnionu	$0,6 \cdot 10^9$ [dm^3]
Pole powierzchni jeziora	$4,54 \cdot 10^7$ [dm^2]
Koncentracja TDIC w hypolimnionie	$2,6 \cdot 10^{-3}$ [mol/dm^3]
$\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ w hypolimnionie*	-8‰
$\delta^{13}\text{C}$ w atmosferycznego CO_2	-8‰
ϵ_{fot}	-25‰
ϵ_{cal}	3,5‰
$\delta^{13}\text{C}_{\text{res}}$	-20‰
$\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ w wodach dopływających do sytemu	-11,5‰
Stężenie TDIC w wodach dopływających do sytemu	$2,4 \cdot 10^{-3}$ [mol/dm^3] **
Strumień wody wpływający i wypływający z jeziora	50 [dm^3/s] ***
Strumień węgla wpływający do systemu	120 [mmol/s]

* - średnia z wielkości mierzonych (Wachniew, 1995)

Tabela 6.3. Wartości parametrów wejściowych do modelu dla różnych pór roku.

Parametr	Pora roku			
	lato	jesień	zima	wiosna
Temperatura epilimnionu [°C]*	20	12	2	8
Czas trwania [miesiąc]	4	3	3	2
Koncentracja rozpuszczonego CO ₂ [mol/l]*	$2,52 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$
F _{fot} [mol/s]*	0,160	0,215	0,056	0,140
F _{res} [mol/s]	0,200	0,340	0,181	0,198
F _{cal} [mol/s]*	$0,50 \cdot C_{fot}$	$0,40 \cdot C_{fot}$	$0,20 \cdot C_{fot}$	$0,45 \cdot C_{fot}$
F _{atm} [mol/s]**	0,036	0,038	0	0,020
Parametr m***	-	-	-	3

* - wartości z zakresu współcześnie obserwowanych (Wachniew, 1995)

** - wartości obliczone dla danej temperatury, pH i stężeń rozpuszczonego CO₂

*** - parametr zwiększający lub zmniejszający ilość węgla wymienianego między wodą a atmosferą (parametr dopasowania)

Tabela.6.4. Porównanie mierzonych i modelowanych wartości stężenia TDIC, $\delta^{13}C_{TDIC}$ i $\delta^{13}C_{KALCYT}$ we współczesnym jeziorze Gościąg.

Parametr	Lato		Jesień		Wiosna		Średnia roczna	
	Pomiar	Model	Pomiar	Model	Pomiar	Model	Pomiar*	Model
Stężenie TDIC [mmol/dm ³]	2,10 (±0,1)	2,06	2,20 (±0,1)	2,28	2,55 (±0,1)	2,52	-	2,35
$\delta^{13}C_{TDIC}$ [‰]	-4,2 (±0,1)	-4,2	-5,4 (±0,1)	-5,3	-5,7 (±0,1)	-5,7	-	-5,7

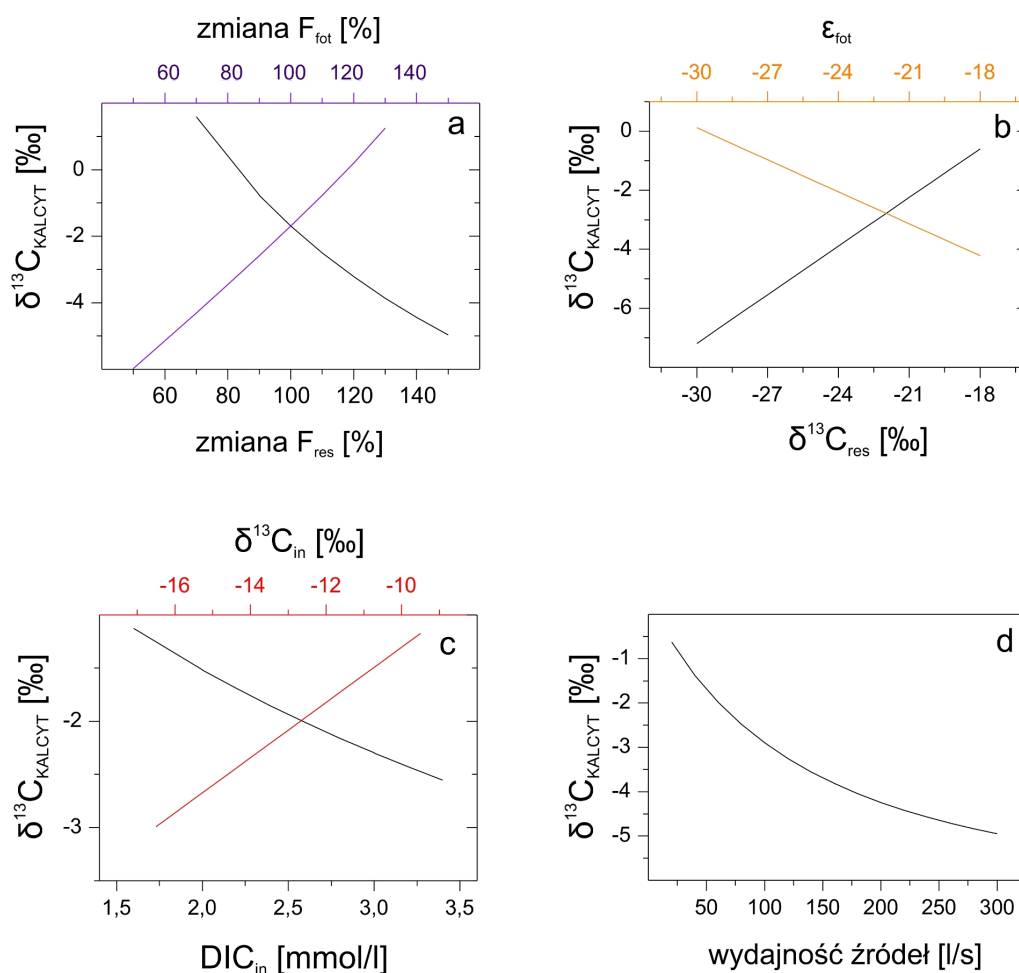
* - brak średnich rocznych stężenia TDIC i jego składu izotopowego ze względu na brak danych z okresu zimy

6.2.3. Badanie czułości modelu na zmiany parametrów wejściowych

Skalibrowany model poddano testom czułości. Badano jak zmieniają się wartości parametrów wyjściowych w funkcji zmian parametrów wejściowych. Rezultaty tych testów wskazują, iż model jest stosunkowo mało czuły na zmiany pH, temperatury wody, czy też stężenie i skład izotopowy atmosferycznego dwutlenku węgla. Przykładowo, zmiana składu izotopowego dwutlenku węgla zawartego w atmosferze o 0,1‰ powoduje wzrost $\delta^{13}C_{KALCYT}$ o około 0,025‰, a podwyższenie koncentracji CO₂ o 100 ppm doprowadza do obniżenia $\delta^{13}C_{KALCYT}$ o około 0,3‰.

Podstawowym parametrem obliczanym w modelu jest skład izotopowy wytrącającego się kalcytu ($\delta^{13}C_{KALCYT}$). Na rys.6.7 pokazano jak zależy wartość $\delta^{13}C_{KALCYT}$ od szeregu parametrów związanych z obiegiem węgla w jeziorze. Zmiana współczynnika frakcjonowania między TDIC a kalcytem (ϵ_{cal}) o 1‰ powoduje zmianę składu izotopowego kalcytu ok. 0,8‰ – 0,9‰. $\delta^{13}C_{KALCYT}$ zmienia się o 0,5‰ przy zmianie składu izotopowego strumienia respiracyjnego ($\delta^{13}C_{res}$) o 1‰, oraz o ok. 0,3‰ przy analogicznej zmianie $\delta^{13}C_{in}$ oraz ϵ_{fot} .

Wzrost stężenia TDIC w wodach zasilających powoduje wzrost koncentracji TDIC w jeziorze i przesunięcie $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ w kierunku bardziej ujemnych wartości. Dostarczanie węgla do systemu drogą respiracji powoduje wzrost stężenia TDIC i obniżenie wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$, natomiast usuwanie węgla w wyniku fotosyntezy powoduje podwyższenie wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ (por. rys.6.7a).

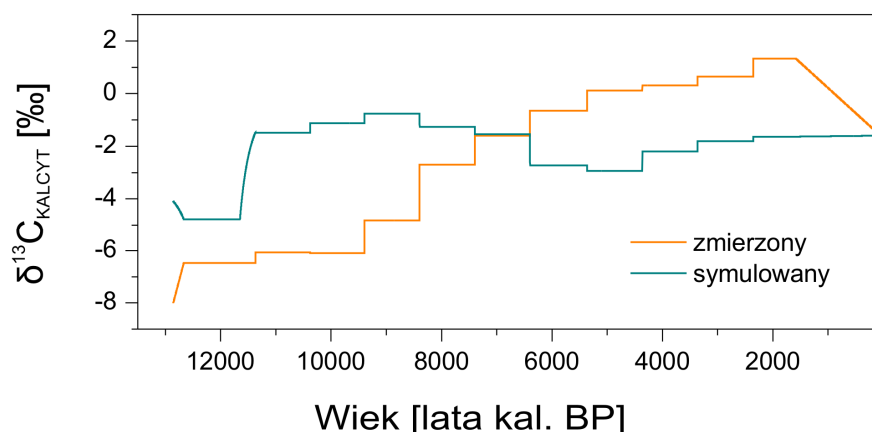


Rys. 6.7. Czulość modelu na zmiany: (a) strumieni F_{fot} i F_{res} , (b) ϵ_{fot} i $\delta^{13}\text{C}_{\text{res}}$, (c) koncentracji TDIC w wodach zasilających jezioro oraz jego składu izotopowego, (d) wydajności źródeł zasilających jezioro. Strumienie F_{fot} i F_{res} są wyrażone jako procent współcześnie obserwowanych wielkości tych strumieni.

Ze uwagi na fakt, że jezioro jest małe i zasilane głównie przez wody podziemne, spodziewano się zaobserwować wysoką czulość modelu na zmiany związane ze strumieniem wpływającym do jeziora, który obok strumienia respiracji jest drugim ważnym źródłem węgla dla współczesnego jeziora. Zwiększony przepływ wód przez jezioro, niosący TDIC o składzie izotopowym równym $-11,5\text{‰}$, powoduje zasilenie systemu w lekki izotop węgla (^{12}C) i obniżenie wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$. Zmiana wydajności źródeł zasilających jezioro z $30\text{dm}^3/\text{s}$ na $50\text{dm}^3/\text{s}$ prowadzi do zmiany składu izotopowego kalcytu o ok. $0,7\text{‰}$.

6.2.4. Modelowanie zmian składu izotopowego kalcytu w przeszłości

Model obiegu węgla w jeziorze Gościąg, skalibrowany z wykorzystaniem informacji o funkcjonowaniu tego obiegu w obecnych warunkach klimatycznych, posłużył do rekonstrukcji zmian składu izotopowego kalcytu zapisanych w osadach jeziora. W modelowaniu zmian $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ w przeszłości wykorzystano informacje o zmianach bilansu hydrologicznego jeziora (por. rozdz.6.1). W pierwszym etapie modelowania wykorzystano zrekonstruowane zmiany wydajności źródeł (rys.6.5b) i założono współczesne wartości pozostałych parametrów wejściowych do modelu. Zmiany $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ wygenerowane przez model pokazano na rys.6.8.



Rys.6.9. Porównanie syntetycznej krzywej zmian składu izotopowego węgla kalcytu zapisanej w osadach jeziora Gościąg (por. rys.5.22C), uśrednionej dla okresów 1000-letnich, z przewidywaniami modelu, w którym uwzględniono tylko zmiany hydrologii jeziora w przeszłości, pozostawiając pozostałe parametry modelu równe wartościom współczesnym.

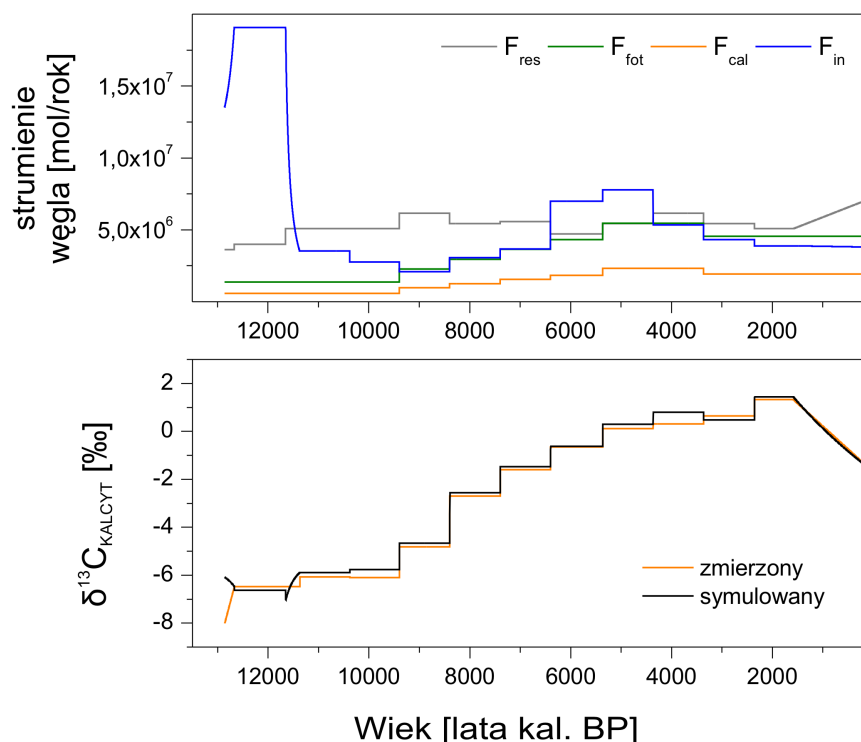
Jak widać z rys.6.9 uwzględnienie zmiennej wydajności źródeł zasilających jezioro Gościąg nie tłumaczy obserwowanych zmian składu izotopowego węgla kalcytu. Zmiany te musiały zatem zostać spowodowane przez inne parametry kontrolujące obieg węgla w systemie.

Zaproponowano dwa scenariusze przebiegu zmienności wybranych parametrów obiegu węgla w jeziorze, po uwzględnieniu ewolucji hydrologicznej systemu. Pierwszy scenariusz zakłada dodatkowe zmiany strumieni F_{res} , F_{fot} i F_{cal} , natomiast drugi scenariusz postuluje zmiany składu izotopowego węgla dostarczanego do jeziora na drodze respiracji. Oba scenariusze dały zadowalającą zgodność uśrednionej krzywej syntetycznej $\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ z krzywą modelową (rys.6.10 i 6.11).

Scenariusz I

Przebieg zmian F_{in} jest konsekwencją zmian w wydajności źródeł, które niosą ustaloną koncentrację TDIC. Strumień związany z wytrącaniem się kalcytu jest funkcją F_{fot} i jego zmiany są wywołane przez zmiany tego właśnie parametru. Strumień ten uosabia ilość węgla usuwanego w procesie formowania się kalcytu, stąd teoretycznie powinien odzwierciedlać zawartość kalcytu w osadach. Porównanie zmian strumienia F_{cal} ze zmianami zawartości CaCO_3 w próbkach rdzenia G7/02 pokazuje, że charakter tych zmian jest podobny i największy wzrost obu wielkości dokonał się między 9000 a 6000 lat BP. Zaproponowany przebieg zmian strumieni węgla F_{res} oraz F_{fot} pokazano na rys.6.10. Dominujący nad F_{fot} strumień respiracji w okresie Młodszy Dryas wzrasta wraz z początkiem Holocenu dzięki

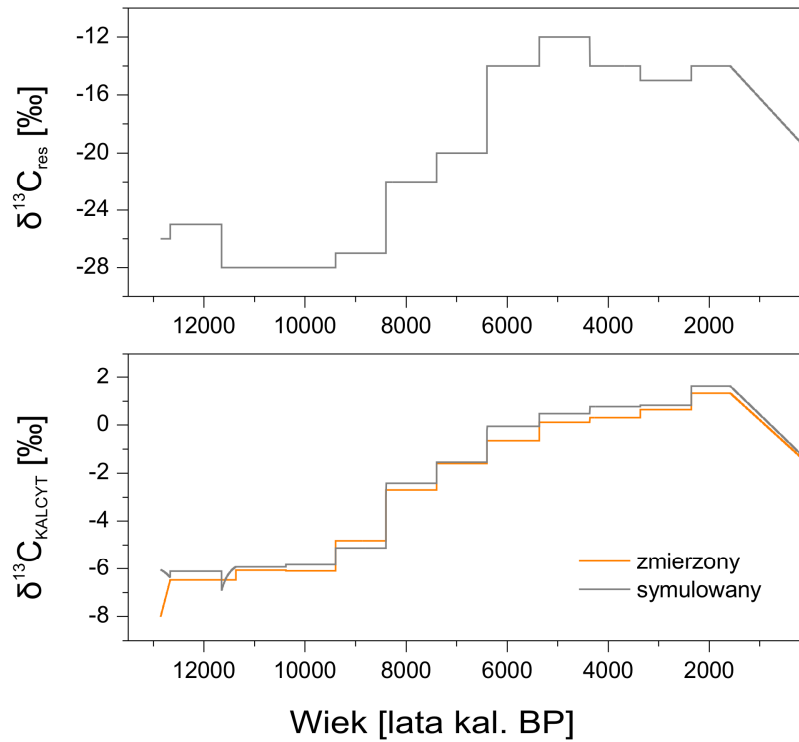
napływowi materii organicznej ze zlewni jeziora. Wzrasta także F_{fot} na skutek wzmożonej produkcji pierwotnej. Taki przebieg zdarzeń jest potwierdzony obserwacjami węgla i azotu w materii organicznej (por. rozdz.5.1.2). W środkowym Holocenie wielkości obu strumieni są porównywalne.



Rys.6.10. Porównanie syntetycznej krzywej zmian składu izotopowego węgla kalcytu zapisanej w osadach jeziora Gościąg (por. rys.5.22c), uśrednionej dla okresów 1000-letnich, z przewidywaniami modelu, w którym uwzględniono zmiany hydrologii jeziora w przeszłości (rys.6.5) oraz zmiany strumieni węgla do systemu (rysunek górny).

Scenariusz II

Alternatywną drogą uzyskania zgodności między mierzonym i modelowanym przebiegiem zmian składu izotopowego kalcytu odkładanego w osadach jeziora Gościąg jest manipulowanie składem izotopowym węgla respirowanego, zasilającego system. Jego skład izotopowy wiąże się ze składem izotopowym materii organicznej, z której pochodzi, a także z przebiegiem procesów respiracji i rozkładu materii organicznej. Analiza zawartości wybranych metali oraz stosunku C/N w materii organicznej zdeponowanej w osadzie pokazała, że w okresie Młodszy Dryas dominowały tlenowe procesy rozkładu. Stąd, do rezerwuaru powracał strumień węgla F_{res} o składzie izotopowym zbliżonym do składu izotopowego materii organicznej. Po przejściu do Holocenu, kiedy rozwijały się i utrwały warunki beztlenowe, dekompozycja materii organicznej zachodziła głównie na drodze metanogenezy. Lekki izotopowo metan ($\delta^{13}\text{CH}_4 \approx -60\text{‰}$) odgazowując do atmosfery, ulegał całkowitemu bądź częściowemu utlenieniu i "zwracał" rezerwuarowi TDIC lekki węgiel (^{12}C). Im jezioro stawało się płytsze, na skutek zapelniania jego misy osadami, tym więcej metanu uciekało z systemu wynosząc ^{12}C . Zatem proponowany przebieg $\delta^{13}\text{C}_{\text{res}}$ wydaje się słuszny. Jednak wymagana rozpiętość zmian węgla dostarczanego drogą respiracji jest mało realna (rys.6.11 – góra). Największa zmiana $\delta^{13}\text{C}_{\text{res}}$ przypada między 9500 a 5500 lat BP i okres ten pokrywa się z największym wzrostem zawartości CaCO_3 w osadach.



Rys.6.11. Porównanie syntetycznej krzywej zmian składu izotopowego węgla kalcytu zapisanej w osadach jeziora Gościąg (por. rys.5.22c), uśrednionej dla okresów 1000-letnich, z przewidywaniami modelu w którym uwzględniono zmiany hydrologii jeziora w przeszłości (rys.6.5) oraz zmiany oraz zmiany składu izotopowego węgla w strumieniu respiracyjnym, F_{res} (rysunek górny).

W rzeczywistości, ewolucja obiegu węgla w jeziorze Gościąg w całym okresie jego historii zawierała w sobie prawdopodobnie oba scenariusze omówione powyżej. Mimo bogatej bazy danych wciąż wiemy o tym systemie zbyt mało, aby jednoznacznie zrekonstruować jego historię.

7. PODSUMOWANIE

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki kompleksowych badań izotopowych osadów jeziora Gościąg położonego w centralnej Polsce w pobliżu Torunia, obejmujących badania składu izotopowego węgla i tlenu we frakcji węglanowej, badania składu izotopowego tlenu w celulozie, badania składu izotopowego azotu we frakcji organicznej oraz badania składu izotopów tlenu w skorupkach okrzemek obecnych w osadach. Badania izotopowe zostały uzupełnione o pomiary zawartości frakcji węglanowej, frakcji organicznej oraz stosunku C/N we frakcji organicznej i zawartości wybranych metali w badanych próbach osadu. Mimo iż osady jeziora Gościąg są badane od końca lat 80-tych XX wieku, wciąż dostarczają nowych danych o ewolucji klimatu w centralnej Europie w okresie ostatnich 13 tys. lat. W literaturze światowej przedmiotu nie ma drugiego przykładu tak rozbudowanych badań izotopowych przeprowadzonych na materiale pochodzącym z tego samego systemu jeziornego.

Eksperymenty laboratoryjne i pomiary na materiale rzeczywistym przeprowadzone w ramach realizacji rozprawy doktorskiej pokazały, że węglan manganu występujący w osadach jeziora Gościąg może w istotny sposób zaburzać wyniki pomiarów składu izotopowego węgla i tlenu frakcji CaCO_3 . Wielkości poprawek mogą dochodzić nawet do 2%, w zależności od zawartości MnCO_3 . W ramach pracy opracowano procedurę usuwania MnCO_3 z osadu i zastosowano ją w analizach składu izotopowego frakcji CaCO_3 . Zmodyfikowana preparatyka próbek umożliwiła uzyskanie sygnału izotopowego pochodzącego tylko od kalcytu, a nie całej frakcji węglanowej. Zastosowanie tej preparatyki dla prób osadu pochodzących z rdzenia G7/02 dało wgląd w prawdziwy przebieg zmian składu izotopowego kalcytu odkładanego w jeziorze Gościąg w późnym Glacjale i Holocenie. Pozwoliło to również na zweryfikowanie istniejących danych izotopowych dla innych rdzeni analizowanych w poprzednich latach (rdzeń G2/87). Cały dostępny materiał odnoszący się do zmian składu izotopowego frakcji węglanowej w osadach jeziora Gościąg stał się podstawą do skonstruowania syntetycznych przebiegów zmian $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ kalcytu wytrącającego się w jeziorze, obejmujących cały okres jego historii.

Dostępne próby osadów jeziora (fragment rdzenia G1/96) pobrane z dużą rozdzielczością (próby 2-letnie co 4 lata) oraz zmodyfikowana metodyka przygotowania prób osadów opracowana w ramach niniejszej rozprawy, umożliwiły kompleksowe analizy izotopowe dające bezprecedensowy wgląd w dynamikę zmian systemu jeziora Gościąg oraz warunków hydro-klimatycznych w jego otoczeniu, w odpowiedzi na gwałtowne zmiany klimatu na granicy późnego Glacjału i Holocenu, w skali pojedynczych lat.

W ramach rozprawy doktorskiej dokonano po raz pierwszy w świecie systematycznego porównania funkcjonowania termometru węglanowego i krzemianowego w warunkach kontynentalnego środowiska jeziornego. Równoległe zastosowanie termometru węglanowego oraz krzemianowego dla środowiska osadów jeziornych, w połączeniu z pomiarami składu izotopowego tlenu frakcji organicznej osadu, daje nowe możliwości bezpośredniego wyznaczenia zmian w czasie dwóch istotnych parametrów klimatycznych: (i) efektywnych temperatur epilimnionu jeziora (skorelowanych ze zmianami temperatury powietrza) dla okresu aktywnej sedymentacji w jeziorze (wiosna-lato), oraz (ii) zmian składu izotopowego wody jeziornej, bezpośrednio związanych ze zmianami składu izotopowego opadów na obszarze zlewni i zmianami bilansu hydrologicznego jeziora w odpowiedzi na zmiany klimatu. Niepewności jakimi obarczone są rekonstruowane temperatury epilimnionu pochodzą głównie od takich czynników jak sezonowość czy też efekty kinetyczne, szczególnie istotne podczas wytrącania się kalcytu.

Analizy zmian składu izotopowego węgla i azotu we frakcji organicznej oraz zawartości metali w pięciu wybranych sekcjach rdzenia G7/02 rzuciły nowe światło na obieg obu pierwiastków w systemie jeziornym oraz zmiany warunków redoks. Procesy dekompozycji materii organicznej i produkcji pierwotnej okazały się być kluczowymi w kreowaniu składu izotopowego węgla nieorganicznego rozpuszczonego w wodzie, a tym samym wytrącającego się w systemie kalcytu.

Zrekonstruowany w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przebieg zmian składu izotopowego węgla w wytrącającym się kalcycie oraz zmian składu izotopowego wody jeziornej stały się podstawą do modelowania ewolucji wybranych charakterystyk jeziora Gościąg w trakcie całej jego historii. W pracy rozważano dwa modele ilościowe opisujące zmiany bilansu hydrologicznego jeziora oraz zmiany obiegu węgla. Rekonstrukcja modelowa zmian składu izotopowego wody jeziornej okazała się możliwa tylko przy założeniu znacznych wahań bilansu hydrologicznego jeziora w przeszłości scharakteryzowanego stosunkiem całkowitego dopływu do parowania ($F=I_{\text{tot}}/E$). W okresie Młodszy Dryas przez jezioro odbywał się wzmożony transport wody. Parowanie było mało istotnym elementem bilansu hydrologicznego systemu. Jezioro było „szybkie” i charakteryzowało się średnim czasem przebywania wody w jeziorze rzędu kilku miesięcy. W obrębie przejścia z Młodszy Dryas do Holocenu warunki hydrologiczne jeziora gwałtownie zmieniły się – parametr F zmniejszył się z wartości ok. 40 do wartości poniżej 10. Przyczyną tak gwałtowniej zmiany było przede wszystkim zmniejszenie się dopływów do jeziora, spadek wilgotności względnej, a także wzrost strumienia parowania na skutek postępującego ocieplenia klimatu. W Holocenie parametr F fluktuował pomiędzy wartościami 5-7 (wczesny Holocen oraz warunki współczesne) a 12-15 (środkowy Holocen). Zrekonstruowany przebieg dopływów podziemnych do jeziora (wydajność źródeł) wykorzystano w badaniu wpływu zmian bilansu hydrologicznego na obieg węgla w systemie. W ramach modelowania obiegu węgla zaproponowano dwa scenariusze możliwych zmian w systemie dające dobre dopasowanie danych pomiarowych ($\delta^{13}\text{C}_{\text{kalcyt}}$) i przewidywań modelowych. W scenariuszu I modyfikowano wielkości strumieni węgla dostarczanych i usuwanych z systemu. W scenariuszu II modyfikowano skład izotopowy węgla strumienia respiracyjnego. W rzeczywistości, w historii jeziora oba scenariusze były najprawdopodobniej realizowane równocześnie.

Badania przedstawione w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej pokazały jak wiele możemy dowiedzieć się o zmianach klimatycznych i środowiskowych w przeszłości analizując skład izotopowy osadów jeziornych. W szczególności, połączenie informacji izotopowej płynącej z analizy różnych frakcji osadów jeziora Gościąg dało możliwość bezprecedensowego wglądu w dynamikę zmian parametrów jeziora, a także zmian klimatycznych i środowiskowych w otoczeniu tego systemu w trakcie całej 13-tysięcznej jego historii. Autorka rozprawy jest przekonana, iż mimo kilkudziesięcioletniej historii badań jeziora Gościąg, jego osady wciąż kryją wiele tajemnic.

8. LITERATURA

- Abbott, M.B., Wolfe, B.B., Aravena, R., Wolfe, A.P., Seltzer, G.O. 2000. Holocene hydrological reconstruction from stable Isotopes and Paleolimnology, Cordillera Real, Bolivia. *Quaternary Science Reviews* 19: 1801-1820.
- Alfabet, M.A. and R. François. 1994. The use of nitrogen isotopic ratio for reconstruction of past changes in surface ocean nutrient utilization. In Zahn, R., Pedersen, T.F., Kaminski, M.A., Labeyrie, L. (eds.), *Carbon Cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Change*. Springer-Verlag, Berlin: 281-306.
- Appleby, P.G., Oldfield, F., Thompson, R., Huttenen, P., Tolonen, K. 1979. ^{210}Pb dating of annually laminated lake sediments from Finland. *Nature* 280: 53-55.
- Appleby, P.G. 2001. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. [in:] Last, W.M., Smol, J.P. (eds.), *Tracking Environmental change using lake sediments, volume 1: Physical and Geochemical Methods*. Kluwer, Dordrecht: 171-203.
- Aucour, A. M. and C. Hillaire-Marcel. 1993. A 30,000 year record of ^{13}C and ^{18}O changes in organic matter from an equatorial peat bog; *Geophys. Monogr.* 78: 343-351.
- Barker, P., Fontes, J.-C., Gasse, F., Druart, J.-C. 1994. Experimental dissolution of diatom silica in concentrated salt solution and implication for palaeoenvironmental reconstruction. *Limnol. Oceanogr.* 39: 99-110.
- Bastviken, D., Cole, J.J., Pace, M.L., Van de Bogert, M.C. 2008. Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH_4 emissions. *Journal of Geophysical Research*, vol. 113, G02024.
- Bastviken D. 2009. Methane. [in:] Gene E. Likens, (ed.) *Encyclopedia of Inland Waters*. vol. 2: 783-805 Oxford: Elsevier.
- Berger, G.W. and P.M. Anderson. 1994. Thermoluminescence dating of an Arctic lake core from Alaska. *Quat. Sci. Rev.* 13: 497-501.
- Beuning, K.R.M., Kelts, K., Ito, E., Johnson, T.C. 1997. Paleohydrology of Lake Victoria, East Africa, inferred from $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in sediment cellulose. *Geology*, vol. 25, no. 12: 1083-1086.
- Biddle, K.D., Manganelli, M., Azam, F. 2002. Regulation of oceanic silicon and carbon preservation by temperature control on bacteria. *Science* 298: 1980-1984.
- Birks, H.H. and H.J.B. Birks. 2006. Multi-proxy studies in Palaeolimnology. *Vegetation History and Archaeobotany*, vol. 15: 235-251
- Björck, S. and Wohlfarth, B. 2001. ^{14}C chronostratigraphic techniques in paleolimnology. [in:] Last, W.M., Smol, J.P. (eds.), *Tracking Environmental change using lake sediments volume 2: Physical and Geochemical Methods*. Kluwer, Dordrecht: 401-439.
- Blackford, J.J. and F.M. Chambers. 1993. Determining the degree of peat decomposition for peatbased palaeoclimatic studies. *Int Peat J* 5: 7-24.
- Blackwell, B.A.B. 2001. Electron spin resonance (ESR) dating in lacustrine environments. [in:] Last, W.M., Smol, J.P. (eds.), *Tracking Environmental change using lake sediments volume 1: Physical and Geochemical Methods*. Kluwer, Dordrecht: 283-370.
- Blair, N. E. and W. D. Jr. Carter. 1992. The carbon isotope biogeochemistry of acetate from a methanogenic marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1247-1258.
- Blais, J.M., Kalff, J., Cornett, R.J. Evans, R.D. 1995. Evaluation of ^{210}Pb dating in lake sediments using stable Pb, Ambrosia pollen, and ^{137}Cs . *J. Paleolim.* 13: 169-78.
- Bootsma, H.A., Hecky, R.E., Johnson, T.C., Kling, H.J., Mwita, J. 2003. Inputs, outputs and internal cycling of silica in a large, tropical lake. *Journal of Great Lakes Research* 29: 121-138.
- Brandriss, M.E., O'Neil, J.R., Edlund, M.B., Stoermer, E.F. 1998. Oxygen isotope fractionation between diatomaceous silica and water. *Geochim Cosmochimica Acta* 62: 1119-25.
- Bradshaw, E.G. 2001. Linking land and lake. The response of lake nutrient regimes and diatoms to long-term land-use change in Denmark. Doctoral thesis, University of Copenhagen, Copenhagen.
- Bradshaw, E.G., Rasmussen, P., Odgaard, B.V. 2005. Mid- to late-Holocene land-use change and lake development at Dallund Sø, Denmark: synthesis of multiproxy data, linking land and lake. *The Holocene* 15: 1152-1162.

- Churski, Z., Marszelewski, W., Szczepanik, W. 1993. Dynamika i warunki sedymentacji jeziora Gościąż. [w:] Ralska - Jasiewiczowa M. (red.), Jezioro Gościąż - stan badań nad osadami dennymi i środowiskiem współczesnym. Materiały spotkania roboczego w Gliwicach 30.03 - 02.04.1992, Kraków, Instytut Botaniki W. Szafera, Polska Akademia Nauk.
- Churski, Z. i W. Marszelewski. 1998. Hydrology and sedimentation conditions in Lake Gościąż. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red.), Lake Gościąż, central Poland, A Monographic Study. Part I, W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences: 171-175.
- Clark, I. and P. Fritz. 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis. Publishers, Boca Raton, New York: 111-136.
- Cole J.J. and N.F. Caraco. 1998. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. *Limnol. Oceanogr.* 43: 647-656.
- Cole, J.J., Caraco, N.F., Carpenter, S.R., Kitchell, J.F. 2000. Persistence of net heterotrophy in lakes during nutrient addition and food web manipulations. *Limnol. Oceanogr.* 45: 1718-1730.
- Collister, J.W. and J.M. Hayes. 1991. A preliminary study of the carbon and nitrogen isotope biogeochemistry of lacustrine sedimentary rocks from the Green River Formation, Wyoming, Utah and Colorado. *U.S.G.S. Bull.* 1973-A-G: C1-C16.
- Coplen, T.B. 2007. Calibration of the calcite-water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71: 3948-3957.
- Craig, H. 1965. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. [in:] *Proceedings of the Spoleto Conference on Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures* (ed. E. Tongiorgi). Consiglio Nazionale delle Ricerche, Pisa: 161-182.
- Craig, H. and L. I. Gordon. 1965. Isotopic oceanography: Deuterium and Oxygen 18 Variations in the Ocean and the Marine Atmosphere. [in:] Schink, D. R. and Corless, J. T. (eds.), *Symposium on Marine Geochemistry*, 3. Narragansett, University of Rhode Island. p. 277-374.
- Davison, W. 1993. Iron and manganese in lakes. *Earth-Science Reviews*, 34: 119-163.
- Dean, W.E. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology*. vol. 44 (1): 242-248.
- Dean, W. E. 1993. Physical properties, mineralogy, and geochemistry of Holocene varved sediments from Elk Lake, Minnesota. In J. P. Bradbury and W. E. Dean (eds.), *Elk Lake, Minnesota: Evidence for rapid climate change in the North-Central United States*. Geological Society of America Special Paper, 276: 135-157.
- Dean, W.E. 1999. The carbon cycle and biogeochemical dynamics in lake sediments. *Journal of Paleolimnology* 21: 375-393.
- Deines, P., Langmuir, D., Harmon, R.S. 1974. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 1147-1164.
- Delfino, J.J., Bortleson, G.C. and Lee, G.F., 1969. Distribution of Mn, Fe, P, Mg, K, Na, and Ca in the surface sediments of Lake Mendota, Wisconsin. *Environ. Sci. Technol.*, 11: 1189-1192.
- Delwiche, C.C. and P.L. Steyn. 1970. Nitrogen isotope fractionation in soil and microbial reactions. *Envir. Sci. Technol.* 4: 929-935.
- DeNiro, M.J. and S. Epstein. 1981a. Isotopic composition of cellulose from aquatic organisms. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 495-506.
- DeNiro, M.J. and S. Epstein, 1981b. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 341-351.
- De Vitre, R., Davison, W., 1993. Manganese particles in freshwater. [in:] Van Leeuwen, H.P., Buffle, J. (eds.), *Environmental Particles*, vol. 2. Lewis, Boca Raton: 317-352.
- D'Obyrn, K., Grabczak, J., Zuber, A., 1997. Mapy składów izotopowych infiltracji holocenińskiej na obszarze Polski. W: Górski, J. and Liszkowska E. (red.), *Współczesne problemy hydrogeologii*, VIII: 331-333.
- Duckworth, O.W. and S. T. Martin. 2004. Role of molecular oxygen in the dissolution of siderite and rhodochrosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol. 68 (3): 607-621.

- Duliński M., Florkowski T., Grabczak J., Róžański K. 2001. 25 lat systematycznych pomiarów składu izotopowego opadów na terenie Polski. *Prz. Geol.*, vol.49 (3): 250-256.
- Eadie, B.J., Chambers, R.L., Gardner, W.S., Bell, G.E. 1984. Sediment trap studies in Lake Michigan: Resuspension and chemical fluxes in the southern basin. *Journal of Great Lakes Research* 10: 307-321.
- Edwards, T.W.D, R.J. Elgood and B.B. Wolfe, 1997. Cellulose extraction from lake sediments for $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ analysis. Technical Procedure 28.0, Environmental Isotope Laboratory, Dept. of Earth Sciences, Univ. of Waterloo.
- Edwards T.W.D and J.H. McAndrews. 1989. Paleohydrology of a Canadian Shield lake inferred from ^{18}O in sediment cellulose. *Can. J. Earth Sci.* 26: 1850-1859.
- Elgood, R.J., Wolfe, B.B., Buhay, W.M., Edwards, T.W.D. 1997. $\delta^{18}\text{O}$ in organic matter and water by nickel-tube pyrolysis. Technical Procedure 29.0, Environmental Isotope Laboratory, Dept. of Earth Sciences, Univ. of Waterloo.
- Fogel, M.L. and L.A. Cifuentes. 1993. Isotope fractionation during primary production. [in:] Engel, M.H. and Macko, S.A. (eds.), *Organic Geochemistry*. Plenum Press, New York: 73-98.
- Friedman, I. and J. R. O'Neil. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440-KK, Data of Geochemistry, sixth ed., Chapter KK, pp. KK1-KK12.
- Fritz, S.C., Juggins, R.W., Battarbee, Engstrom, D.R. 1991. Reconstruction of past changes in salinity and climate using a diatom-based transfer function. *Nature* 352: 706-708.
- Fronval, T., Jensen, N.B., Buchardt, B. 1995. Oxygen isotope disequilibrium of calcite in lake Arreso, Denmark. *Geology* 23: 463-466.
- Gallinari, M., Ragueneau, O., Corrin, L., DeMaster, D.J., Treguer, P. 2002. The importance of water column processes on the dissolution properties of biogenic silica in deep-sea sediments: I. Solubility. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 2701-2717.
- Gasse, F., Barker, P., Gell, P.A., Fritz, S.C., Chalieu, F. 1997. Diatom-inferred salinity in palaeolakes: An indirect tracer of climate change. *Quat. Sci. Rev.* 16: 547-563.
- Gat, J.R. and C. Bowser. 1991. The heavy isotope enrichment of water in coupled evaporative systems. [in:] Taylor HP, O'Neil JR, Kaplan IR, (eds.), *Stable isotope geochemistry: a tribute to Samuel Epstein*. Lancaster, UK: The Geochemical Society: 159-168.
- Ghosh P., Patecki, M., Rothe M., Brand, W.A. 2005. Calcite- CO_2 mixed into CO_2 -free air: a new CO_2 -in-air stable isotope reference material for the VPDB scale. *Rapid communications in Mass Spectrometry*, 19: 1097-1119.
- Giziński, A., Kentzer, A., Mieszczankin, T., Żbikowski, J., Żytkowicz, R. 1998. Hydrobiological characteristics and modern sedimentation of Lake Gościąg. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red.), *Lake Gościąg, central Poland, A Monographic Study. Part I*, W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences: 171-175.
- Gonfiantini, R. 1984. Report on advisory group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency.
- Goslar, T. and P. Wachniew. 1995. Evidence for the climatic and anthropogenic changes inferred from the youngest section of laminated sediments of Lake Gościąg, Poland. *International Symposium on Isotopes in Water Resources Management*, Vienna. IAEA-SM-336/51P.
- Goslar T., 1998a. Floating varve chronology of the Lake Gościąg. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red.), *Lake Gościąg, central Poland, A Monographic Study. Part I*, W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences: 97-99.
- Goslar T., 1998b. Absolute age of floating varve chronology of Lake Gościąg. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red.), *Lake Gościąg, central Poland, A Monographic Study. Part I*. W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences: 110-111.
- Goslar T., 1998c. Holocene sediments of Lake Gościąg - chronological background. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red.), *Lake Gościąg, central Poland, A Monographic Study. Part I*: 187-195.

- Goslar, T., Bałaga, K., Arnold, M., Tisnerat, N., Starnawska, E., Kuźniarski, M., Chróst, L., Walanus, A., Więckowski, K. 1999. Climate-related variations in the composition of the Lateglacial and Early Holocene sediments of Lake Perespilno (eastern Poland). *Quaternary Science Reviews* 18: 899-911.
- Goslar T., Arnold M., Tisnerat-Laborde N., Hatte Ch. Paterne M., Ralska-Jasiewiczowa M., 2000. Radiocarbon calibration by means of varve versus ^{14}C ages of terrestrial macrofossils from Lake Gościąż and Lake Perespilno, Poland. *Radiocarbon*, 42: 335-348.
- Gu, B. and V. Alexander. 1993. Estimation of N_2 fixation based on differences in the natural abundance of ^{15}N among freshwater N_2 -fixing and non- N_2 -fixing algae. *Oecologia* 96: 43-48.
- Hammarlund, D., Edwards, T.W.D., Björck, S., Buchardt, B., Wohlfarth, B. 1999. Climate and environment during the Younger Dryas (GS-1) as reflected by composite stable isotope records of lacustrine carbonates at Torreberga, southern Sweden. *Journal of Quaternary Science*, 14 (1).
- Hammarlund, D., Velle, G., Wolfe, B.B., Edwards, T.W.D., Barnekow, L., Bergman, J., Holmgren, S., Lamme, S., Snowball, I., Wohlfarth, B., Possnert, G. 2004: Palaeolimnological and sedimentary responses to Holocene forest retreat in the Scandes Mountains, west-central Sweden. *The Holocene* 14: 862-876.
- Hassan, K.M, Swinehart, J.B., Spalding, R.F. 1997. Evidence for Holocene environmental change from C/N ratios and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values in Swan Lake sediments, western Sand Hills, Nebraska. *Journal of Paleolimnology* 18: 121-130.
- Hays, P. D. and E. L. Grossman. 1991. Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental paleoclimate. *Geology* 19: 441– 444.
- Heaton, T.H.E. 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review. *Chem.Geol.* 59: 87-102.
- Hecky, R.E., Campbell, P., Hendzel, L.L. 1993. The stoichiometry of carbon, nitrogen and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans. *Limnol. Oceanogr.* 38: 709-724.
- Heemskerk, A.R. and P. Dieboldt. 1994. Breakseal organic combustion. Technical Procedure 22.0, Environmental Isotope Laboratory, Dept. of Earth Sciences, Univ. of Waterloo.
- Heiri, O., Lotter, A.F, Lemcke, G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology* 25: 101-110.
- Hilton, J., Davison, W., Ochsenbein, U. 1985. A mathematical model for analysis of sediments core data: Implications for enrichment factor calculations and trace metal transport mechanisms. *Chem. Geol.* 48: 281-291.
- Hu, F.S. and A. Shemesh. 2003. A biogenic-silica $\delta^{18}\text{O}$ record of climatic change during the last glacial-interglacial transition in southwestern Alaska. *Quaternary Research* 59: 379-385.
- Imboden, D. M. and A. Wüest. 1995. Mixing mechanisms in lakes, p. 83-138. In A. Lerman, D. M. Imboden, and J. R. Gat (eds.), *Physics and chemistry of lakes*. Springer-Verlag.
- Jensen, D.L., Boddum, J.K., Tjell, J. Ch., Christensen, T.H. 2002. The solubility of rhodochrosite (MnCO_3) and siderite (FeCO_3) in anaerobic aquatic environments. *Applied Geochemistry*, vol. 17 (4): 503-511.
- Jędrysek M.O i M. Sachanbiński. 1994. Stable isotopes trace elements studies of vein ophiacarbonates at Gogołów-Jordanów Serpentine Massif (Poland): a contribution to the origin of ophiaragonite and ophimagnesite. *Geochemical Journal*, 24 (4): 341-350.
- Jędrysek, M-O. 2005. Depth of the water column in relation to carbon isotope ratios in methane in freshwater sediments. *Geological Quarterly*, 49 (2): 151-164.
- Jones, V.J., Leng, J.L., Solovieva, N., Sloane, H.J., Tarasov, P. 2004. Holocene climate of Kola Peninsula; evidence from the oxygen isotope record of diatom silica. *Quaternary Science Reviews* 23: 833-839.
- Julliet-Leclerc, A. and L. Labeyrie. 1987. Temperature dependence of the oxygen isotopic fractionation between diatom silica and water. *Earth and Planetary Science Letters* 84: 69-74.
- Kaupila, T. and V.-P. Salonen. 1997. The effect of Holocene treeline fluctuations on the sediment chemistry of Lake Kilpisjärvi, Finland. *Journal of Paleolimnology*, 18: 145-163.
- Kawamura, K. and R. Ishiwatari. 1981. Polyunsaturated fatty acids in a lacustrine sediment as a possible indicator of paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45: 149-155.

- Kendall, C. 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. [in:] Kendall, C. and McDonnell, J.J. (eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam: 519-576.
- Kim, S.T. and J.R. O'Neil. 1997. Equilibrium and non-equilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 3461-3475.
- Kirby, M.E. 1998. Heinrich event-0 (DC-0) in sediment core from the northwest Labrador Sea: recording events in Cumberland Sound. *Can. J. Earth Sci.* 35: 510-519.
- Knicker, H. 2004. Stabilization of N-compound in soil and organic-matter-rich sediments-what is the difference? *Marine Chemistry* 92: 167-195.
- Koinig, K.A., Shotyk, W., Lotter, A. F., Ohlendorf, C., Sturm, M. 2003. 9000 years of geochemical evolution of lithogenic major and trace elements in the sediment of an alpine lake – the role of climate, vegetation, and land-use history. *Journal of Paleolimnology* 30: 307-320.
- Kreger, D.R. 1962. [in:] R.A. Lewin (ed.), *Cell walls, Physiology and Biochemistry of Algae*, Academic Press, New York.
- Kroon, D., Shimmield, G., Austin, W.E.N., Derrick, S., Knutz, P., Shimmield, T. 2000. Century to millennial-scale sedimentological-geochemical records of glacial-Holocene sediment variations from the Barra Fan (NE Atlantic). *J. Geol. Soc.* 157: 643-653.
- Kudelko, E. 1994. Fitoplankton jeziora Gościąż. Praca magisterska, Instytut Biologii, UMK w Toruniu.
- Lamoureux, S. 2001. Varve counting techniques. [in:] Last, W.M., Smol, J.P. (eds.), *Tracking Environmental change using lake sediments volume 1: Physical and Geochemical Methods*. Kluwer, Dordrecht: 247-260.
- Last, W.M. and J.P. Smol. 2001. *Tracking Environmental change using lake sediments volume 2: Physical and Geochemical Methods*. Kluwer, Dordrecht: 401-439.
- Leng, M.J. and J.D. Marshall. 2004. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quat. Sci. Rev.* 23: 811-831.
- Leng, M.J., Lamb A., Marshall J., Wolfe B., Jones M., Holmes., Arrowsmith C. 2005. Isotope in lake sediments. [in:] Leng M.J. (ed.) *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Springer, Dordrecht, vol.10: 147-184.
- Leng, M.J. and P. A. Barker. 2006. A review of the oxygen isotope composition of lacustrine diatom silica for palaeoclimate reconstruction. *Earth-Science Reviews* 75: 5-27.
- Leng, M.J. 2006. Isotope in Lake Sediments. [in:] Leng, M.J. (ed.), *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Springer, Dordrecht: 147-184.
- Litt, T. Brauer, A., Goslar, T., Merkt, J., Bałaga, K., Müller, H., Ralska-Jasiewiczowa, M., Stebich, M., Negendank, J.F.W. 2001. Correlation and synchronisation of Lateglacial continental sequences in northern central Europe based on annually laminated lacustrine sediments. *Quaternary Science Reviews* 20: 1233-1249.
- Lotter, A.F. and H.J.B. Birks. 2003. The Holocene palaeolimnology of Sägistalsee and its environmental history – a synthesis. *Journal of Paleolimnology* 30: 333-342.
- Lowe, D.J. and J.B. Hunt. 2001. A summary of terminology used in tephra-related studies. In Juvigne, E. I J.-P. Raynal (eds.), *Tephra: Chronology and Archeology. Les dossiers de l'Archéo-Logis No.1*, Goudet: 18-22.
- Łącka, B., Starnawska, E., Kuźniarski, M., 1998a. Mineralogy and geochemistry of the Younger Dryas sediments from Lake Gościąż. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (ed.), *Lake Gościąż, central Poland, A Monographic Study. Part I*: 124-128.
- Łącka, B., Starnawska, E., Kuźniarski, M., Chróst, L., 1998b. Mineralogy and geochemistry of the Lake Gościąż holocene sediments. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (ed.), *Lake Gościąż, central Poland, A Monographic Study. Part I*: 187-196.
- Macko, S.A., Engel, M.H., Parker, P.L. 1993. Early diagenesis of organic matter in sediments: Assessment of mechanisms and preservation by the use of isotopic molecular approaches. In Engel, M.H. and S.A. Macko (eds.), *Org. Geochem. Principles and applications*. Plenum, New York: 211-224.
- McCrea, J.M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 18, (6): 849-857.
- Meyers, P.A. and R. Ishiwatari. 1993. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* 20: 867-900.

- Meyers, P.A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* 27: 213-250.
- Meyers, P.A. and E. Lallier-Verges. 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* 21: 345-372.
- Meyers, P.A. and J.L. Teranes. 2001. Sediment Organic Matter. [in:] W.M. Last and J.P. Smol (eds.), *Tracking environmental changes using lake sediment - Vol. 2: Physical and geochemical methods*: 239-270.
- Meyers, P.A. 2003. Application of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34: 261-289.
- Migaszewski, Z.M. i Gałuszka, A. 2007. *Podstawy geochemii środowiska*. WN-T, Warszawa: 139-158.
- Mook, W.G., Bommerson, J.C. and Staverman, W.H. 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 22: 169-176.
- Moschen, R., Lücke, A., Schleser, G.H. 2005. Sensitivity of biogenic silica oxygen isotopes to changes in surface water temperature and palaeoclimatology. *Geophysical Research Letters* 32. doi: 10.1029/2004GL022167.
- Mullins, H.T. 1998. Environmental change controls of lacustrine carbonate, Cayuga Lake, New York. *Geology* 26: 443-446.
- Norton, S. A., Bienert, R. W. Jr., Binford, M. W., Kahl, J. 1992. Stratigraphy of total metals in PIRLA sediment cores. *Journal of Palaeolimnology*, 7: 191-214.
- Ogawa, N.O., Koitabashi, T., Oda, H., Nakamura, T., Ohkouchi, N., Wada, E. 2001. Fluctuations of nitrogen isotope ratio of gobiid fish (Isaza) specimens and sediments in Lake Biwa, Japan, during the 20th century. *Limnol. Oceanogr.* 46: 1228-1236.
- Oldfield, F., Wake, R., Boyle, J., Jones, R., Nolan, S., Gibbs, Z., Appleby, P., Fisher, E., Wolf, G. 2003. The late-Holocene history of Gormire Lake (NE England) and its catchment: a multiproxy reconstruction of past human impact. *The Holocene* 13: 677-690.
- O'Neil, J. R., Clayton, R. N., Mayeda, T. K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51: 5547-5558.
- Ostrom, N.E., Long, D.T., Bell, E.M., Beals, T. 1998. The origin and cycling of particulate and sedimentary organic matter and nitrate in Lake Superior. *Chem. Geol.* 152: 13-28.
- Owens, N.J.P. 1987. Natural variations in ¹⁵N in the marine environment. *Adv.Mar.Biol.*24: 389-451.
- Pennington, W., Cambray, R.S., Fisher, E.M. 1973. Observations on lake sediments using fallout ¹³⁷Cs as a tracer. *Nature* 242: 324-326.
- Perelmann, A.J. 1977. *Geochemistry of elements in the supergene zona*. Keter Publishing House Ltd., Jerusalem.
- Plummer L.N and E. Busenberg. 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1011-1040.
- Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (eds.) 1998. *Lake Gościąg, central Poland, A Monographic Study. Part I*, W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Science.
- Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Róžański K., Wacnik A., Czernik J., Chróst L. 2003. Very fast environmental changes at the Pleistocene/Holocene boundary, recorded in laminated sediments of Lake Gościąg, Poland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 193: 225-247.
- Rietti-Shati M., Shemesh A. and Karlen W. 1998. A 3000 year climatic record from biogenic silica oxygen isotopes in an equatorial high altitude lake. *Science* 281: 980-982.
- Rho, J. and W. Litsky. 1979. Cellulose production by planktonic algae in lacustrine environments. *Hydrobiologia* vol. 66, 3: 249-258.
- Robbins, J.A. and D.N. Edgington. 1975. Determination of recent sedimentation rates in lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39: 285-304.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás L. and Gonfiantini R. 1992. Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science* 258: 981-985.

- Rozanski, K., Araguas-Araguas, L., and Gonfiantini, R. 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation, *Geophysical Monograph*, 78: 1-36.
- Rozanski K., Johnsen S., Schotterer U. and Thompson L.G. 1997. Reconstruction of past climates from stable isotope records preserved in continental archives. *Hydrol. Sci. J.* 42: 725-745.
- Ryves, D.B., Battarbee, R.W., Juggins, S., Fritz, S.C., Anderson, N.J. 2006. Physical and chemical predictors of diatom dissolution in freshwater and saline lake sediments in North America and West Greenland. *Limnol. Oceanogr.*, 51(3): 1335-1368.
- Shackleton, N. J. 1974. Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: Isotopic changes in the ocean during the last glacial. *Colloq. Int. C.N.R.S.*, 219: 203-209.
- Schlesinger, W.H. 1997. *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*. Academic Press, San Diego.
- Schmidt, M., Botz, R., Stoffers, P., Anders T. and G. Bohrmann. 1997. Oxygen isotopes in marine diatoms: A comparative study of analytical techniques and new results on the isotope composition of recent marine diatoms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 61, Issue 11: 2275-2280.
- Schmidt, M., Botz, R., Rickert, D., Bohrmann, G., Hall, S.R., Mann, S. 2001. Oxygen isotopes of marine diatoms and relations to opal-A maturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.65 (2): 201-211.
- Sensuła, B., Böttger, T., Pazdur, A., Piotrowska, N., Wagner, R. 2006. Carbon and oxygen Isotopes composition of organic matter and carbonates in recent lacustrine sediments. *Geochronometria*, vol. 15: 77-94.
- Shemesh, A., Charles, C.D., Fairbanks, R.G. 1992. Oxygen isotopes in biogenic silica: global changes in ocean temperature and isotopic composition. *Science* 256: 1434-1436.
- Shemesh, A., Burckle, L.H., Hays, J.D., 1995. Late Pleistocene oxygen isotope records of biogenic silica from the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Paleoceanography*, 10: 179-196.
- Sinha, R., Smykatz-Kloss, W., Stüben, D., Harrison, S.P., Berner, Z., Kramar, U. 2006. Late Quaternary palaeoclimatic reconstruction from the lacustrine sediments of the Sambhar playa core, Thar Desert margin, India. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 233: 252-270.
- Sjöström, E. 1993. *Wood Chemistry—Fundamentals and Applications*, 2nd edn., Academic Press, San Diego, 1993.
- Sternberg, L.S.L. 1989. Oxygen and hydrogen isotope ratios in plant cellulose: mechanism and applications. [in:] Rundel, P.W., Ehleringer, J.R., Nagy, K.A. (eds.), *Stable Isotopes in Ecological Research*. Springer-Verlag, New York, 124-141.
- Sternberg, L.S.L., Anderson, W.T., Morrison, K., 2003. Separating soil and leaf water ^{18}O isotopic signals in plant stem cellulose. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 67: 2561-2566.
- Sutherland, R. A., 1998. Loss-on-ignition estimates of organic matter and relationships to organic carbon in fluvial bed sediments. *Hydrobiologia* 389: 153–167.
- Talbot, M.R. 2001. Nitrogen isotopes in Palaeolimnology. [in:] Last, W.M., Smol, J.P. (eds.), *Tracking Environmental change using lake sediments volume 2: Physical and Geochemical Methods*. Kluwer, Dordrecht: 401-439.
- Teranes, J.L., McKenzie, J.A., Lotter, A.F., Sturm M. 1999. Stable isotope response to lake eutrophication: Calibration of a high-resolution lacustrine sequence from Baldeggersee, Switzerland. *Limnology and Oceanography* 44 (2): 320-333.
- Teranes, J.L. and S.M. Bernasconi. 2000. The record of nitrate utilization and productivity limitation provided by $\delta^{15}\text{N}$ values in lake organic matter – a study of sediment trap and core sediments from Baldeggersee, Switzerland. *Limnol. Oceanogr.* 45: 801-803.
- Thorarinsson, S. 1994. Tefrokronologiska studier på Island. *Geog. Ann.* 26: 1-217.
- Tyler, J.J., Leng, M.L., Sloane, H.J., Sachse, D., Gleixner, G. 2008. Oxygen isotope ratios of sedimentary biogenic silica reflect the European transcontinental climate gradient. *Journal of Quaternary Science*, 23 (4): 341-350.
- Viner, A.B. 1975. The sediments of Lake George (Uganda) II: Release of ammonia and phosphate from an undisturbed mud surfaces. *Arch. Hydrobiol.* 76: 368-373.

- Vogel, J.C. 1980. Fractionation of the carbon isotopes during photosynthesis. p. 11 I-135. [in:] Sitzungsber. Heidelb. Akad. Wiss. Math-Naturwiss. Kl. Jahrgang. Springer.
- von Grafenstein, U., Erlenkeuser, H., Müller, U., Trimborn, P., Alefs, J. 1996. A 200 year mid-European air temperature record preserved in lake sediments: An extension of the $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ -air temperature relation into the past. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 4025-4036.
- von Grafenstein U., Erlenkeuser H., Brauer A., Jouzel J., Johnsen S.S. 1999. A mid-European decadal isotope-climate record from 15500 to 5000 years BP. *Science*, 284: 1654-1657.
- Wachniew, P. 1995. Badanie formowania się składu izotopowego węglanowych osadów jeziornych. Praca Doktorska, WFiTJ, AGH, Kraków.
- Wachniew, P. and K. Rozanski. 1997. Carbon budget of a mid-latitude, groundwater-controlled lake: Isotopic evidence for the importance of dissolved inorganic carbon recycling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 2453-2465.
- White A.F., Blum A.E., Bullen T.D., Vivit D.V., Schulz M. and Fitzpatrick J. 1999. The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63: 3277-3291.
- Wicik, B. 1993. Chemizm wód i osadów jezior "Na Jazach" w Kotlinie Płockiej. [w:] Ralska - Jasiewiczowa M. (red.) Jezioro Gościąg - stan badań nad osadami dennymi i środowiskiem współczesnym. Materiały spotkania roboczego w Gliwicach 30.03 - 02.04.1992, Kraków, Instytut Botaniki W. Szafera, Polska Akademia Nauk.
- Więckowski, K., Starkel, L., Pazdur, A., Pazdur, M., Goslar, T. 1998. Lithology, origin and age of the Sediments in the Na Jazach Lakes. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red.), Lake Gościąg, central Poland, A Monographic Study. Part I, W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences, 171-175.
- Wolfe, B.B., Edwards, T.W.D., Elgood, R.J., Beuning, K.R.M. 2001. Carbon and oxygen isotope analysis of lake sediment cellulose: methods and applications. [in:] W.M. Last, J.P. Smol (eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments, Vol.2. Physical and Chemical Techniques*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 373-400.
- Wolfe, B.B., Falcone, M.D., Clogg-Wright, K.P., Mongeon, C.L., Yi Yi, Brock, B.E., St. Amour, N.A. 2007. Progress in isotope paleohydrology using lake sediment cellulose. *Journal of Paleolimnology*, 37: 221-231.
- Wynn, J.G. 2007. Carbon isotope fractionation during decomposition of organic matter in soils and paleosols: Implications for paleoecological interpretations of paleosols. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 251: 437-448.
- Yamamuro, M. and H. Kayanne. 1995. Rapid direct determination of organic carbon and nitrogen in carbonate-bearing Sediments with a Yanaco MT-5 CHN analyzer. *Limnol. Oceanogr.* 40: 1001-1005.
- Yeh, H.W. and W.M. Wang. 2001. Factors affecting the isotopic composition of organic matter. (1) Carbon isotopic composition of terrestrial plant material. *Proc. Nat. Sci. Council. ROC (B)*, 25: 137-147.
- Zhang J., Quay P.D., Wilbur D.O. 1995. Carbon isotope fractionation during gas-exchange and dissolution of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*. vol. 59 (1): 107-114.

Przygotowanie prób osadów jeziora Gościąg do analizy składu izotopowego kalcytu

W osadach jeziora Gościąg, oprócz kryształów węglanu wapnia (CaCO_3), występuje także węglan manganu (MnCO_3) jako minerał rodochrozyt. Reakcja chemiczna, w wyniku której z węglanu wapnia powstaje przeznaczony do analizy spektrometrycznej dwutlenek węgla (por. rozdz. 4.1), zachodzi także dla węglanu manganu. Jeżeli skład izotopowy węglanu manganu ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) znacznie różniłby się od składu izotopowego CaCO_3 , to przy jego znacznych zawartościach w osadzie skład izotopowy analizowanej mieszaniny $\text{MnCO}_3 + \text{CaCO}_3$ byłby różny od poszukiwanego składu izotopowego czystego CaCO_3 .

Do usunięcia węglanu manganu z osadów wykorzystano fakt, że rozkłada się on w temperaturze niższej niż węglan wapnia (ok. 700°C). Podstawą procedury jest reakcja, w której MnCO_3 rozkłada się całkowicie pod wpływem wysokiej temperatury:



Przeprowadzono serię testów laboratoryjnych, których celem było ustalenie optymalnych parametrów dla powyższej reakcji (temperatury i czasu wygrzewania).

1. Ustalenie optymalnej temperatury i czasu wygrzewania

Testy prowadzono w naczyniu próżniowym z wewnętrznym pomiarem temperatury, umieszczonym w piecu z termoregulatorem. We wnętrzu naczynia umieszczano, po uprzednim zważeniu, porcję MnCO_3 o masie ok. 1000 mg, odpompowywano naczynie pompą rotacyjną do uzyskania próżni rzędu 10^{-2} mbar i następnie próbkę wygrzewano w określonej temperaturze przez założony okres czasu. Po ostudzeniu próbkę ponownie ważono i obliczano ubytek masy próbki, Δm , którego wielkość obrano za kryterium oceny przebiegu reakcji. Brak zmian Δm przy zmianie temperatury i/lub czasu oznacza, że reakcja (A.1) przebiegła do końca w zadanych warunkach.

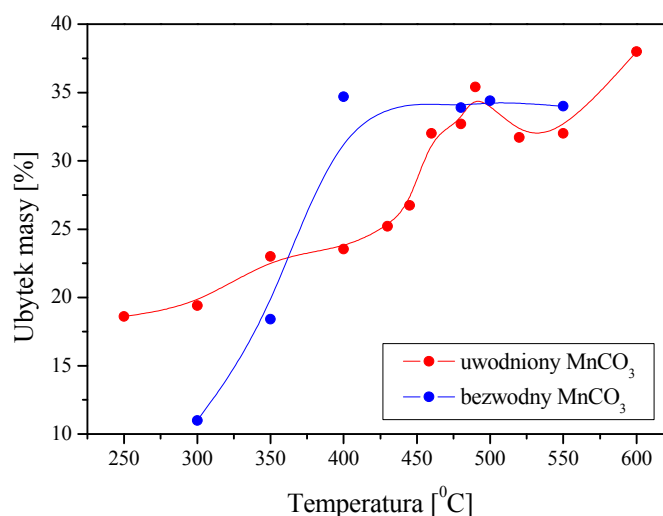
W pierwszym etapie eksperymentów badano, w jakiej temperaturze zachodzi reakcja (A.1). W tym celu wygrzewano czysty (uwodniony) MnCO_3 w różnych temperaturach, od 250°C do 600°C , w czasie 1 godziny. Począwszy od 480°C obserwowany ubytek masy był stały i wynosił $33,6 \pm 1,0\%$ (rys.A.1.) Z obliczeń stechiometrycznych przeprowadzonych dla reakcji (A.1.) wynika, że powinien on wynosić 38,3%. Zaproponowano hipotezę, że przyczyną zaobserwowanej różnicy mas mogło być uwodnienie węglanu manganu. W drugim etapie eksperymentów użyto bezwodnego MnCO_3 . Tym razem wartość ubytku masy ustabilizowała się na poziomie $34,3 \pm 0,4\%$ począwszy już od 400°C , a więc była równa, w granicach niepewności, wartości otrzymanej dla uwodnionego MnCO_3 . Aby wyjaśnić utrzymującą się różnicę w ubytku masy, postawiono hipotezę, że po zajściu reakcji (A.1) jej produkty ponownie reagują ze sobą według reakcji:



Ponowne obliczenia stechiometryczne przeprowadzone dla takiego modelu dały wartość ubytku masy równą 33,6%, a więc w granicach niepewności równą wartościom otrzymanym doświadczalnie w dwóch opisanych wyżej eksperymentach.

Kolejny eksperyment polegał na dobraniu optymalnego czasu wygrzewania próbki. Przeprowadzono go na tym samym zestawie eksperymentalnym, zarówno dla uwodnionego, jak i dla bezwodnego MnCO_3 . Wygrzewanie odbywało się w ustalonej w poprzednim etapie temperaturze 480°C . Zmieniano czas reakcji, liczony od momentu osiągnięcia temperatury 480°C , w przedziale od 2 minut do 3 godzin. Wyniki przedstawiono w Tabeli A.1. Stały ubytek masy oznaczający całkowity rozkład

MnCO₃ w temperaturze 480°C obserwuje się już po 2 minutach. Dla bezpieczeństwa przyjęto jednak i stosowano we wszystkich późniejszych eksperymentach znacznie dłuższy czas wygrzewania równy ½ godziny. Warto podkreślić, że wartości ubytku masy wyznaczone dla odczynnika uwodnionego (33,3±0,4%) i bezwodnego (33,9±0,5%) są w granicach niepewności równe wartości 33,6%, wyliczonej na podstawie reakcji A.1 i A.2.



Rys. A1. Zależność ubytku masy czystego MnCO₃ od temperatury wygrzewania. Czas wygrzewania: 1 godzina.

Na zakończenie serii doświadczeń związanych z termicznym rozkładem MnCO₃ sprawdzono, jak w procesie wygrzewania przy ustalonych dla MnCO₃ parametrach zachowuje się czysty CaCO₃. W tym celu przygotowano kilka porcji czystego CaCO₃ i wygrzewano je przez ½ godziny w temperaturze 480°C. W żadnej z próbek nie wykryto ubytku masy, co oznacza, że w tych warunkach węglan wapnia nie ulega rozkładowi termicznemu.

Tabela 5.2. Zależność ubytku masy MnCO₃ od czasu wygrzewania w temperaturze 480°C.

Czas [h]	Ubytek masy MnCO ₃ [%]	
	uwodniony	bezwodny
0,03	34,5	----
0,08	33,3	----
0,17	33,7	----
0,25	34,0	34,0
0,50	33,6	33,9
0,75	----	32,2
1,0	32,7	34,8
1,5	34,3	34,6
2,0	32,7	----
2,5	31,1	----
3,0	33,3	----
-	33,3 ± 0,4%	33,9 ± 0,5%

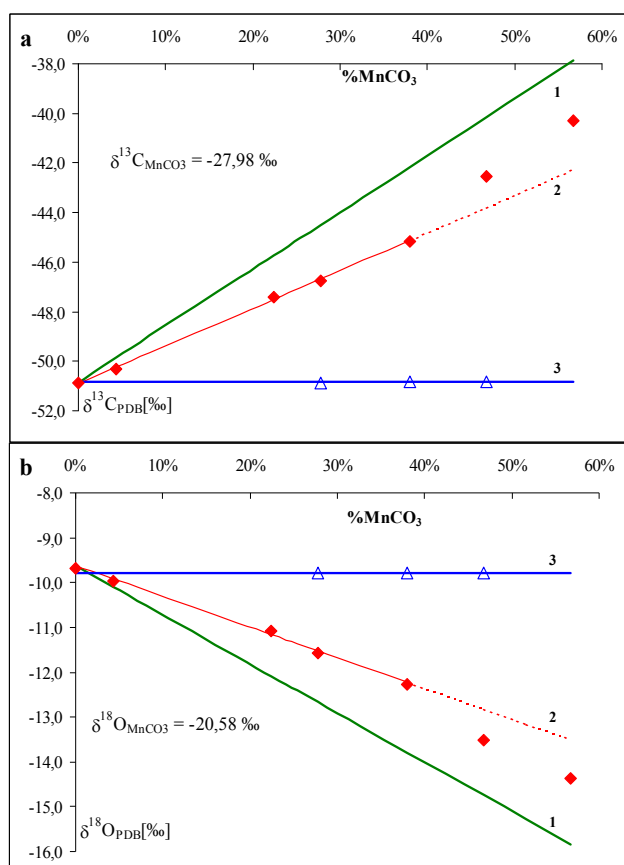
2. Eksperymenty na czystych mieszaninach CaCO₃ + MnCO₃.

W kolejnym etapie opracowywania procedury usuwania MnCO₃ z osadów jeziornych przeprowadzono szereg doświadczeń na mieszaninach czystych chemicznie węglanów MnCO₃ i CaCO₃, używanych już wcześniej do wyznaczania ubytku masy przy wygrzewaniu. Najpierw wyznaczono skład izotopowy czystych CaCO₃ i MnCO₃ oraz ich mieszanin sporządzonych we wzajemnym stosunku mas: 5-95, 25-75, 30-70, 40-60, 50-50 i 60-40. Następnie, czysty CaCO₃ oraz jego mieszaniny z MnCO₃ (proporcje masowe 30-70, 40-60 i 50-50) poddano wstępnemu

wygrzewaniu przez ½ godziny w temperaturze 480°C celem usunięcia MnCO_3 i wykonano pomiar ich składu izotopowego. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku A.2. Na wykresach na osi odciętych zaznaczono stosunek masy węgla (tleny) zawartego w MnCO_3 do jego całkowitej masy w obydwu węglanach (różny od stosunku masy MnCO_3 do całkowitej masy obydwu węglanów). Jeśli stosunek ten oznaczmy przez X , to skład izotopowy mieszaniny $\text{MnCO}_3\text{--CaCO}_3$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{MIX}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{MIX}}$) można wyrazić w następujący sposób:

$$\delta_{\text{MIX}} = X \cdot \delta_{\text{MnCO}_3} + (1 - x) \cdot \delta_{\text{CaCO}_3} \quad (\text{A.3})$$

gdzie: δ_{MnCO_3} – wartość $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{18}\text{O}$) zmierzona dla czystego MnCO_3 , δ_{CaCO_3} – wartość $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{18}\text{O}$) zmierzona dla czystego CaCO_3 . Tę teoretyczną zależność pokazano na rysunku A.3 jako linię oznaczoną symbolem "1". Wyraźnie różni się ona od linii "2" będącej dopasowaniem pierwszych 4 punktów pomiarowych (mieszaniny 5-95, 25-75, 30-70 i 40-60). Obie te linie schodzą się w tym samym punkcie na osi rzędnych, odpowiadającemu składowi izotopowemu czystego CaCO_3 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -50,85 \pm 0,10\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -9,63 \pm 0,10\text{‰}$). Wartości te zostały użyte w równaniu (A.3) do konstrukcji linii "1", podczas gdy dopasowana do pierwszych czterech punktów eksperymentalnych linia "2" daje wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -50,88 \pm 0,10\text{‰}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -9,63 \pm 0,09\text{‰}$. W dopasowaniu liniowym nie uwzględniono dwóch punktów reprezentujących mieszaniny o najwyższej zawartości MnCO_3 (50% i 60%). Odbiegają one wyraźnie od trendu liniowego.



Rys.A.2. Zależność składu izotopowego $\delta^{13}\text{C}$ (a) i $\delta^{18}\text{O}$ (b) mieszanin $\text{MnCO}_3\text{--CaCO}_3$ od udziału procentowego MnCO_3 . 1 - zależność teoretyczna, 2 - zależność liniowa dopasowana do danych eksperymentalnych (próbki nie wygrzane), 3 - średnia wartość δ dla próbek wygrzanych.

O różnych nachyleniach linii teoretycznej "1" i eksperymentalnej "2" decyduje czynnik $(\delta_{\text{MnCO}_3} - \delta_{\text{CaCO}_3}) \cdot X$ w przekształconym równaniu (A.3). Wartości δ dla CaCO_3 nie budzą wątpliwości. Aby nachylenie prostej teoretycznej było takie samo jak eksperymentalnej, użyte w równaniu wartości

δ dla MnCO_3 powinny były wynosić ok. -36‰ dla węgla i -16‰ dla tlenu, podczas gdy w rzeczywistości zmierzono (i użyto w równaniu A.3) następujące wartości: $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -27,98 \pm 0,10\text{‰}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -20,58 \pm 0,10\text{‰}$. Różnice te są zbyt duże, aby je można przypisywać błędom pomiarowym. Innym możliwym wytłumaczeniem mogą być zbyt duże wartości X przyjęte dla mierzonych próbek – przesunięcie punktów eksperymentalnych w lewo zbliżyłoby prostą eksperymentalną do teoretycznej. Mniejsze wartości X oznaczają, że nie cały obecny w mieszaninie MnCO_3 reaguje z kwasem fosforowym. Po dwukrotnym zwiększeniu czasu reakcji nie zarejestrowano znaczących zmian w mierzonych wartościach składów izotopowych.

Trzy z sześciu przygotowanych wcześniej mieszanin (30%-70%, 40%-60%, 50%-50%) wygrzano dodatkowo w temperaturze 480°C w czasie ½ godziny i poddano analizie izotopowej. Otrzymane wartości średnie ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -50,84 \pm 0,10\text{‰}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -9,79 \pm 0,10\text{‰}$ - linia "3" na rys.A.3) są równe w granicach niepewności pomiarowych odpowiednim wartościom δ w czystym CaCO_3 . Potwierdza to wyniki wcześniejszych eksperymentów z wygrzewaniem, na podstawie których wnioskowano, że wygrzewanie węglanu manganu w opisanych warunkach prowadzi do jego całkowitego rozkładu i powstania Mn_3O_4 . Pomiar składu izotopowego czystego CaCO_3 , wygrzanego uprzednio w temperaturze 480°C potwierdziły hipotezę, że jego skład izotopowy nie ulega zmianie w wyniku wygrzewania w tej temperaturze, przy obecności powstałego Mn_3O_4 .

W ramach kolejnego etapu eksperymentów związanych z wypracowaniem optymalnej procedury przygotowania prób osadów do analizy izotopowej kalcytu sprawdzono wpływ wygrzewania rzeczywistych prób osadów jeziornych w temperaturze 480°C na ich skład izotopowy. W tym celu dokładnie mieszano mierzoną w latach ubiegłych partię próbek osadów z jeziora Gościąg, pochodzących z rdzeni G2 i G5. Następnie, pobrano 5 prób, z których wydzielono CO_2 zgodnie z opisaną wyżej procedurą i zmierzono jego skład izotopowy. Porcje każdej z pięciu pobranych prób wygrzano następnie w temperaturze 480°C i ponownie poddano analizie izotopowej. Jak widać z Tabeli 5.3, wartość $\delta^{13}\text{C}$ zmieniła się z $-9,84 \pm 0,03\text{‰}$ do $-10,54 \pm 0,06\text{‰}$ (spadek o 0,7‰), a wartość $\delta^{18}\text{O}$ z $-7,76 \pm 0,05\text{‰}$ do $-9,63 \pm 0,05\text{‰}$ (spadek o 1,9‰). Postawiono roboczą hipotezę, że obserwowane przesunięcie izotopowe wynika z obecności w osadzie MnCO_3 , o innym składzie izotopowym niż węglan wapnia. Wygrzanie próbek powoduje usunięcie MnCO_3 i przesunięcie mierzonego składu izotopowego w kierunku wartości odpowiadających czystemu CaCO_3 .

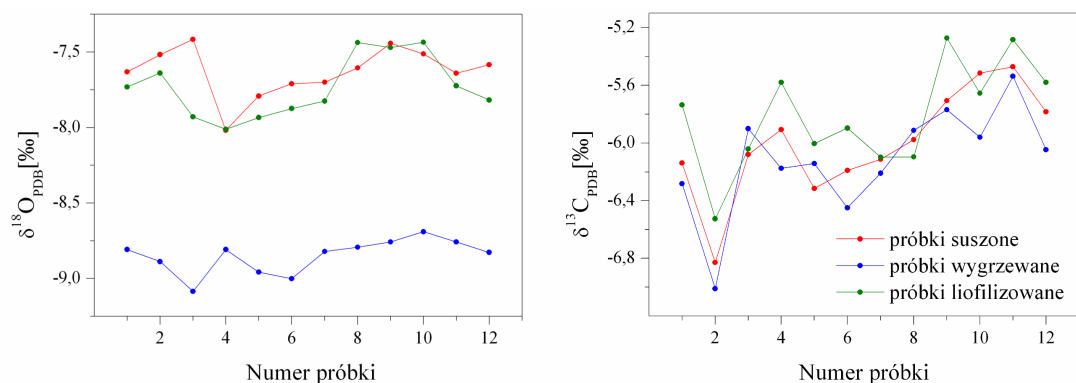
3. Eksperymenty na naturalnych próbach osadu

W celu potwierdzenia obserwowanego efektu próby osadów tworzące Sekcję III rdzenia G7/2002 poddano trzem różnym procedurom przygotowania próbek, poprzedzającym uwolnienie CO_2 w reakcji z kwasem fosforowym:

- suszenie (12 godzin w temperaturze 40°C) – była to dotychczas standardowa preparatyka, której poddawano próbki osadów jeziora Gościąg przed pomiarem izotopowym;
- liofilizacja próżniowa;
- wygrzewanie w 480°C przez 30 minut z dostępem powietrza – nowa technika, dzięki której można wyeliminować przesunięcie izotopowe związane z występowaniem MnCO_3

Aby analizowana próbka była reprezentatywna dla danej warstwy (w przypadku analizowanych sekwencji, każda pobrana warstwa reprezentowała 7-15 lat sedymentacji), próbki po wysuszeniu bądź liofilizacji rozdrabniano mechanicznie i sproszkowany osad homogenizowano (2 godziny w mieszalniku mechanicznym). Z przygotowanego w ten sposób materiału pobierano próby do analiz izotopowych. Wyniki przedstawiono na rys.A.3.

Różnice w mierzonych wartościach $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ pomiędzy próbkami suszonymi i liofilizowanymi okazały się być niewielkie. Wartości średnie odchylen nie przekraczają 0,2‰ i są porównywalne z typową niepewnością pomiaru tych wielkości. Podobna sytuacja występuje przy porównaniu mierzonych wartości $\delta^{13}\text{C}$ próbek suszonych i wygrzewanych bądź liofilizowanych i wygrzewanych. Natomiast dla tlenu obserwowane są różnice w między składem izotopowym prób wygrzewanych w temperaturze 480°C a składem izotopowym prób przygotowywanych innymi technikami.



Rys.A3. Wyniki porównawczych analiz składu izotopowego $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ frakcji węglanowej osadów Sekcji nr III z rdzenia G7/2002 przygotowanych wg różnych preparatyk: suszenie (12 godz. - 40°C), wygrzewanie (1/2 godz. - 480°C), liofilizacja próżniowa.

Dla prób suszonych i wygrzewanych średnia różnica $\delta^{18}\text{O}$ wyniosła $1,22 \pm 0,20\text{‰}$ natomiast dla prób liofilizowanych i wygrzewanych $1,12 \pm 0,15\text{‰}$ (próby wygrzewane są zubożone w tlen ^{18}O). Jeżeli przyjąć, że obserwowana różnica została spowodowana wyłącznie rozkładem rodochrozytu (MnCO_3), to średnia zawartość węglanu manganu w całkowitej masie węglanów dla Sekcji nr III wynosiłaby ok. 19%.

Wyniki eksperymentów przedstawionych powyżej pokazały, że osady jeziora Gościąż powinny być wygrzewane w temperaturze 480°C ok. 30 minut, aby usunąć z osadu MnCO_3 , który zakłóca pomiar składu izotopowego kalcytu. Preparatyka taka została zastosowana do wszystkich prób osadów analizowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej.

Zależności opisujące względne zmiany temperatury epilimnionu jeziora

W obliczeniach temperatury wody epilimnionu jeziora Gościąg w oparciu o termometr kalcytowy posłużono się zależnością zaproponowaną przez Leng i Marshall (2004):

$$T(^{\circ}\text{C}) = 13,8 - 4,58(\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}) + 0,08(\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}})^2 \quad (\text{B.1})$$

gdzie $\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$ jest składem izotopowym tlenu w kalcytynie wyrażonym względem wzorca VPDB, a $\delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}$ oznacza skład izotopowy tlenu w wodzie, w której wytrąca się kalcyt, wyrażony względem wzorca VSMOW.

Do obliczeń temperatury wody epilimnionu w oparciu o termometr okrzemkowy wykorzystano zmodyfikowaną zależność podaną przez Rietti-Shati i in. (1998):

$$T(^{\circ}\text{C}) = 11,02 - 2,04(\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}} - 41,5) \quad (\text{B.2})$$

gdzie $\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}}$ jest składem izotopowym tlenu w okrzemkach wyrażonym względem wzorca VPDB, a $\delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}$ oznacza skład izotopowy wody, w której tworzy się krzemionka, wyrażony względem wzorca VSMOW. W dalszym ciągu wymaga on odpowiednich badań i wprowadzenia poprawek.

Jeżeli zaniedbamy w równaniu (B.1) człon w kwadracie otrzymamy następujące wyrażenie na skład izotopowy formującego się kalcytu:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}} - 0,22 T_{\text{WODA}} + 3,0 \quad (\text{B.3})$$

Stąd wyrażenie na zmiany składu izotopowego kalcytu w funkcji temperatury:

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}/\Delta T_{\text{WODA}} = -0,22 + \Delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}/\Delta T_{\text{WODA}} \quad (\text{B.4})$$

Z równania (B.2) uzyskujemy wyrażenie na skład izotopowy okrzemek:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}} - 0,49 T_{\text{WODA}} + 47,0 \quad (\text{B.5})$$

Stąd wyrażenie na zmianę składu izotopowego okrzemek w funkcji temperatury:

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}}/\Delta T_{\text{WODA}} = -0,49 + \Delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}/\Delta T_{\text{WODA}} \quad (\text{B.6})$$

Równanie (B.4) może być uproszczone, jeżeli poczynimy następujące założenia: (i) zmiany składu izotopowego wód epilimnionu są kontrolowane tylko przez zmiany składu izotopowego opadów na obszarze zlewni jeziora, oraz (ii) zmiany temperatury wody w epilimnionie są identyczne ze zmianami średniej rocznej temperatury powietrza. Długoterminowe zmiany współczynnika temperaturowego $\Delta^{18}\text{O}_{\text{OPAD}}/\Delta T_{\text{POWIETRZE}}$ uzyskane na podstawie analizy zapisów instrumentalnych wynoszą 0,60-0,65‰/°C (Rozanski i in., 1992; Dulinski i in., 2001). Przyjmując wartość 0,62‰/°C oraz zakładając że $\Delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}} = \Delta^{18}\text{O}_{\text{OPAD}}$ i $\Delta T_{\text{POWIETRZE}} = \Delta T_{\text{WODA}}$, otrzymujemy z równania (B.4):

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}/\Delta T_{\text{WODA}} = -0,22 + 0,62 = 0,40 \quad (\text{B.7})$$

Oraz:

$$\Delta T_{WODA} = 2,5 \Delta^{18}O_{KALCYT} \quad (B.8)$$

Równanie (B.4) może być wykorzystane bez ograniczających jego stosowanie założeń jeżeli dysponujemy niezależną informacją o zmianach składu izotopowego wody w jeziorze. Może to być, na przykład, informacja uzyskana z analiz składu izotopowego tlenu w celulozie wyekstrahowanej z jeziornej materii organicznej. Skład izotopowy tlenu w celulozie nie zależy od temperatury (Sternberg, 1989) i jest dany zależnością:

$$(\delta^{18}O_{WODA} + 1000) / (\delta^{18}O_{CELULOZA} + 1000) = 0,9728 \quad (B.9)$$

Stąd:

$$\Delta^{18}O_{WODA} = 0,9728 \Delta^{18}O_{CELULOZA} \quad (B.10)$$

Podstawiając w równaniu (B.4) zależność (B.10), otrzymamy:

$$\Delta T_{WODA} = -4,55 (\Delta^{18}O_{KALCYT} - 0,9728 \Delta^{18}O_{CELULOZA}) \quad (B.11)$$

Analogicznie, wykorzystując równania (B.6) i (B.10) można wyprowadzić zależność na zmianę temperatury wody w jeziorze z wykorzystaniem termometru krzemkowego:

$$\Delta T_{WODA} = -2,04 (\Delta^{18}O_{OKRZEMKI} - 0,9728 \Delta^{18}O_{CELULOZA}) \quad (B.12)$$

Równania (B.8), (B.11) oraz (B.12) zostały wykorzystane do wyliczenia zmian temperatury epilimnionu jeziora Gościąg, przyjmując jako punkt odniesienia warunki występujące w okresie Młodszy Dryas.

Równania modelu obiegu węgla w jeziorze

1. Notacja i frakcjonowanie

Relacja między wielkością R (stosunek izotopowy np. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) a wielkością δ jest następująca:

$$R = R_{st} \cdot \left(\frac{\delta^{13}\text{C}}{1000} + 1 \right)$$

R_{st} – stosunek izotopowy węgla ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) w standardzie

Relacja między współczynnikiem wzbogacenia ε a współczynnikiem frakcjonowania izotopowego:

$$\alpha_{X=Y} = \frac{\varepsilon_{X-Y}}{1000} + 1$$

Zastosowano współczynniki frakcjonowania i wzbogacenia między poszczególnymi formami węgla:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{HCO}_3^- - (\text{CO}_2)_{aq}} = 9,866 \cdot \frac{10^3}{T} - 24,120 \quad (\text{Mook i in., 1974})$$

$$10^3 \ln \alpha_{\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-} = -0,867 \cdot \frac{10^3}{T} - 2,520 \quad (\text{Mook i in., 1974})$$

$\varepsilon_{kin} = 0,0087 \cdot t - 0,9938$ - współczynnik wzbogacenia kinetycznego podczas transferu węgla między fazą ciekłą a gazową, interpolowany wg danych uzyskanych przez Zhang i in. (1995); ε_{kin} w temperaturze $t=21^\circ\text{C}$ wynosi $-0,81\%$ i $-0,95\%$ w temperaturze $t=5^\circ\text{C}$.

2. Równania opisujące dane wejściowe

Wszystkie strumienie węgla wyrażone są w [mol/przedział czasowy]

Strumień węgla wpływający do jeziora (F_{in}):

$$F_{in} = IN \cdot [TDIC_{IN}]$$

gdzie:

IN – strumień wody wpływającej do jeziora [$\text{dm}^3/\text{przedział czasowy}$]

$[TDIC_{IN}]$ – koncentracja węgla w wodzie zasilającej jezioro [mol/dm^3]

Strumień węgla ^{13}C wprowadzany do systemu przez wody gruntowe:

$$^{13}F_{in} = F_{in} \cdot \left(\frac{R_{in}}{R_{in} + 1} \right)$$

gdzie:

R_{in} – stosunek izotopowy węgla nieorganicznego rozpuszczonego w wodach gruntowych zasilających jezioro

Strumień węgla wynoszonego przez strumienie wypływające z systemu (F_{out}):

$$F_{out} = OUT \cdot [TDIC_{lake}]$$

OUT – strumień wody wypływającej z jeziora równy co do wartości strumieniowi wpływającemu [$dm^3/przedział\ czasowy$]

$[TDIC_{lake}]$ – koncentracja węgla w wodzie jeziora [mol/dm^3]

W strumieniu tym wynoszony jest węgiel ^{13}C :

$$^{13}F_{out} = F_{out} \cdot \left(\frac{R_{lake}}{R_{lake} + 1} \right)$$

R_{lake} – stosunek izotopowy TDIC zawartego w jeziorze

Strumień związany z produkcją biomasy w systemie (F_{fot}):

$$^{13}F_{fot} = F_{fot} \cdot \frac{\alpha_{fot} \cdot R_{TDIC}}{1 + \alpha_{fot} \cdot R_{TDIC}}$$

gdzie:

α_{fot} – współczynnik frakcjonowania między materią organiczną a węglem nieorganicznym

rozpuszczonym w wodzie $\alpha_{fot} = \frac{R_{fot}}{R_{TDIC}}$ wyznaczany na podstawie współczynnika wzbogacenia ϵ_{fot}

R_{fot} – stosunek izotopowy węgla materii organicznej

R_{TDIC} – stosunek izotopowy węgla nieorganicznego rozpuszczonego w wodzie

F_{fot} – strumień węgla usuwany podczas produkcji pierwotnej jest wielkością sezonowo zmienną [$mol/przedział\ czasowy$]

Strumień dostarczający węgiel do systemu w wyniku respiracji (F_{res}):

$$^{13}F_{res} = F_{res} \cdot \left(\frac{R_{res}}{R_{res} + 1} \right)$$

gdzie:

R_{res} – stosunek izotopów węgla respirowanego wyznaczanego z $\delta^{13}C_{res}$

Strumień węgla usuwany na skutek wytrącania się kalcytu (F_{cal}):

$$^{13}F_{cal} = F_{cal} \cdot \frac{\alpha_{cal} \cdot R_{TDIC}}{1 + \alpha_{cal} \cdot R_{TDIC}}$$

α_{cal} – współczynnik frakcjonowania między kalcytem a węglem nieorganicznym rozpuszczonym w wodzie, analogicznie jak dla procesu fotosyntezy

R_{TDIC} – stosunek izotopowy węgla nieorganicznego rozpuszczonego w wodzie

Strumień węgla wymienianego z atmosferą (F_{atm}):

$$F_{atm} = k \cdot S \cdot ([CO_2]_{lake} - [CO_2]_{eq})$$

S – pole powierzchni jeziora [dm^2]

$[CO_2]_{lake}$ – koncentracja dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie [mol/dm^3]

$[CO_2]_{eq}$ – koncentracja dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie w warunkach równowagi z atmosferą $[mol/dm^3]$
 k – współczynnik określający prędkość transportu gazu równy 0.5m/doba (Cole i Caraco, 1998; Cole i in., 2000).

Ucieczkę ^{13}C do atmosfery opisuje równanie:

$$^{13}F_{atm} = k \cdot S \cdot \alpha_{kin} \left(\frac{[CO_2]_{lake} \cdot R_{CO_2lake}}{1 + \alpha_{kin} \cdot R_{CO_2lake}} - \frac{[CO_2]_{eq} \cdot R_{CO_2atm}}{1 + \alpha_{kin} \cdot R_{CO_2atm}} \right)$$

gdzie:

$k, S, [CO_2]_{lake}, [CO_2]_{eq}$ - jak wyżej

α_{kin} – współczynnik frakcjonowania kinetycznego między dwutlenkiem węgla rozpuszczonym w wodzie a atmosferycznym, wyznaczony ze współczynnika wzbogacenia podczas transferu węgla między fazą ciekłą, a gazową – ϵ_{kin} .

ϵ_{kin} – wyznaczony przez liniową interpolację danych uzyskanych przez Zhang i in., (1995), której wynikiem jest temperaturowa ($^{\circ}C$) zależność współczynnika wzbogacenia kinetycznego:

$$\epsilon_{kin} = 0,0087 \cdot t - 0,9938$$

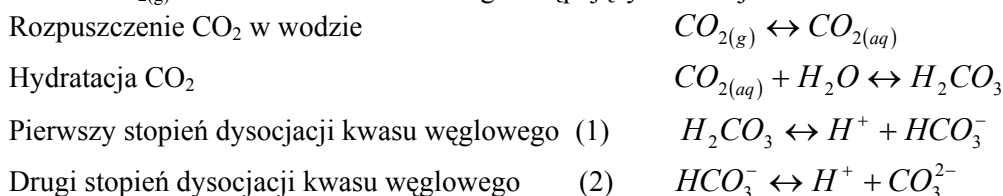
$R_{CO_2lake}, R_{CO_2atm}$ – stosunek izotopowy dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie i atmosferycznego.

3. Opis systemu węglowego

Gazowy CO_2 rozpuszczając się w wodzie tworzy cztery formy tzw. rozpuszczonego węgla nieorganicznego (TDIC):

$CO_{2(aq)}$	Rozpuszczony CO_2
H_2CO_3	Kwas węglowy CO_2
HCO_3^-	Jon wodorowęglanowy (zdysocjowany kwas węglowy)
CO_3^{2-}	Jon węglanowy (dwukrotnie zdysocjowany kwas węglowy)
TDIC	Rozpuszczony węgiel nieorganiczny

Rozpuszczenie $CO_{2(g)}$ w wodzie zachodzi według następujących reakcji:



W stanie równowagi chemicznej, aktywności substratów i produktów są określane ze stałych równowagi reakcji (K_T) według następujących równań:

$$(CO_2) = K_H \cdot P_{CO_2}$$

$$(H^+) \cdot (HCO_3^-) = K_1 \cdot (CO_2)$$

$$(H^+) \cdot (CO_3^{2-}) = K_2 \cdot (HCO_3^-)$$

$(H^+), (CO_3^{2-}), (HCO_3^-)$ - aktywności poszczególnych jonów równe iloczynowi ich stężenia c i współczynnika aktywności jonowej γ

P_{CO_2} - ciśnienie parcjale dwutlenku węgla w atmosferze

Współczynniki aktywności są funkcją siły jonowej roztworu, która w przypadku wód słodkich jest bardzo słaba, zatem wartości tych współczynników dążą do jedności. Dlatego przyjęto, że koncentracje poszczególnych jonów są równe ich aktywności.

Termodynamiczne stałe równowagi reakcji (K_H , K_1 , K_2) zmieniają się wraz z temperaturą, która jest wprowadzana do modelu i różna dla poszczególnych pór roku. Stałe równowagi K są wyznaczone według formuły: $K=10^{pK}$, gdzie pK jest funkcją temperatury:

Odpowiednie wartości pK wyznaczone zostały eksperymentalnie przez Plummera i Busenberga, (1982):

$$\begin{aligned} pK_H &= 108,3865 + 0,01985076 \cdot T - \frac{6919,53}{T} - 40,45154 \cdot \log T + \frac{669365}{T^2} \\ pK_1 &= -356,3094 - 0,06091964 \cdot T + \frac{21834,37}{T} + 126,8339 \cdot \log T - \frac{684915}{T^2} \\ pK_2 &= -107,8871 - 0,0325849 \cdot T + \frac{5151,79}{T} + 38,92561 \cdot \log T - \frac{563713,9}{T^2} \end{aligned}$$

gdzie: T – temperatura bezwzględna [K]

Zadając temperaturę oraz ciśnienie CO_2 w atmosferze można wyznaczyć stałe równowagowe, a także koncentrację dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie w warunkach równowagowych. Poszczególne udziały form węgla TDIC oblicza się z wykorzystaniem mierzonej koncentracji CO_2 w jeziorze. Z pH wyznacza się stężenie jonów wodorowych jako $[H^+] = 10^{-pH}$, a stężenia form węglowych i ich wagowe udziały – x opisane są następującymi równaniami:

$$\begin{aligned} [HCO_3^-] &= \frac{K_1 \cdot [CO_2]_{lake}}{[H^+]}, \quad x_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{lake} + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \\ [CO_3^{2-}] &= \frac{K_2 \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]}, \quad x_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_2]_{lake} + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \\ x_{CO_2} &= \frac{[CO_2]_{lake}}{[CO_2]_{lake} + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \end{aligned}$$

Wykorzystując powyższe równania wyprowadzany jest stosunek izotopowy $^{13}C/^{12}C$ w dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie - $R_{CO_2,lake}$:

$$\begin{aligned} R_{TDIC} &= R_{CO_2,lake} \cdot x_{CO_2} + R_{HCO_3^- - CO_2} \cdot x_{HCO_3^-} + R_{CO_3^{2-} - CO_2} \cdot x_{CO_3^{2-}} \\ \frac{R_{TDIC}}{R_{CO_2,lake}} &= x_{CO_2} + \frac{R_{HCO_3^- - CO_2}}{R_{CO_2,lake}} \cdot x_{HCO_3^-} + \frac{R_{CO_3^{2-} - CO_2}}{R_{CO_2,lake}} \cdot x_{CO_3^{2-}} \\ \frac{R_{TDIC}}{R_{CO_2,lake}} &= x_{CO_2} + \alpha_{HCO_3^- - CO_2} \cdot x_{HCO_3^-} + \alpha_{CO_3^{2-} - CO_2} \cdot x_{CO_3^{2-}} \\ R_{CO_2,lake} &= \frac{R_{TDIC}}{x_{CO_2} + \alpha_{HCO_3^- - CO_2} \cdot x_{HCO_3^-} + \alpha_{CO_3^{2-} - CO_2} \cdot x_{CO_3^{2-}}} \end{aligned}$$

R_{TDIC} – stosunek izotopowy węgla nieorganicznego rozpuszczonego w wodzie

x_{CO_2} , $x_{HCO_3^-}$, $x_{CO_3^{2-}}$ – wagowe udziały poszczególnych form węgla opisane równaniami poniżej

$\alpha_{HCO_3^- - CO_2}$, $\alpha_{CO_3^{2-} - CO_2}$ – współczynniki frakcjonowania między poszczególnymi formami węgla

Dane pomiarowe i wartości wyznaczonych temperatur

Tabela D.1. Skład izotopowy tlenu kalcytu, celulozy i okrzemek w pięciu sekcjach rdzenia G7/02.

Próbka	Wiek [lata kal. BP]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$ [V-PDB]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}}$ [V-SMOW]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CELULOZA}}$ [V-SMOW]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}$ [V-SWOW]
Sekcja I					
C6/I/01	12251 - 12241	-10,235	-	16,41	-11,47
C6/I/02	12240 - 12232	-11,444	-	15,48	-12,37
C6/I/03	12231 - 12224	-10,538	30,63	14,29	-13,53
C6/I/04	12223 - 12214	-11,018	32,15	15,31	-12,54
C6/I/05	12213 - 12204	-11,025	32,11	13,72	-14,09
C6/I/06	12203 - 12194	-11,815	31,20	12,99	-14,79
C6/I/07	12193 - 12186	-12,367	31,23	13,55	-14,24
C6/I/08	12185 - 12178	-11,451	31,59	15,05	-12,79
C6/I/09	12177 - 12170	-11,694	32,06	-	-
C6/I/10	12169 - 12162	-11,681	31,34	-	-16,26
Sekcja II					
C6/II/01	11724 - 11711	-11,617	31,34	15,23	-12,62
C6/II/02	11710 - 11696	-11,336	30,28	15,36	-12,49
C6/II/03	11695 - 11681	-11,181	30,77	14,21	-13,61
C6/II/04	11680 - 11666	-11,121	31,44	17,26	-10,64
C6/II/05	11665 - 11651	-11,335	31,26	14,99	-12,85
C6/II/06	11650 - 11636	-11,205	30,14	16,02	-11,84
C6/II/07	11635 - 11621	-10,732	31,12	14,67	-13,16
C6/II/08	11620 - 11606	-10,488	30,82	-	-
C6/II/09	11605 - 11591	-10,016	-	19,43	-8,53
C6/II/10	11590 - 11576	-9,689	-	19,76	-8,21
C6/II/11	11575 - 11561	-9,554	-	20,92	-7,08
C6/II/12	11560 - 11546	-9,609	-	22,11	-5,92
C6/II/13	11545 - 11526	-9,579	-	21,50	-6,52
Sekcja III					
C5/III/0	9152 – 9137	-8,808	-	21,36	-6,65
C5/III/02	9136 – 9122	-8,888	-	21,57	-6,45
C5/III/03	9121 – 9107	-9,085	-	21,23	-6,78
C5/III/04	9106 – 9092	-8,808	-	22,15	-5,89
C5/III/05	9001 – 9077	-8,958	-	23,09	-4,97
C5/III/06	9076 – 9062	-9,002	-	21,63	-6,39
C5/III/07	9061 – 9047	-8,821	-	21,84	-6,19
C5/III/08	9046 – 9032	-8,792	-	22,75	-5,30
C5/III/09	9031 – 9017	-8,757	-	21,76	-6,26
C5/III/10	9016 – 9002	-8,69	-	21,33	-6,69
C5/III/11	9001 – 8987	-8,757	-	21,69	-6,34
C5/III/12	8986 – 8972	-8,827	-	21,16	-6,85

Tabela D.1. Skład izotopowy tlenu kalcytu, celulozy i okrzemek w pięciu sekcjach rdzenia G7/02 (c.d.).

Próbka	Wiek [lata kal. BP]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{KALCYT}}$ [V-PDB]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{OKRZEMKI}}$ [V-SMOW]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CELULOZA}}$ [V-SMOW]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{WODA}}$ [V-SWOW]
Sekcja IV					
C4/IV/01	6252 – 6237	-9,909	-	20,11	-7,86
C4/IV/02	6236 – 6222	-9,757	-	20,37	-7,61
C4/IV/03	6221 – 6207	-9,761	-	19,16	-8,79
C4/IV/04	6206 – 6192	-9,608	-	21,03	-6,97
C4/IV/05	6191 – 6177	-10,044	-	19,69	-8,27
C4/IV/06	6176 – 6162	-9,993	-	19,54	-8,42
C4/IV/07	6161 – 6147	-9,628	-	20,37	-7,61
C4/IV/08	6146 – 6132	-9,433	-	19,38	-8,58
C4/IV/09	6131 – 6117	-9,445	-	20,42	-7,57
C4/IV/10	6116 – 6102	-9,616	-	19,96	-8,01
Sekcja V					
C3/V/01	3989 – 3979	-9,765	31,79	18,29	-9,64
C3/V/02	3978 – 3969	-9,957	31,30	18,17	-9,76
C3/V/03	3968 – 3959	-9,96	31,94	18,46	-9,48
C3/V/04	3958 – 3949	-9,935	31,73	18,41	-9,52
C3/V/05	3948 – 3939	-9,859	-	18,63	-9,31
C3/V/06	3938 – 3929	-9,997	31,88	17,87	-10,05
C3/V/07	3928 – 3919	-10,016	31,65	17,86	-10,06
C3/V/08	3918 – 3909	-9,573	31,71	18,02	-9,90
C3/V/09	3908 – 3899	-9,78	32,03	19,57	-8,40
C3/V/10	3898 – 3889	-9,668	31,57	19,16	-8,79
C3/V/11	3888 – 3879	-9,959	31,50	20,23	-7,75
C3/V/12	3878 – 3869	-9,756	31,94	19,58	-8,39

Tabela D.2. Skład izotopowy węgla kalcytu i frakcji organicznej, azotu we frakcji organicznej oraz zawartości kalcytu i frakcji organicznej w pięciu sekcjach rdzenia G7/02.

Próbka	Wiek [lata kal. BP]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ [V-PDB]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ [V-AIR]	C/N	%CaCO ₃	%OM
Sekcja I							
C6/I/01	12251 - 12241	-6,213	-32,47	1,16	12,28	6,6	15,6
C6/I/02	12240 - 12232	-5,175	-32,31	0,61	12,24	10,7	12,6
C6/I/03	12231 - 12224	-4,915	-32,59	0,58	11,32	0,6	15,6
C6/I/04	12223 - 12214	-5,535	-32,58	0,76	12,09	5,8	16,8
C6/I/05	12213 - 12204	-5,345	-32,53	-0,04	12,26	2,9	14,7
C6/I/06	12203 - 12194	-4,912	-32,45	0,94	11,23	5,2	15,0
C6/I/07	12193 - 12186	-5,660	-32,71	0,82	12,46	1,4	17,0
C6/I/08	12185 - 12178	-5,050	-32,31	0,60	11,63	5,7	13,8
C6/I/09	12177 - 12170	-5,495	-	-	-	6,5	11,7
C6/I/10	12169 - 12162	-5,798	-32,57	0,45	11,68	-	15,2

Tabela D.2. Skład izotopowy węgla kalcytu i frakcji organicznej, azotu we frakcji organicznej oraz zawartości kalcytu i frakcji organicznej w pięciu sekcjach rdzenia G7/02 (c.d.).

Próbka	Wiek [lata kal. BP]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ [V-PDB]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ [V-AIR]	C/N	%CaCO ₃	%OM
Sekcja II							
C6/II/01	11724 - 11711	-5,892	-33,17	-0,01	13,88	14,4	14,3
C6/II/02	11710 - 11696	-6,040	-33,70	0,4	13,15	16,2	14,1
C6/II/03	11695 - 11681	-6,530	-34,06	-0,55	12,76	11,7	14,2
C6/II/04	11680 - 11666	-6,565	-34,20	0,33	12,32	12,0	15,2
C6/II/05	11665 - 11651	-5,952	-33,87	0,21	12,41	14,8	11,8
C6/II/06	11650 - 11636	-5,547	-33,18	0,26	13,10	16,3	12,8
C6/II/07	11635 - 11621	-5,654	-33,07	0,09	12,57	17,2	11,6
C6/II/08	11620 - 11606	-6,096	-33,63	-0,21	13,01	16,3	15,5
C6/II/09	11605 - 11591	-6,768	-34,56	-0,42	13,38	16,5	16,5
C6/II/10	11590 - 11576	-7,336	-34,31	-0,61	13,39	11,4	17,5
C6/II/11	11575 - 11561	-7,826	-34,04	-1,49	13,96	10,7	18,6
C6/II/12	11560 - 11546	-7,158	-33,83	-1,77	14,82	13,3	15,8
C6/II/13	11545 - 11526	-7,58	-34,01	-2,14	15,66	13,7	14,5
Sekcja III							
C5/III/01	9152 - 9137	-6,282	-32,19	-2,09	13,39	16,2	13,4
C5/III/02	9136 - 9122	-7,011	-32,16	-2,34	13,34	18,6	14,0
C5/III/03	9121 - 9107	-5,901	-32,15	-1,70	12,66	15,9	13,1
C5/III/04	9106 - 9092	-6,175	-31,83	-1,57	13,18	14,6	12,9
C5/III/05	9001 - 9077	-6,143	-32,09	-1,89	13,62	11,5	15,1
C5/III/06	9076 - 9062	-6,45	-31,95	-1,37	13,92	19,2	15,2
C5/III/07	9061 - 9047	-6,209	-32,40	-2,00	13,12	17,7	15,2
C5/III/08	9046 - 9032	-5,912	-32,40	-1,79	13,05	-	15,5
C5/III/09	9031 - 9017	-5,769	-31,86	-1,31	12,97	23,6	11,5
C5/III/10	9016 - 9002	-5,96	-32,03	-1,93	13,02	17,9	11,1
C5/III/11	9001 - 8987	-5,537	-	-	-	21,3	13,9
C5/III/12	8986 - 8972	-6,047	-32,2	-1,9	13,55	21,4	14,3
Sekcja IV							
C4/IV/01	6252 - 6237	-0,682	-31,11	-2,74	11,64	29,5	7,4
C4/IV/02	6236 - 6222	-0,192	-31,29	-2,06	10,92	27,6	8,9
C4/IV/03	6221 - 6207	-0,794	-32,16	-2,44	11,13	27,6	8,9
C4/IV/04	6206 - 6192	-0,559	-31,07	-2,13	11,11	32,5	5,6
C4/IV/05	6191 - 6177	-0,631	-31,52	-2,30	11,27	30,6	6,4
C4/IV/06	6176 - 6162	-0,401	-31,11	-2,45	11,61	29,8	6,3
C4/IV/07	6161 - 6147	-0,194	-30,9	-2,43	12,07	30,5	5,9
C4/IV/08	6146 - 6132	0,211	-31,33	-2,42	11,86	29,1	6,2
C4/IV/09	6131 - 6117	-0,278	-31,54	-2,40	11,03	28,3	7,8
C4/IV/10	6116 - 6102	-0,023	-31,65	-2,43	10,69	27,6	5,8

Tabela D.2. Skład izotopowy węgla kalcytu i frakcji organicznej, azotu we frakcji organicznej oraz zawartości kalcytu i frakcji organicznej w pięciu sekcjach rdzenia G7/02 (c.d.).

Próbka	Wiek [lata kal. BP]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{KALCYT}}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{OM}}$ [V-PDB]	$\delta^{15}\text{N}_{\text{OM}}$ [V-AIR]	C/N	%CaCO ₃	%OM
Sekcja V							
C3/V/01	3989 - 3979	-0,172	-31,48	-2,66	10,67	29,8	5,3
C3/V/02	3978 - 3969	-0,258	-31,58	-2,97	10,72	30,4	6,0
C3/V/03	3968 - 3959	-0,181	-31,3	-2,85	11,10	30,5	6,0
C3/V/04	3958 - 3949	-0,098	-31,23	-2,97	10,96	27,9	7,2
C3/V/05	3948 - 3939	0,207	-31,78	-3,08	11,32	27,8	9,3
C3/V/06	3938 - 3929	0,196	-31,66	-3,03	11,48	31,4	8,2
C3/V/07	3928 - 3919	0,004	-31,43	-2,99	11,06	31,2	7,3
C3/V/08	3918 - 3909	0,332	-31,33	-2,97	11,42	31,1	7,5
C3/V/09	3908 - 3899	0,339	-31,18	-2,83	11,37	30,1	8,0
C3/V/10	3898 - 3889	-0,211	-31,80	-3,06	11,21	25,0	8,8
C3/V/11	3888 - 3879	-0,381	-31,74	-3,03	11,10	26,4	7,5
C3/V/12	3878 - 3869	0,062	-31,45	-2,93	10,88	30,1	6,0

Tabela D.3. Zawartości wybranych metali w pięciu sekcjach rdzenia G7/02.

Próbka	Wiek [lata kal. BP]	Fe [%]	Mn [%]	Mg [%]	Ca [%]	K [%]	Na [%]	Al [%]	Al+Na+K [%]	Mn/Fe
Sekcja I										
C6/I/01	12251 - 12241	3,71	19,05	0,24	9,07	0,02	0,01	0,07	0,10	5,13
C6/I/02	12240 - 12232	3,82	15,79	0,26	11,56	0,02	0,01	0,08	0,11	4,13
C6/I/03	12231 - 12224	3,86	17,51	0,21	11,19	0,04	0,02	0,12	0,18	4,54
C6/I/04	12223 - 12214	3,79	19,78	0,16	9,69	0,05	0,02	0,13	0,20	5,22
C6/I/05	12213 - 12204	4,06	16,95	0,21	9,87	0,06	0,02	0,19	0,27	4,17
C6/I/06	12203 - 12194	4,36	15,94	0,24	10,32	0,03	0,03	0,06	0,12	3,66
C6/I/07	12193 - 12186	4,18	18,91	0,22	11,49	0,05	0,02	0,15	0,22	4,52
C6/I/08	12185 - 12178	3,70	16,11	0,22	10,3	0,03	0,01	0,10	0,14	4,35
C6/I/09	12177 - 12170	3,78	17,55	0,17	8,45	0,03	0,02	0,07	0,12	4,64
C6/I/10	12169 - 12162	4,83	19,51	0,18	9,47	0,04	0,02	0,08	0,14	4,04
Sekcja II										
C6/II/01	11724 - 11711	5,49	16,69	0,17	14,46	0,02	0,02	0,04	0,08	3,04
C6/II/02	11710 - 11696	5,83	18,20	0,17	14,16	0,02	0,02	0,02	0,06	3,12
C6/II/03	11695 - 11681	4,51	19,85	0,14	11,5	0,01	0,01	0,01	0,03	4,40
C6/II/04	11680 - 11666	4,63	18,93	0,14	11,8	0,13	0,02	0,48	0,63	4,09
C6/II/05	11665 - 11651	4,66	17,03	0,17	14,91	0,13	0,02	0,44	0,59	3,65
C6/II/06	11650 - 11636	5,59	20,41	0,12	14,76	0,06	0,01	0,20	0,27	3,65
C6/II/07	11635 - 11621	4,01	13,99	0,19	18,87	0,04	0,01	0,13	0,18	3,49
C6/II/08	11620 - 11606	3,84	14,48	0,19	18,67	0,03	0,01	0,09	0,13	3,77
C6/II/09	11605 - 11591	3,76	17,75	0,17	18,19	0,04	0,01	0,13	0,18	4,72
C6/II/10	11590 - 11576	5,17	21,71	0,12	14,13	0,05	0,01	0,15	0,21	4,20
C6/II/11	11575 - 11561	5,21	21,38	0,11	13,73	0,04	0,01	0,12	0,17	4,10
C6/II/12	11560 - 11546	6,38	16,57	0,13	14,96	0,03	0,01	0,11	0,15	2,60
C6/II/13	11545 - 11526	6,58	14,95	0,12	17,07	0,04	0,01	0,14	0,19	2,27

Tabela D.3. Zawartości wybranych metali w pięciu sekcjach rdzenia G7/02 (c.d.).

Próbka	Wiek [lata kal. BP]	Fe [%]	Mn [%]	Mg [%]	Ca [%]	K [%]	Na [%]	Al [%]	Al+Na+K [%]	Mn/Fe
Sekcja III										
C5/III/01	9152 - 9137	6,57	7,29	0,19	23,19	0,01	0,01	0,01	0,03	1,11
C5/III/02	9136 - 9122	6,73	9,53	0,17	21,30	0,01	0,01	0,01	0,03	1,42
C5/III/03	9121 - 9107	7,40	8,17	0,18	22,50	0,01	0,01	0,01	0,03	1,1
C5/III/04	9106 - 9092	8,11	7,36	0,19	23,20	0,01	0,01	0,01	0,03	0,91
C5/III/05	9001 - 9077	8,96	7,80	0,17	21,78	0,01	0,01	0,01	0,03	0,87
C5/III/06	9076 - 9062	9,21	8,73	0,16	21,49	0,01	0,01	0,01	0,03	0,95
C5/III/07	9061 - 9047	7,64	8,62	0,17	21,44	0,01	0,01	0,02	0,04	1,13
C5/III/08	9046 - 9032	7,25	9,04	0,17	21,21	0,01	0,02	0,01	0,04	1,25
C5/III/09	9031 - 9017	6,39	8,10	0,2	24,02	0,01	0,01	0,01	0,03	1,27
C5/III/10	9016 - 9002	7,39	8,40	0,2	23,46	0,01	0,01	0,01	0,03	1,14
C5/III/11	9001 - 8987	7,78	7,82	0,20	24,77	0,01	0,01	0,01	0,03	1,01
C5/III/12	8986 - 8972	8,05	8,95	0,18	21,8	0,01	0,01	0,02	0,04	1,11
Sekcja IV										
C4/IV/01	6252 - 6237	2,18	0,13	0,30	32,59	0,01	0,01	0,02	0,04	0,06
C4/IV/02	6236 - 6222	2,71	0,14	0,31	32,82	0,01	0,01	0,02	0,04	0,05
C4/IV/03	6221 - 6207	3,10	0,17	0,29	32,23	0,01	0,01	0,02	0,04	0,05
C4/IV/04	6206 - 6192	2,90	0,13	0,31	33,73	0,01	0,01	0,02	0,04	0,04
C4/IV/05	6191 - 6177	2,51	0,15	0,31	32,18	0,01	0,01	0,02	0,04	0,06
C4/IV/06	6176 - 6162	2,01	0,15	0,31	33,27	0,02	0,01	0,02	0,05	0,07
C4/IV/07	6161 - 6147	2,19	0,13	0,32	33,17	0,01	0,01	0,02	0,04	0,06
C4/IV/08	6146 - 6132	3,32	0,19	0,31	31,92	0,01	0,01	0,02	0,04	0,06
C4/IV/09	6131 - 6117	2,25	0,2	0,32	32,44	0,01	0,01	0,01	0,03	0,09
C4/IV/10	6116 - 6102	1,90	0,15	0,29	30,8	0,01	0,01	0,01	0,03	0,08
Sekcja V										
C3/V/01	3989 - 3979	1,67	0,11	0,29	33,57	0,02	0,01	0,03	0,06	0,07
C3/V/02	3978 - 3969	1,83	0,15	0,28	33,31	0,01	0,01	0,03	0,05	0,08
C3/V/03	3968 - 3959	1,83	0,16	0,29	34,52	0,02	0,01	0,03	0,06	0,09
C3/V/04	3958 - 3949	2,08	0,15	0,30	34,61	0,02	0,01	0,04	0,07	0,07
C3/V/05	3948 - 3939	1,69	0,12	0,30	33,46	0,01	0,01	0,04	0,06	0,07
C3/V/06	3938 - 3929	1,87	0,18	0,28	33,05	0,01	0,01	0,02	0,04	0,10
C3/V/07	3928 - 3919	2,08	0,12	0,28	31,72	0,01	0,01	0,03	0,05	0,06
C3/V/08	3918 - 3909	1,80	0,12	0,30	34,46	0,01	0,01	0,03	0,05	0,07
C3/V/09	3908 - 3899	2,10	0,14	0,29	33,38	0,01	0,01	0,03	0,05	0,07
C3/V/10	3898 - 3889	2,61	0,16	0,29	33,00	0,01	0,01	0,03	0,05	0,06
C3/V/11	3888 - 3879	1,83	0,18	0,29	32,59	0,02	0,01	0,03	0,06	0,10
C3/V/12	3878 - 3869	1,61	0,14	0,31	35,25	0,01	0,01	0,03	0,05	0,09

Tabela D4. Temperatury wyznaczone ze wzorów 2.2 (T_{KALCYT}), 2.3($T_{OKRZEMKI}$), 5.1($T_{OKRZEMKI}^*$), B.8 (T_c), B.11 (T_{cc}), B.12 (T_{sc}).

Próbka	Wiek [lata kal. BP]	T_{KALCYT} [°C]	$T_{OKRZEMKI}$ [°C]	$T_{OKRZEMKI}^*$ [°C]	ΔT_{cc} [°C]	ΔT_c [°C]	ΔT_{sc} [°C]
Sekcja I							
C6/I/01	12251 - 12241	8,27	-	-	-	-	-
C6/I/02	12240 - 12232	9,63	-	-	-	-	-
C6/I/03	12231 - 12224	0,81	2,5	5,6	-	-	-
C6/I/04	12223 - 12214	7,01	1,5	4,5	-	-	-
C6/I/05	12213 - 12204	0,51	-1,6	1,4	-	-	-
C6/I/06	12203 - 12194	0,88	-1,2	1,9	-	-	-
C6/I/07	12193 - 12186	5,50	-0,1	2,9	-	-	-
C6/I/08	12185 - 12178	7,81	2,1	5,1	-	-	-
C6/I/09	12177 - 12170	-	-	-	-	-	-
C6/I/10	12169 - 12162	-	-	-	-	-	-
Sekcja II							
C6/II/01	11724 - 11711	9,29	3,0	6,0	4,5	-1,0	1,7
C6/II/02	11710 - 11696	8,62	5,4	8,4	3,8	-0,2	4,1
C6/II/03	11695 - 11681	3,15	2,1	5,1	-2,0	0,1	0,8
C6/II/04	11680 - 11666	16,02	6,8	9,8	11,2	0,3	5,5
C6/II/05	11665 - 11651	7,04	2,6	5,7	2,2	-0,2	1,3
C6/II/06	11650 - 11636	10,92	7,0	10,0	6,1	0,1	5,7
C6/II/07	11635 - 11621	3,15	2,3	5,3	-2,0	1,3	1,0
C6/II/08	11620 - 11606	-	-	-	-	-	-
C6/II/09	11605 - 11591	20,78	-	-	15,8	3,1	-
C6/II/10	11590 - 11576	20,75	-	-	15,8	3,9	-
C6/II/11	11575 - 11561	25,62	-	-	20,3	4,2	-
C6/II/12	11560 - 11546	31,78	-	-	25,8	4,1	-
C6/II/13	11545 - 11526	28,56	-	-	23,0	4,1	-
Sekcja III							
C5/III/01	9152 - 9137	24,06	-	-	18,9	6,1	-
C5/III/02	9136 - 9122	25,44	-	-	20,2	5,9	-
C5/III/03	9121 - 9107	24,78	-	-	19,6	5,4	-
C5/III/04	9106 - 9092	27,85	-	-	22,4	6,1	-
C5/III/05	9001 - 9077	33,34	-	-	27,2	5,7	-
C5/III/06	9076 - 9062	26,31	-	-	20,9	5,6	-
C5/III/07	9061 - 9047	26,40	-	-	21,1	6,0	-
C5/III/08	9046 - 9032	30,77	-	-	25,0	6,1	-
C5/III/09	9031 - 9017	25,74	-	-	20,4	6,2	-
C5/III/10	9016 - 9002	23,28	-	-	18,2	6,4	-
C5/III/11	9001 - 8987	25,34	-	-	20,1	6,2	-
C5/III/12	8986 - 8972	23,17	-	-	18,1	6,0	-

Tabela D.4. Temperatury wyznaczone ze wzorów 2.2 (T_{KALCYT}), 2.3(T_{OKRZEMKI}), 5.1(T_{OKRZEMKI}^*), B.8 (T_c), B.11 (T_{cc}), B.12 (T_{sc}) (c.d.).

Próbka	Wiek [lata kal. BP]	T_{KALCYT} [°C]	T_{OKRZEMKI} [°C]	T_{OKRZEMKI}^* [°C]	ΔT_{cc} [°C]	ΔT_c [°C]	ΔT_{sc} [°C]
Sekcja IV							
C4/IV/01	6252 - 6237	23,52	-	-	18,3	3,3	-
C4/IV/02	6236 - 6222	24,00	-	-	18,8	3,7	-
C4/IV/03	6221 - 6207	18,32	-	-	13,5	3,7	-
C4/IV/04	6206 - 6192	26,44	-	-	21,1	4,1	-
C4/IV/05	6191 - 6177	22,18	-	-	17,1	3,0	-
C4/IV/06	6176 - 6162	21,20	-	-	16,2	3,1	-
C4/IV/07	6161 - 6147	23,37	-	-	18,2	4,0	-
C4/IV/08	6146 - 6132	17,76	-	-	13,0	4,5	-
C4/IV/09	6131 - 6117	22,67	-	-	17,6	4,5	-
C4/IV/10	6116 - 6102	21,36	-	-	16,4	4,1	-
Sekcja V							
C3/V/01	3989 - 3979	14,37	8,1	11,2	9,6	3,7	6,8
C3/V/02	3978 - 3969	14,71	8,9	11,9	10,0	3,2	7,6
C3/V/03	3968 - 3959	16,02	8,1	11,2	11,3	3,2	6,8
C3/V/04	3958 - 3949	15,71	8,5	11,5	10,9	3,3	7,2
C3/V/05	3948 - 3939	16,34	-	-	11,6	3,4	-
C3/V/06	3938 - 3929	13,56	7,1	10,1	8,8	3,1	5,8
C3/V/07	3928 - 3919	13,60	7,5	10,6	8,9	3,1	6,2
C3/V/08	3918 - 3909	12,31	7,7	10,8	7,6	4,2	6,4
C3/V/09	3908 - 3899	20,27	10,1	13,2	15,4	3,6	8,9
C3/V/10	3898 - 3889	17,88	10,3	13,3	13,0	3,9	9,0
C3/V/11	3888 - 3879	24,31	12,6	15,6	19,1	3,2	11,3
C3/V/12	3878 - 3869	20,21	10,4	13,4	15,3	3,7	9,1

Tabela D5. Skład izotopowy frakcji węglanowej i kalcytu rdzenia G1/96 oraz zawartość kalcytu w próbce.

Numer próbki	Wiek [lata kal. BP]	Fracja węglanowa		Kalcyt		
		$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	%CaCO ₃
902 - 904	11766 - 11764	-10,277	-6,330	-11,378	-5,094	15,0
906 - 908	11762 - 11760	-10,455	-6,472	-12,247	-5,306	15,4
910 - 912	11758 - 11756	-10,287	-6,890	-11,618	-5,569	16,6
914 - 916	11754 - 11752	-10,556	-6,811	-11,669	-5,461	14,9
918 - 920	11750 - 11748	-10,641	-6,321	-11,543	-5,098	15,5
922 - 924	11746 - 11744	-11,089	-6,344	-11,577	-5,301	13,9
926 - 928	11742 - 11740	-10,033	-7,130	-11,441	-5,430	12,5
934 - 936	11734 - 11732	-9,723	-6,678	-11,868	-5,005	17,1
938 - 940	11730 - 11728	-10,010	-6,835	-11,288	-5,205	14,7
946 - 948	11722 - 11720	-10,209	-6,355	-11,244	-5,210	15,6
950 - 952	11718 - 11716	-9,713	-6,652	-11,178	-5,818	12,6
954 - 956	11714 - 11712	-10,229	-6,393	-11,003	-4,834	20,6
958 - 960	11710 - 11708	-10,332	-6,343	-11,448	-5,564	17,1

Tabela D5. Skład izotopowy frakcji węglanowej i kalcytu rdzenia G1/96 oraz zawartość kalcytu w próbce (c.d.).

Numer próbki	Wiek [lata kal. BP]	Frakcja węglanowa		Kalcyt		
		$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	%CaCO ₃
978 – 980	11690 - 11688	-9,691	-6,632	-11,310	-5,464	13,1
982 – 984	11686 - 11684	-9,583	-7,297	-10,833	-6,078	10,3
986 – 988	11682 - 11680	-10,523	-7,376	-10,743	-5,262	10,7
990 – 992	11678 - 11676	-10,731	-6,965	-11,255	-5,629	12,5
994 – 996	11674 - 11672	-10,417	-6,624	-11,662	-5,308	13,9
998 – 1000	11670 - 11668	-9,948	-7,751	-11,250	-6,335	13,8
1002 – 1004	11666 - 11664	-10,161	-6,091	-11,436	-5,183	16,1
1006 – 1008	11662 - 11660	-10,286	-7,031	-11,671	-5,651	21,9
1010 – 1012	11658 - 11656	-10,159	-7,459	-11,373	-5,835	11,7
1014 – 1016	11654 - 11652	-10,528	-6,398	-11,674	-5,539	18,2
1018 – 1020	11650 - 11648	-10,405	-6,654	-11,481	-5,654	17,7
1022 – 1024	11646 - 11644	-10,159	-6,231	-11,303	-5,398	19,6
1026 – 1028	11642 - 11640	-9,854	-5,848	-11,226	-5,444	20,5
1034 – 1036	11634 - 11632	-10,064	-5,917	-11,283	-5,169	19,4
1038 – 1040	11630 - 11628	-10,245	-5,591	-11,000	-5,391	15,3
1042 – 1044	11626 - 11624	-10,133	-5,773	-10,969	-5,189	20,0
1046 – 1048	11622 - 11620	-9,614	-6,328	-10,921	-5,824	19,2
1050 – 1052	11618 - 11616	-10,172	-5,357	-10,930	-5,185	21,9
1054 – 1056	11614 - 11612	-9,872	-5,830	-11,058	-5,884	21,8
1058 – 1060	11610 - 11608	-9,646	-6,175	-10,823	-5,735	19,8
1062 – 1064	11606 - 11604	-9,836	-6,612	-10,523	-6,049	22,0
1066 – 1068	11602 - 11600	-9,511	-6,516	-10,367	-5,859	17,2
1070 – 1072	11598 - 11596	-8,489	-8,209	-10,888	-6,78	19,8
1074 – 1076	11594 - 11592	-8,653	-7,537	-10,777	-6,698	19,0
1078 – 1080	11590 - 11588	-8,889	-7,290	-9,702	-6,258	12,5
1082 – 1084	11586 - 11584	-8,633	-8,123	-9,941	-6,929	15,2
1090 – 1092	11578 - 11576	-7,822	-7,463	-10,095	-6,267	13,2
1094 – 1096	11574 - 11572	-7,675	-7,736	-9,975	-6,277	16,1
1098 – 1100	11570 - 11568	-8,285	-7,460	-10,060	-6,070	18,6
1102 – 1104	11566 - 11564	-8,678	-7,320	-9,716	-6,112	16,0
1106 – 1108	11562 - 11560	-8,841	-7,663	-9,732	-6,289	14,4
1110 – 1112	11558 - 11556	-8,340	-8,212	-9,849	-7,414	15,5
1114 – 1116	11554 - 11552	-7,987	-7,320	-10,117	-6,340	16,9
1118 – 1120	11550 - 11548	-8,144	-6,332	-9,921	-5,915	18,2
1122 – 1124	11546 - 11544	-8,709	-6,633	-9,872	-6,037	18,1
1126 – 1128	11542 - 11540	-8,414	-6,567	-9,718	-6,271	16,4
1130 – 1132	11538 - 11536	-8,824	-7,254	-9,608	-6,386	17,1
1134 – 1136	11534 - 11532	-8,893	-5,981	-9,757	-5,944	20,8
1142 – 1144	11526 - 11524	-9,505	-5,505	-9,782	-5,619	23,0
1146 – 1148	11522 - 11520	-9,238	-5,787	-9,254	-5,768	22,1
1154 – 1156	11514 - 11512	-8,808	-6,354	-9,627	-5,849	19,9
1158 – 1160	11510 - 11508	-9,432	-5,222	-9,772	-5,577	19,2
1162 – 1164	11506 - 11504	-9,787	-5,058	-9,843	-5,877	18,3
1170 – 1172	11498 - 11496	-8,980	-6,077	-9,756	-6,187	19,6
1178 – 1180	11490 - 11488	-8,787	-6,948	-9,249	-6,297	21,5
1182 – 1184	11486 - 11484	-8,985	-6,399	-9,327	-6,158	23,8

Tabela D5. Skład izotopowy frakcji węglanowej i kalcytu rdzenia G1/96 oraz zawartość kalcytu w próbce (c.d.).

Numer próbki	Wiek [lata kal. BP]	Frakcja węglanowa		Kalcyt		
		$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	%CaCO ₃
1186 – 1188	11482 - 11480	-9,181	-6,896	-9,842	-6,216	24,5
1190 – 1192	11478 - 11476	-9,285	-7,325	-10,007	-6,787	21,4
1194 – 1196	11474 - 11472	-9,598	-6,982	-9,811	-6,620	22,0
1202 - 1204	11466 - 11464	-8,910	-6,363	-9,903	-6,406	25,8
1206 - 1208	11462 - 11460	-9,317	-5,912	-9,875	-6,018	23,7
1210 - 1212	11458 - 11456	-8,459	-6,943	-9,670	-6,723	19,6
1218 - 1220	11450 - 11448	-8,837	-6,304	-9,822	-6,424	23,4
1222 - 1224	11446 - 11444	-9,045	-7,130	-10,011	-6,517	20,6
1226 - 1228	11442 - 11440	-8,992	-6,057	-9,757	-6,059	24,0
1232 - 1234	11436 - 11434	-8,792	-5,757	-9,990	-6,056	23,9
1238 - 1240	11430 - 11428	-9,057	-5,982	-9,069	-6,135	24,0
1242 - 1244	11426 - 11424	-8,770	-6,828	-8,948	-6,690	23,5
1246 - 1248	11422 - 11420	-8,771	-5,762	-9,628	-6,250	23,3
1248 - 1250	11420 - 11418	-8,666	-5,763	-9,769	-6,185	18,9
1250 - 1252	11418 - 11416	-8,769	-6,314	-9,196	-6,112	24,0
1252 - 1254	11416 - 11414	-8,849	-7,089	-9,595	-6,654	-
1254 - 1256	11414 - 11412	-8,410	-7,029	-9,685	-6,512	22,6
1256 - 1258	11412 - 11410	-8,463	-6,966	-9,549	-6,481	20,9
1258 - 1260	11410 - 11408	-8,523	-6,932	-9,213	-6,464	19,7
1260 - 1262	11408 - 11406	-8,715	-5,916	-9,287	-6,146	25,7
1262 - 1264	11406 - 11404	-8,739	-6,251	-9,361	-6,274	20,6
1264 - 1266	11404 - 11402	-8,878	-5,741	-9,925	-6,012	23,6
1266 - 1268	11402 - 11400	-9,168	-6,119	-9,550	-6,286	23,1
1268 - 1270	11400 - 11398	-8,477	-6,391	-9,548	-6,130	18,2
1270 - 1272	11398 - 11396	-9,119	-5,591	-9,871	-5,849	22,2
1272 - 1274	11396 - 11394	-8,475	-5,551	-9,532	-5,781	22,9
1274 - 1276	11394 - 11392	-8,847	-5,508	-9,888	-6,060	25,2
1276 - 1278	11392 - 11390	-8,110	-5,801	-9,380	-5,728	23,8
1278 - 1280	11390 - 11388	-8,664	-5,773	-9,313	-5,981	21,8
1282 - 1284	11386 - 11384	-8,320	-5,555	-9,648	-5,875	20,7
1284 - 1286	11384 - 11382	-8,904	-5,779	-9,213	-6,083	21,6
1286 - 1288	11382 - 11380	-8,110	-5,889	-9,574	-5,931	22,5
1288 - 1290	11380 - 11378	-8,544	-6,097	-9,601	-6,102	21,3
1290 - 1292	11378 - 11376	-8,154	-6,609	-9,672	-6,313	22,4
1292 - 1294	11376 - 11374	-8,444	-6,859	-9,636	-6,533	21,2
1294 - 1296	11374 - 11372	-8,616	-6,622	-9,734	-6,294	22,5
1296 - 1298	11372 - 11370	-8,504	-6,247	-9,732	-6,480	26,9
1298 - 1300	11370 - 11368	-8,015	-6,119	-9,419	-6,163	22,2
1300 - 1302	11368 - 11366	-8,065	-6,265	-9,279	-6,058	24,2
1302 - 1304	11366 - 11364	-8,198	-5,926	-9,543	-5,986	23,1
1304 - 1306	11364 - 11362	-7,946	-6,323	-9,547	-6,237	23,2
1306 - 1308	11362 - 11360	-8,286	-6,156	-9,525	-6,086	23,5
1308 - 1310	11360 - 11358	-8,215	-6,769	-9,702	-6,032	23,6
1310 - 1312	11358 - 11356	-8,676	-6,479	-9,568	-5,986	25,1
1312 - 1314	11356 - 11354	-8,406	-6,448	-9,520	-5,863	23,3

Tabela D6. Skład izotopowy azotu i węgla we frakcji organicznej, zawartość frakcji organicznej, węgla organicznego i azotu w próbce oraz stosunek C/N dla rdzenia G1/96.

Numer próbki	Wiek [lata kal. BP]	$\delta^{15}\text{N}$ [V-AIR]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	Zawartości			C/N
				%OM	%C	%N	
902 - 904	11766 - 11764	1,25	-33,16	12,7	2,7	0,2	11,1
906 - 908	11762 - 11760	0,33	-33,21	11,7	3,0	0,3	10,6
910 - 912	11758 - 11756	-0,22	-32,9	12,0	2,9	0,3	9,3
914 - 916	11754 - 11752	0,31	-33,63	13,4	3,3	0,3	11,1
918 - 920	11750 - 11748	0,81	-33,93	11,0	3,0	0,3	10,8
922 - 924	11746 - 11744	0,61	-33,46	18,4	2,9	0,3	10,6
926 - 928	11742 - 11740	0,49	-33,51	13,0	2,7	0,2	11,4
934 - 936	11734 - 11732	0,45	-33,36	8,4	2,8	0,3	11,0
938 - 940	11730 - 11728	0,02	-34,06	13,8	3,1	0,3	10,5
946 - 948	11722 - 11720	-0,08	-33,37	10,9	2,9	0,3	11,3
950 - 952	11718 - 11716	-1,17	-33,65	13,5	2,9	0,3	11,0
954 - 956	11714 - 11712	-0,87	-32,65	8,4	2,9	0,3	11,1
958 - 960	11710 - 11708	-0,6	-33,04	13,4	2,9	0,3	9,6
978 - 980	11690 - 11688	-0,88	-33,5	12,3	2,7	0,3	10,6
982 - 984	11686 - 11684	-0,37	-34,15	13,4	2,7	0,2	11,0
986 - 988	11682 - 11680	-0,70	-33,77	11,7	2,8	0,3	10,4
990 - 992	11678 - 11676	0,57	-33,92	14,5	3,1	0,3	10,4
994 - 996	11674 - 11672	-0,12	-33,43	13,7	3,1	0,3	10,5
998 - 1000	11670 - 11668	-0,39	-33,90	13,9	3,0	0,3	10,5
1002 - 1004	11666 - 11664	0,47	-33,40	9,0	2,7	0,3	10,5
1006 - 1008	11662 - 11660	-0,14	-33,25	12,0	3,3	0,3	10,2
1010 - 1012	11658 - 11656	-0,13	-32,85	13,8	2,7	0,3	10,1
1014 - 1016	11654 - 11652	-0,51	-32,95	10,3	2,7	0,3	9,6
1018 - 1020	11650 - 11648	0,27	-33,43	9,8	2,6	0,2	10,3
1022 - 1024	11646 - 11644	0,09	-33,57	11,0	3,1	0,3	10,3
1026 - 1028	11642 - 11640	-0,09	-32,97	10,1	2,9	0,3	10,3
1034 - 1036	11634 - 11632	-0,07	-32,43	9,5	2,6	0,2	10,3
1038 - 1040	11630 - 11628	0,19	-32,92	10,4	3,1	0,3	10,2
1042 - 1044	11626 - 11624	0,17	-32,66	9,6	3,3	0,3	10,3
1046 - 1048	11622 - 11620	0,12	-33,59	12,6	3,3	0,3	10,5
1050 - 1052	11618 - 11616	0,43	-33,39	10,9	3,3	0,3	9,7
1054 - 1056	11614 - 11612	0,58	-33,10	11,7	3,2	0,3	9,4
1058 - 1060	11610 - 11608	0,47	-33,35	12,5	3,3	0,3	10,3
1062 - 1064	11606 - 11604	0,83	-33,67	10,1	3,9	0,4	9,9
1066 - 1068	11602 - 11600	0,65	-33,70	11,8	3,8	0,3	10,9
1070 - 1072	11598 - 11596	-0,28	-34,23	11,8	3,2	0,3	10,9
1074 - 1076	11594 - 11592	0,03	-34,38	13,1	3,4	0,3	10,7
1078 - 1080	11590 - 11588	0,69	-33,86	14,7	3,8	0,4	10,6
1082 - 1084	11586 - 11584	0,71	-33,73	17,0	3,6	0,3	11,0
1090 - 1092	11578 - 11576	-0,04	-33,46	15,7	3,7	0,3	10,6
1094 - 1096	11574 - 11572	-0,37	-33,88	12,4	3,3	0,3	11,1
1098 - 1100	11570 - 11568	-0,68	-33,91	15,3	3,6	0,3	10,8
1102 - 1104	11566 - 11564	-0,58	-33,14	13,6	3,3	0,3	10,4
1106 - 1108	11562 - 11560	-0,54	-33,96	16,2	3,5	0,4	10,0

Tabela D6. Skład izotopowy azotu i węgla we frakcji organicznej, zawartość frakcji organicznej, węgla organicznego i azotu w próbce oraz stosunek C/N dla rdzenia G1/96 (c.d.).

Numer próbki	Wiek [lata kal. BP]	$\delta^{15}\text{N}$ [V-AIR]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	Zawartości			C/N
				%OM	%C	%N	
1110 - 1112	11558 - 11556	-1,13	-34,40	15,0	3,8	0,3	11,5
1114 - 1116	11554 - 11552	-1,38	-34,55	14,2	3,6	0,4	10,0
1118 - 1120	11550 - 11548	-1,67	-33,81	13,4	3,2	0,3	10,0
1122 - 1124	11546 - 11544	-0,92	-33,12	15,2	3,5	0,4	9,5
1126 - 1128	11542 - 11540	0,14	-34,18	14,0	3,4	0,4	8,8
1130 - 1132	11538 - 11536	-0,21	-34,41	13,1	3,1	0,3	10,6
1134 - 1136	11534 - 11532	-0,95	-33,74	10,5	3,2	0,4	8,2
1142 - 1144	11526 - 11524	-0,66	-34,41	8,7	3,1	0,3	10,7
1146 - 1148	11522 - 11520	0,55	-34,12	7,5	2,8	0,3	10,1
1154 - 1156	11514 - 11512	-0,95	-34,73	8,2	3,1	0,3	10,2
1158 - 1160	11510 - 11508	-0,77	-34,63	9,2	3,2	0,3	10,0
1162 - 1164	11506 - 11504	-0,52	-34,50	9,4	3,5	0,3	10,1
1170 - 1172	11498 - 11496	-2,14	-34,40	8,9	3,2	0,3	9,7
1178 - 1180	11490 - 11488	-1,26	-34,28	9,8	2,8	0,3	9,3
1182 - 1184	11486 - 11484	-0,71	-34,48	9,0	2,9	0,3	9,1
1186 - 1188	11482 - 11480	-1,00	-34,26	8,0	2,7	0,3	9,3
1190 - 1192	11478 - 11476	-1,90	-33,53	9,2	2,7	0,3	10,3
1194 - 1196	11474 - 11472	-1,49	-34,21	10,6	2,8	0,3	9,8
1202 - 1204	11466 - 11464	-1,76	-34,55	8,6	2,7	0,3	10,0
1206 - 1208	11462 - 11460	-0,39	-34,69	8,9	3,0	0,3	9,5
1210 - 1212	11458 - 11456	-0,59	-33,69	11,9	2,9	0,3	10,5
1218 - 1220	11450 - 11448	0,37	-34,45	8,7	2,6	0,2	10,6
1222 - 1224	11446 - 11444	-0,04	-34,24	11,8	2,5	0,2	11,0
1226 - 1228	11442 - 11440	-1,33	-34,55	8,6	2,4	0,2	9,8
1232 - 1234	11436 - 11434	-0,36	-34,38	10,3	3,2	0,3	9,8
1238 - 1240	11430 - 11428	-1,69	-34,02	7,9	2,8	0,3	9,1
1242 - 1244	11426 - 11424	-0,90	-34,96	9,2	2,5	0,2	11,2
1246 - 1248	11422 - 11420	-1,19	-34,21	9,1	2,7	0,3	10,4
1248 - 1250	11420 - 11418	-0,60	-34,47	12,1	3,0	0,3	9,8
1250 - 1252	11418 - 11416	-1,47	-33,91	7,6	2,7	0,3	10,1
1252 - 1254	11416 - 11414	-1,66	-34,47	-	2,3	0,2	10,7
1254 - 1256	11414 - 11412	-1,29	-34,16	8,5	2,5	0,2	10,6
1256 - 1258	11412 - 11410	-0,84	-33,79	11,5	2,9	0,3	10,3
1258 - 1260	11410 - 11408	-1,93	-34,10	12,1	2,9	0,3	11,3
1260 - 1262	11408 - 11406	-1,71	-34,32	8,4	2,6	0,2	10,7
1262 - 1264	11406 - 11404	-0,07	-34,09	8,0	2,7	0,3	8,2
1264 - 1266	11404 - 11402	-1,28	-34,13	8,3	2,8	0,3	10,0
1266 - 1268	11402 - 11400	-0,65	-33,60	10,4	2,8	0,3	9,5
1268 - 1270	11400 - 11398	-1,03	-32,33	-	2,8	0,4	7,9
1270 - 1272	11398 - 11396	-1,72	-31,97	10,4	3,6	0,3	10,8
1272 - 1274	11396 - 11394	-1,89	-33,91	11,1	2,7	0,3	10,1
1274 - 1276	11394 - 11392	-1,25	-33,56	9,5	3,2	0,3	10,3
1276 - 1278	11392 - 11390	-1,22	-34,24	9,5	3,2	0,3	10,2
1278 - 1280	11390 - 11388	-1,93	-33,50	9,9	2,8	0,3	10,8

Tabela D6. Skład izotopowy azotu i węgla we frakcji organicznej, zawartość frakcji organicznej, węgla organicznego i azotu w próbce oraz stosunek C/N dla rdzenia G1/96 (c.d.).

Numer próbki	Wiek [lata kal. BP]	$\delta^{15}\text{N}$ [V-AIR]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	Zawartości			C/N
				%OM	%C	%N	
1282 - 1284	11386 - 11384	-1,22	-33,80	10,5	2,9	0,3	11,2
1284 - 1286	11384 - 11382	-1,10	-34,09	10,9	2,9	0,3	10,5
1286 - 1288	11382 - 11380	0,34	-33,65	10,7	2,0	0,3	7,0
1288 - 1290	11380 - 11378	-0,56	-33,33	11,5	2,8	0,3	11,1
1290 - 1292	11378 - 11376	-1,31	-34,09	9,3	2,8	0,3	11,0
1292 - 1294	11376 - 11374	-0,41	-34,14	-	1,6	0,2	6,8
1294 - 1296	11374 - 11372	-1,76	-33,89	11,0	2,5	0,3	8,7
1296 - 1298	11372 - 11370	-2,05	-33,37	9,3	2,4	0,2	9,9
1298 - 1300	11370 - 11368	-1,46	-33,15	9,6	2,7	0,2	10,9
1300 - 1302	11368 - 11366	-2,00	-33,85	7,8	2,6	0,3	10,2
1302 - 1304	11366 - 11364	-0,91	-33,54	12,3	2,8	0,3	9,5
1304 - 1306	11364 - 11362	-1,78	-33,65	9,1	2,8	0,3	10,9
1306 - 1308	11362 - 11360	-0,56	-33,70	8,7	2,4	0,3	9,4
1308 - 1310	11360 - 11358	0,30	-33,48	8,1	2,5	0,3	9,5
1310 - 1312	11358 - 11356	-1,35	-33,74	7,5	2,5	0,2	10,2
1312 - 1314	11356 - 11354	-0,47	-33,66	12,8	2,7	0,3	10,3

Tabela D7. Skład izotopowy frakcji organicznej i kalcytu oraz zawartość frakcji organicznej i kalcytu w próbkach rdzenia G7/02.

Numer próbki	Wiek [lata kal. BP]	Frakcja węglanowa		Kalcyt		%OM	%CaCO ₃
		$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]		
C6/B/01	12162 - 12154	-9,562	-7,110	-11,844	-5,824	11,9	14,0
C6/B/02	12114 - 12104	-9,464	-7,121	-11,804	-6,422	13,4	11,0
C6/B/03	12065 - 12055	-9,543	-6,735	-11,489	-5,689	10,1	14,6
C6/B/04	12012 - 12001	-9,851	-6,321	-10,972	-5,793	13,3	11,2
C6/B/05	11964 - 11955	-9,538	-7,527	-12,139	-6,823	14,1	12,2
C6/B/06	11918 - 11909	-9,234	-7,370	-11,190	-6,393	15,9	9,7
C6/B/07	11870 - 11860	-9,116	-7,372	-11,499	-6,307	15,4	8,6
C6/B/08	11819 - 11809	-9,098	-7,780	-11,975	-5,605	16,3	10,5
C6/B/09	11769 - 11760	-9,068	-7,508	-12,622	-6,651	16,6	8,1
C6/B/10	11527 - 11516	-8,259	-8,109	-9,802	-6,539	13,4	18,3
C6/B/11	11475 - 11466	-8,072	-7,630	-9,371	-6,624	13,0	18,3
C6/B/12	11426 - 11416	-7,704	-8,814	-9,800	-7,174	13,9	16,1
C6/B/13	11376 - 11366	-7,797	-8,310	-9,426	-6,910	13,3	17,9
C6/B/14	11326 - 11316	-7,876	-7,778	-9,260	-6,748	13,4	19,1
C6/B/15	11276 - 11266	-7,787	-7,055	-9,612	-6,114	10,8	22,7
C6/B/16	11226 - 11216	-7,835	-6,964	-9,490	-6,139	11,0	20,6
C6/B/17	11176 - 11166	-8,249	-6,451	-9,470	-5,838	12,3	22,7
C6/T/01	11126 - 11116	-7,839	-7,729	-9,173	-6,864	12,8	19,2
C6/T/02	11076 - 11066	-7,603	-7,453	-9,154	-6,206	14,6	20,1
C6/T/03	11026 - 11016	-7,746	-7,270	-9,248	-6,192	14,8	18,8
C6/T/04	10976 - 10966	-7,526	-8,036	-9,535	-6,454	14,1	17,0
C6/T/05	10926 - 10916	-8,103	-5,898	-9,239	-5,378	9,3	22,5

Tabela D7. Skład izotopowy frakcji organicznej i kalcytu oraz zawartość frakcji organicznej i kalcytu w próbkach rdzenia G7/02 (c.d.).

Numer próbki	Wiek [lata kal. BP]	Frakcja węglanowa		Kalcyt		%OM	%CaCO ₃
		$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]		
C6/T/06	10876 - 10866	-7,843	-7,836	-8,913	-6,652	12,2	20,0
C6/T/07	10826 - 10816	-8,394	-6,024	-9,046	-5,348	10,8	19,3
C6/T/08	10776 - 10766	-8,567	-5,519	-9,286	-5,427	10,8	23,0
C6/T/09	10726 - 10716	-8,444	-6,644	-9,386	-5,900	13,3	18,7
C6/T/10	10676 - 10666	-7,840	-7,402	-9,327	-6,140	13,3	21,6
C6/T/11	10626 - 10616	-8,023	-7,410	-9,455	-5,907	13,7	17,9
C6/T/12	10576 - 10566	-7,874	-6,667	-9,368	-6,059	11,0	21,4
C6/T/13	10534 - 10524	-7,979	-7,649	-9,556	-6,546	13,3	18,6
C6/T/14	10484 - 10474	-7,859	-6,989	-9,404	-5,864	12,8	16,6
C6/T/15	10434 - 10424	-8,160	-6,190	-9,526	-5,792	13,6	16,1
C6/T/16	10384 - 10374	-8,321	-7,720	-9,659	-6,609	13,7	17,1
C6/T/17	10334 - 10324	-8,109	-7,428	-9,350	-6,194	14,0	22,2
C6/T/18	10290 - 10280	-7,982	-7,485	-9,556	-6,181	11,8	18,7
C6/T/19	10240 - 10230	-7,823	-7,114	-9,248	-6,115	13,1	17,7
C6/T/20	10190 - 10180	-7,173	-8,098	-9,323	-6,293	13,3	23,7
C6/T/21	10150 - 10140	-7,573	-7,323	-9,476	-6,092	11,8	18,4
C5/B/01	10002 - 9992	-7,749	-6,014	-9,111	-5,674	8,3	23,1
C5/B/02	9952 - 9942	-7,630	-6,972	-9,475	-6,130	12,2	21,7
C5/B/03	9902 - 9892	-7,293	-6,340	-8,855	-5,805	13,4	22,5
C5/B/04	9852 - 9842	-7,560	-6,791	-9,194	-6,089	13,3	22,3
C5/B/05	9802 - 9792	-7,499	-6,698	-9,060	-6,178	14,0	20,0
C5/B/06	9752 - 9742	-7,595	-5,928	-8,969	-5,995	14,1	21,5
C5/B/07	9702 - 9692	-7,408	-7,445	-9,535	-6,663	18,4	16,7
C5/B/08	9648 - 9638	-7,605	-7,171	-9,677	-6,519	16,5	17,7
C5/B/09	9602 - 9592	-7,460	-6,589	-9,023	-6,037	14,3	21,6
C5/B/10	9552 - 9542	-7,750	-6,803	-9,607	-6,266	14,2	21,5
C5/B/11	9502 - 9492	-7,451	-6,545	-8,894	-6,009	12,2	20,4
C5/B/12	9452 - 9442	-7,460	-6,457	-8,479	-5,764	11,8	22,4
C5/B/13	9402 - 9392	-8,026	-6,495	-9,350	-6,440	11,9	22,9
C5/B/14	9352 - 9342	-7,584	-6,528	-8,947	-6,227	11,0	22,8
C5/B/15	9302 - 9292	-6,818	-6,417	-8,754	-6,240	12,5	22,1
C5/B/16	9252 - 9242	-7,594	-6,297	-9,151	-6,057	14,8	19,8
C5/B/17	9202 - 9192	-7,445	-5,988	-8,769	-5,887	10,4	24,9
C5/T/01	8952 - 8942	-7,277	-5,799	-9,165	-5,361	15,3	19,6
C5/T/02	8902 - 8892	-7,332	-5,227	-8,989	-5,074	14,7	20,0
C5/T/03	8852 - 8842	-7,430	-5,919	-8,960	-4,826	17,0	22,9
C5/T/04	8802 - 8792	-7,364	-5,782	-9,117	-4,932	14,8	16,8
C5/T/05	8752 - 8742	-7,188	-5,249	-9,092	-4,927	17,4	16,7
C5/T/06	8702 - 8692	-7,502	-4,420	-9,115	-4,537	16,7	19,8
C5/T/07	8652 - 8642	-7,656	-5,007	-9,052	-5,020	16,1	16,6
C5/T/08	8602 - 8592	-7,646	-5,393	-9,104	-5,077	15,6	19,5
C5/T/09	8552 - 8542	-7,555	-4,322	-9,222	-4,903	17,7	16,7
C5/T/10	8502 - 8492	-7,587	-4,776	-9,235	-4,823	16,5	17,6
C5/T/11	8452 - 8442	-8,081	-4,958	-9,186	-4,671	17,3	16,8
C5/T/12	8402 - 8392	-8,467	-4,014	-9,516	-4,981	17,4	13,6
C5/T/13	8352 - 8342	-8,267	-3,740	-9,448	-4,038	14,4	18,5

Tabela D7. Skład izotopowy frakcji organicznej i kalcytu oraz zawartość frakcji organicznej i kalcytu w próbkach rdzenia G7/02 (c.d.).

Numer próbki	Wiek [lata kal. BP]	Frakcja węglanowa		Kalcyt		%OM	%CaCO ₃
		$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]		
C5/T/14	8302 - 8292	-7,835	-4,018	-9,051	-3,764	20,8	16,4
C5/T/15	8252 - 8242	-8,503	-4,823	-9,482	-4,689	17,0	16,2
C5/T/16	8202 - 8192	-7,682	-4,763	-9,491	-4,754	16,2	19,5
C5/T/17	8152 - 8142	-8,981	-3,409	-9,813	-3,914	14,4	19,8
C5/T/18	8102 - 8092	-8,438	-3,694	-9,602	-3,681	12,8	19,4
C5/T/19	8052 - 8042	-8,432	-3,600	-9,361	-3,730	13,7	21,1
C5/T/20	8002 - 7992	-8,498	-3,158	-9,221	-3,039	13,5	23,2
C5/T/21	7952 - 7942	-8,231	-3,423	-9,136	-3,608	11,8	23,3
C5/T/22	7902 - 7892	-8,423	-2,689	-9,229	-2,947	9,1	20,4
C5/T/23	7852 - 7842	-7,866	-3,387	-8,829	-3,406	13,3	23,7
C5/T/24	7802 - 7792	-8,837	-2,744	-9,140	-2,187	7,4	23,1
C5/T/25	7752 - 7742	-8,441	-2,228	-9,654	-2,904	10,2	26,9
C5/T/26	7702 - 7692	-8,659	-2,094	-9,363	-2,149	8,2	24,9
C5/T/27	7652 - 7642	-8,753	-1,722	-9,162	-1,780	5,4	30,5
C4/B/01	7402 - 7392	-7,180	-2,014	-9,348	-1,917	10,1	30,3
C4/B/02	7352 - 7342	-8,658	-1,546	-8,916	-1,053	10,0	28,3
C4/B/03	7302 - 7292	-8,046	-0,957	-8,662	-0,987	8,6	29,8
C4/B/04	7252 - 7242	-8,901	-1,947	-9,121	-2,028	8,4	31,9
C4/B/05	7202 - 7192	-8,778	-1,597	-9,262	-1,538	5,5	30,1
C4/B/06	7152 - 7142	-8,928	-1,895	-9,561	-2,006	9,3	30,5
C4/B/07	7102 - 7092	-8,475	-2,372	-9,408	-2,682	11,4	28,1
C4/B/08	7052 - 7042	-8,606	-3,455	-9,268	-3,526	13,7	26,2
C4/B/09	7002 - 6992	-7,761	-2,496	-9,387	-2,646	12,5	24,1
C4/B/10	6952 - 6942	-8,110	-2,981	-9,430	-3,263	15,9	22,1
C4/B/11	6902 - 6892	-8,537	-1,370	-9,383	-1,500	10,7	28,4
C4/B/12	6852 - 6842	-8,188	-0,751	-9,293	-0,850	7,0	31,3
C4/B/13	6802 - 6792	-8,751	-2,649	-9,288	-2,893	10,8	26,6
C4/B/14	6752 - 6742	-8,946	-2,296	-9,622	-2,071	8,5	28,9
C4/B/15	6702 - 6692	-8,732	-1,814	-9,425	-2,094	8,3	26,9
C4/B/16	6652 - 6642	-8,138	-1,628	-9,650	-2,076	9,7	29,3
C4/B/17	6602 - 6592	-8,926	-0,991	-9,911	-1,355	9,9	29,9
C4/B/18	6552 - 6542	-8,908	-0,832	-9,331	-0,550	8,2	29,2
C4/B/19	6502 - 6492	-8,719	-0,640	-9,410	-1,035	7,8	28,4
C4/B/20	6452 - 6442	-8,858	-0,325	-9,772	-0,362	7,9	30,3
C4/B/21	6402 - 6392	-8,855	-0,253	-9,547	-0,438	6,6	30,5
C4/B/22	6452 - 6342	-8,910	-0,811	-9,438	-1,010	3,9	31,7
C4/B/23	6302 - 6292	-9,037	-0,636	-9,831	-0,252	7,2	30,3
C4/T/01	6052 - 6042	-8,955	-0,175	-9,564	-0,491	7,2	32,0
C4/T/02	6002 - 5992	-8,842	-0,612	-9,613	-0,815	7,7	30,0
C4/T/03	5952 - 5942	-8,921	-0,736	-9,638	-0,951	9,7	34,2
C4/T/04	5917 - 5907	-9,124	-0,647	-9,654	-0,997	9,9	30,3
C4/T/05	5869 - 5859	-9,165	-0,814	-9,963	-1,326	9,4	30,1
C4/T/06	5819 - 5809	-8,687	-0,074	-9,735	-0,524	7,3	32,5
C4/T/07	5769 - 5759	-9,297	-0,277	-9,791	-0,607	8,9	30,9
C4/T/08	5719 - 5709	-8,880	0,025	-9,594	-0,284	8,7	30,9
C4/T/09	5669 - 5659	-9,151	-1,046	-9,749	-1,214	8,8	29,5

Tabela D7. Skład izotopowy frakcji organicznej i kalcytu oraz zawartość frakcji organicznej i kalcytu w próbkach rdzenia G7/02 (c.d.).

Numer próbki	Wiek [lata kal. BP]	Frakcja węglanowa		Kalcyt		%OM	%CaCO ₃
		$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]	$\delta^{18}\text{O}$ [V-PDB]	$\delta^{13}\text{C}$ [V-PDB]		
C4/T/10	5620 - 5609	-8,668	-1,168	-9,616	-1,383	7,7	31,5
C4/T/11	5570 - 5559	-8,879	-0,734	-9,762	-1,107	6,8	30,7
C4/T/12	5520 - 5509	-9,263	-0,528	-9,595	-0,898	7,7	31,5
C4/T/13	5469 - 5459	-8,964	0,171	-9,627	0,086	8,6	31,3
C4/T/14	5419 - 5409	-8,979	-0,029	-9,518	-0,462	7,5	33,3
C4/T/15	5369 - 5359	-9,336	-0,092	-9,559	-0,301	6,7	32,2
C4/T/16	5319 - 5309	-9,190	-0,105	-9,922	-0,391	8,5	30,7
C4/T/17	5269 - 5259	-9,169	-0,268	-9,882	-0,648	8,0	31,3
C4/T/18	5219 - 5209	-8,665	0,205	-9,785	-0,262	10,1	26,9
C4/T/19	5169 - 5159	-9,021	-0,215	-9,889	-0,567	7,5	31,8
C3/B/01	4969 - 4959	-7,949	0,261	-9,622	0,596	6,2	26,7
C3/B/02	4919 - 4909	-8,911	0,217	-9,705	0,798	5,4	28,4
C3/B/03	4869 - 4859	-8,644	-0,001	-9,567	0,457	8,0	24,6
C3/B/04	4819 - 4809	-8,648	-0,372	-9,824	-0,445	6,9	30,2
C3/B/05	4769 - 4759	-8,154	0,662	-9,539	0,556	6,4	23,9
C3/B/06	4719 - 4709	-8,213	0,667	-9,493	0,291	6,8	31,4
C3/B/07	4669 - 4659	-8,876	-0,134	-9,685	-0,365	7,4	30,8
C3/B/08	4619 - 4609	-8,110	0,246	-9,810	-0,053	7,8	31,4
C3/B/09	4569 - 4559	-8,768	-0,460	-9,806	-0,767	9,3	30,8
C3/B/10	4519 - 4509	-8,646	-0,145	-9,620	-0,329	7,2	32,1
C3/B/11	4469 - 4459	-8,213	0,501	-9,679	0,367	6,9	32,9
C3/B/12	4419 - 4409	-8,900	0,466	-9,808	0,077	8,2	32,3
C3/B/13	4369 - 4359	-8,264	0,644	-9,974	0,316	6,8	33,1
C3/B/14	4319 - 4309	-8,562	0,572	-9,578	0,183	5,6	33,0
C3/B/15	4269 - 4259	-8,749	0,577	-9,861	0,415	8,7	30,6
C3/B/16	4219 - 4209	-8,007	0,603	-9,869	0,246	5,2	32,8
C3/B/17	4169 - 4159	-8,788	0,725	-9,645	0,583	7,5	33,4
C3/B/18	4119 - 4109	-7,339	0,009	-9,630	0,111	7,6	29,4
C3/B/19	4069 - 4059	-9,178	0,265	-9,457	0,195	6,9	31,3
C3/B/20	4029 - 4019	-8,582	0,347	-9,362	0,216	5,6	31,8
C3/T/01	3819 - 3809	-8,387	1,027	-9,622	0,596	6,7	31,8
C3/T/02	3769 - 3759	-8,648	0,895	-9,260	0,724	6,5	31,3
C3/T/03	3719 - 3709	-8,941	0,117	-9,615	-0,187	6,3	33,3
C3/T/04	3669 - 3659	-7,545	0,679	-9,492	0,526	8,7	29,9
C3/T/05	3619 - 3609	-8,729	0,753	-9,385	0,297	6,9	32,3
C3/T/06	3569 - 3559	-9,151	0,586	-9,502	0,165	7,2	31,5
C3/T/07	3519 - 3509	-8,762	0,950	-9,332	0,345	8,8	31,8
C3/T/08	3469 - 3459	-8,031	0,837	-9,485	0,534	6,0	34,6
C3/T/09	3419 - 3409	-8,998	0,928	-9,492	0,615	5,3	34,6
C3/T/10	3369 - 3359	-9,143	0,786	-9,391	0,662	5,9	33,1
C3/T/11	3319 - 3309	-8,653	-0,744	-9,853	-1,340	13,4	28,1
C3/T/12	3269 - 3259	-9,073	0,843	-9,408	0,538	8,0	33,3
C3/T/13	3219 - 3209	-9,026	1,269	-9,566	1,040	7,6	33,0
C3/T/14	3169 - 3159	-9,054	1,139	-9,513	0,957	6,2	34,3