

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

ANNA PAZDUR

**SKŁAD IZOTOPOWY WĘGLA I TLENU
HOŁOCEŃSKICH MARTWIC WAPIENNYCH**

**MATEMATYKA-FIZYKA
GEOCHRONOMETRIA NR 3**

**Z. 54
GLIWICE
1987**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1019

ANNA PAZDUR

**SKŁAD IZOTOPOWY WĘGLA I TLENU
HOLOCENŃSKICH MARTWIC
WAPIENNYCH**

GLIWICE

1987

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. Stefan Alexandrowicz

Prof. dr hab. Andrzej Zastawny

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl
REDAKTOR DZIAŁU — Doc. dr inż. Bogusław Nosowicz
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Stinzing
CZŁONKOWIE KOLEGIUM — Prof. dr hab. inż. Adolf Maciejny
— Prof. dr inż. Stanisław Malzacher
— Prof. dr hab. inż. Bronisław Skinderowicz

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Mgr Aleksandra Kłobuszowska

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

Druk z makiet dostarczonych przez Autora

PL ISSN 0072-470X

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 150+85 Ark. wyd. 6.480 Ark. druk. 5.875 Papier offset. kl. III 70x100, 70 g
Oddano do druku 7.03.87 Podpis. do druku 17.04.87 Druk ukończ. w maju 1987
Zam. 319/87 L-24 Cena zł 130,—

Fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

| | Str. |
|--|------|
| SYMBOLE I OZNACZENIA | 9 |
| 1. WSTĘP | 13 |
| 2. MECHANIZM SEDYMENTACJI WAPIENNYCH MARTWIC ŹRÓDŁOWYCH | 15 |
| 2.1. Uwarunkowania geochemiczne sedymentacji martwic | 15 |
| 2.2. Uwarunkowania biologiczne sedymentacji martwic | 17 |
| 2.3. Klasyfikacja typów martwic | 18 |
| 3. GEOCHEMICZNE ZRÓŻNICOWANIE SKŁADU IZOTOPOWEGO WĘGLA I TLENU W PROCESIE SEDYMENTACJI MARTWIC | 20 |
| 3.1. Problem aktywności początkowej ^{14}C osadów martwicowych .. | 21 |
| 3.2. Model układu zamkniętego | 22 |
| 3.3. Model układu otwartego | 23 |
| 3.4. Badania stanowisk martwic współczesnych | 24 |
| 4. METODYKA BADAŃ I WYNIKI POMIARÓW WIEKU METODĄ ^{14}C HOLOCENSKICH MARTWIC WAPIENNYCH Z POŁUDNIOWEJ POLSKI | 29 |
| 4.1. Selekcja próbek do datowania ze względu na typ osadu | 29 |
| 4.2. Preparatyka próbek i pomiary wieku | 30 |
| 4.3. Wiek pozorny osadów węglanowych | 34 |
| 4.4. Badane stanowiska martwic | 34 |
| - Dolina Racławki | 37 |
| - Rzerzusnia | 37 |
| - Trzebienice | 37 |
| - Sieradowice | 39 |
| - Gliczardów | 40 |
| 4.5. Wyniki pomiarów wieku oraz składu izotopowego węgla i tlenu | 41 |
| 5. WIEK RADIOWĘGLOWY A SKŁAD IZOTOPOWY WĘGLA MARTWIC WAPIENNYCH ... | 43 |
| 5.1. Skład izotopowy węgla w badanych profilach martwic z połud niowej Polski oraz w profilach z południowej Anglii | 44 |
| 5.2. Zależność wieku pozornego martwic od składu izotopowego węgla | 47 |
| 5.3. Profile osadów o stałej wartości wieku pozornego | 50 |
| 5.4. Profile osadów o zmiennej wartości wieku pozornego | 51 |
| 5.5. Podsumowanie i dyskusja | 53 |
| 6. SKŁAD IZOTOPOWY TLENU MARTWIC WAPIENNYCH I PRÓBA REKONSTRUKCJI PALEOTEMPERATUR HOLOCENU | 55 |
| 6.1. Zależność składu izotopowego tlenu wód opadowych od temperatury | 57 |
| 6.2. Różnicowanie geochemiczne składu izotopowego tlenu w procesie sedymentacji osadów węglanowych | 60 |

| | |
|--|----|
| 6.3. Skład izotopowy tlenu a temperatura sedimentacji holocenskich martwic wapiennych | 63 |
| 6.4. Wiekowe zmiany składu izotopowego węgla w badanych profilach | 67 |
| 6.5. Porównanie z wynikami innych metod | 69 |
| 7. PODSUMOWANIE | 75 |
| LITERATURA | 76 |
| STRESZCZENIA | 88 |

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| ОБОЗНАЧЕНИЯ | 9 |
| 1. ВВЕДЕНИЕ | 13 |
| 2. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗВЕСТНЯКОВЫХ ТУФОВ | 15 |
| 2. 1. Геохимические факторы определяющие образование туфов | 15 |
| 2. 2. Биологические факторы определяющие образование туфов | 17 |
| 2. 3. Классификация видов известняковых туфов | 18 |
| 3. ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССАХ ОСАДКОАККОПЛЕНИЯ ИЗВЕСТНЯКОВЫХ ТУФОВ | 20 |
| 3. 1. Начальная активность радиоуглерода отложений известняковых туфов | 21 |
| 3. 2. Модель закрытой системы | 22 |
| 3. 3. Модель открытой системы | 23 |
| 3. 4. Исследования современных известняковых туфов | 24 |
| 4. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ РАДИОУГЛЕРОДНОГО ВОЗРАСТА ГОЛОЦЕНОВЫХ ИЗВЕСТНЯКОВЫХ ТУФОВ ИЗ ЮЖНОЙ ПОЛЬШИ | 29 |
| 4. 1. Отбор образцов для датировки | 29 |
| 4. 2. Подготовка образцов и измерения возраста | 30 |
| 4. 3. Кажущий возраст карбонатных осадков | 34 |
| 4. 4. Исследованные отоянки известняковых туфов | 34 |
| - Долина р. Рацлавки | 35 |
| - Жехуська | 37 |
| - Тжебиенице | 37 |
| - Серадовице | 39 |
| - Гличарув | 40 |
| 4. 5. Результаты измерений возраста и изотопного состава углерода и кислорода | 41 |
| 5. РАДИОУГЛЕРОДНЫЙ ВОЗРАСТ А ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ИЗВЕСТНЯКОВЫХ ТУФОВ | 43 |
| 5. 1. Изотопный состав углерода в исследованных разрезах известняковых туфов из южной Польши и в разрезах из южной Англии | 44 |
| 5. 2. Зависимость кажущего возраста известняковых туфов от изотопного состава углерода | 47 |
| 5. 3. Разрезы с постоянным значением кажущего возраста | 50 |
| 5. 4. Разрезы с непостоянным значением кажущего возраста | 51 |
| 5. 5. Дискуссия и обсуждение результатов | 53 |

| | |
|---|----|
| 6. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА ИЗВЕСТНЯКОВЫХ ТУФОВ И ПОПЫТКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАЛЕОТЕМПЕРАТУР ГОЛОЦЕНА | 55 |
| 6. 1. Зависимость изотопного состава кислорода атмосферных вод от температуры | 57 |
| 6. 2. Геохимическое фракционирование изотопного состава кислорода в ходе осадконакопления карбонатных пород | 60 |
| 6. 3. Изотопный состав кислорода и температура осадконакопления голоценовых известняковых туфов | 63 |
| 6. 4. Вековые изменения изотопного состава углерода в исследованных разрезах | 67 |
| 6. 5. Сравнение с результатами других методов | 69 |
| 7. ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ | 75 |
| ЛИТЕРАТУРА | 78 |
| РЕЗЮМЕ | 90 |

CONTENTS

| | Page |
|--|------|
| LIST OF SYMBOLS | 9 |
| 1. INTRODUCTION | 13 |
| 2. PROCESS OF CALCAREOUS TUFA SEDIMENTATION | 15 |
| 2.1. Geochemical conditions of tufa sedimentation | 15 |
| 2.2. Biological conditions of tufa sedimentation | 17 |
| 2.3. Classification of tufa sediments | 18 |
| 3. FRACTIONATION OF ISOTOPIC COMPOSITION OF CARBON AND OXYGEN IN PROCESS OF TUFA SEDIMENTATION | 20 |
| 3.1. Initial ^{14}C concentration of tufa sediments | 21 |
| 3.2. Closed system model | 22 |
| 3.3. Open system model | 23 |
| 3.4. Studies of recent tufa sediments | 24 |
| 4. LABORATORY METHODS AND RESULTS OF ^{14}C DATING OF HOLOCENE CALCAREOUS TUFA SEDIMENTS FROM SOUTHERN POLAND | 29 |
| 4.1. Selection of tufa samples for dating | 29 |
| 4.2. Pretreatment of samples and ^{14}C age measurements | 30 |
| 4.3. Apparent age of carbonate sediments | 34 |
| 4.4. Investigated sites of tufa sediments | 34 |
| - Raclawka valley | 35 |
| - Rzerzusnia | 37 |
| - Trzebienice | 37 |
| - Sieradowice | 39 |
| - Gliczarów | 40 |
| 4.5. Results of ^{14}C dating and measurements of isotopic composition of carbon and oxygen | 41 |
| 5. RELATION BETWEEN RADIOCARBON AGE AND ISOTOPIC COMPOSITION OF CARBON OF CALCAREOUS TUFA SEDIMENTS | 43 |
| 5.1. Isotopic composition of carbon in investigated tufa profiles from southern Poland and profiles from southern England ... | 44 |
| 5.2. Relation between apparent age and isotopic composition of carbon | 47 |
| 5.3. Profiles with constant value of apparent age | 50 |
| 5.4. Profiles with variable value of apparent age | 51 |
| 5.5. Conclusions and discussion | 53 |

| | |
|--|----|
| 6. OXYGEN ISOTOPIC COMPOSITION OF CALCAREOUS TUFA AND RECONSTRUCTION OF HOLOCENE PALEOTEMPERATURES | 55 |
| 6.1. Dependence of isotopic composition of oxygen in meteoric water upon temperature | 57 |
| 6.2. Fractionation of isotopic composition of oxygen in process of calcareous tufa sedimentation | 60 |
| 6.3. Isotopic composition of oxygen and temperature of sedimentation of Holocene calcareous tufa | 63 |
| 6.4. Secular changes of isotopic composition of carbon in investigated profiles of tufa sediments | 67 |
| 6.5. Comparison with results of other methods | 69 |
| 7. CONCLUSIONS | 75 |
| BIBLIOGRAPHY | 78 |
| SUMMARY | 92 |

SYMBOLE I OZNACZENIA

- a - koncentracja molowa CO₂ rozpuszczonego w roztworze
- a_{OC}, a_{OR}, a_{OT} - wyrazy wolne prostych najmniejszych kwadratów
- a_{1C}, a_{1R}, a_{1T} - współczynniki kątowe prostych najmniejszych kwadratów
- A - aktualna aktywność ¹⁴C próbki osadu, skorygowana ze względu na wartość δ¹³C
- A_{ao} - aktywność ¹⁴C glebowego CO₂ rozpuszczonego w wodzie opadowej
- A_{bo} - początkowa aktywność ¹⁴C jonów HCO₃⁻ w wodzie opadowej infiltrującej glebę (przed wymianą węgla z glebowym CO₂)
- A_{bs} - aktywność ¹⁴C jonów HCO₃⁻ w strefie nasyconej gleby w stanie równowagi izotopowej
- A_{bu} - aktywność ¹⁴C jonów HCO₃⁻ po częściowej wymianie izotopowej węgla z gazowym CO₂ zawartym w glebie
- A_{go} - aktywność ¹⁴C glebowego CO₂
- A₁ - aktywność ¹⁴C glebowego CaCO₃
- A_m - zmierzona aktualna aktywność ¹⁴C węgla w próbce
- A_{ox} - aktywność ¹⁴C współczesnej biosfery, wyznaczona na podstawie wzorca NBS Oxalic Acid
- A_O - aktywność ¹⁴C węgla w próbce osadu w chwili sedymentacji (aktywność początkowa) lub początkowa aktywność ¹⁴C DIC wody gruntowej
- α_C - współczynnik frakcjonowania izotopowego tlenu ¹⁸O zawartego w parze wodnej względem wody w temperaturze T
- α_{CO} - współczynnik frakcjonowania izotopowego tlenu ¹⁸O zawartego w parze wodnej względem wody w temperaturze kondensacji w strefie równikowej
- α_{Ca} - współczynnik frakcjonowania izotopowego tlenu ¹⁸O zawartego w kalcycie względem wody
- b - koncentracja jonów HCO₃⁻ w roztworze
- c - koncentracja jonów Ca²⁺ w roztworze
- (CO₃²⁻) - aktywność jonowa jonów CO₃²⁻
- dδ_C^{18O}/dt - gradient temperaturowy δ¹⁸O w CaCO₃
- dδ_w^{18O}/dt - gradient temperaturowy δ¹⁸O w wodzie
- DIC - całkowity nieorganiczny węgiel rozpuszczony w roztworze (Dissolved Inorganic Carbon)
- δ¹³C(PDB) = [¹³C/¹²C(próbka) - ¹³C/¹²C(PDB)] / (¹³C/¹²C(PDB) - 1) * 10000 ‰
- δ_{ao}¹³C - δ¹³C rozpuszczonego w roztworze glebowego CO₂
- δ_{bo}¹³C - początkowa wartość δ¹³C rozpuszczonych w roztworze jonów HCO₃⁻

δ_{DS}^{13C} - δ^{13C} rozpuszczonych w roztworze jonów HCO_3^- w strefie nasyconej gleby
 δ_{DU}^{13C} - δ^{13C} rozpuszczonych w roztworze jonów HCO_3^- po częściowej wymianie izotopowej węgla z gazowym CO_2 zawartym w glebie
 δ_{GO}^{13C} - δ^{13C} glebowego CO_2
 δ_C^{13C} - wartość δ^{13C} we frakcji węglanowej próbki osadu węglanowego
 $\langle \delta_C^{13C} \rangle$ - średnia wartość δ^{13C} frakcji węglanowej próbek z badanego profilu
 δ_m^{13C} - aktualnie mierzona wartość δ^{13C} w wodzie gruntowej
 δ_o^{13C} - wartość δ^{13C} we współczesnym drewnie
 δ_{org}^{13C} - wartość δ^{13C} w frakcji organicznej próbki osadu
 δ_{13C} - wartość δ^{13C} glebowego $CaCO_3$
 $\Delta \delta^{13C}$ - obserwowane maksymalne zmiany δ^{13C} w profilu
 $\delta D = \delta^{2H}(SMOW) = [2H/1H(\text{próbka}) - 2H/1H(SMOW)] / (2H/1H(SMOW)) \cdot 10000/100$
 $\delta^{18O}(SMOW) = [18O/16O(\text{próbka}) - 18O/16O(SMOW)] / (18O/16O(SMOW)) \cdot 10000/100$
 $\delta^{18O}(PDB) = [18O/16O(\text{próbka}) - 18O/16O(PDB)] / (18O/16O(PDB)) \cdot 10000/100$
 δ_C^{18O} - wartość δ^{18O} w próbce osadu węglanowego względem wzorca PDB
 δ_w^{18O} - wartość δ^{18O} wody względem wzorca SMOW
 δ_{vo}^{18O} - wartość δ^{18O} pary wodnej w strefie równikowej
A - wielkość efektu kinetycznego w procesie frakcjonowania izotopów tlenu podczas sedymentacji martwic wapiennych
 A_{max} - maksymalna wartość A
 A_{min} - minimalna wartość A
 ϵ_a - współczynnik frakcjonowania izotopowego węgla CO_2 zawartego w roztworze względem jonów HCO_3^-
 ϵ_g - współczynnik frakcjonowania izotopowego węgla zawartego w glebowym CO_2 względem jonów HCO_3^-
G1 - oznaczenie próbek za stanowiska martwic w Gliczarowie
Gd - oznaczenie próbek datowanych metodą ^{14}C w Laboratorium ^{14}C w Gliwicach
 (H^+) , (HCO_3^-) - aktywności jonowe odpowiednio H^+ i HCO_3^-
IAP - iloczyn aktywności jonowych jonów Ca^{2+} i CO_3^{2-}
ka - tysiące lat (w konwencjonalnej skali radiowęglowej czasu)
 K_C - stała równowagi w reakcji wytrącania $CaCO_3$
 K_H - stała Henry'ego
 K_1 , K_2 - stałe dysocjacji H_2CO_3
L1, L2, L3 - oznaczenia liczników pomiarowych w Laboratorium ^{14}C w Gliwicach
n - liczba pomiarów
 pCO_2 - ciśnienie parcjalne CO_2 w roztworze
pH - miara koncentracji jonów H^+ w roztworze
pmc - miara aktywności ^{14}C , określająca procentową zawartość izotopu ^{14}C w próbce względem aktywności współczesnej biosfery (percent modern carbon)
ppm - koncentracja jonów w roztworze (part per milion)
 p_v - ciśnienie nasyconej pary wodnej w powietrzu
q - współczynnik rozcieńczenia izotopowego

r - współczynnik korelacji
 R - oznaczenie próbek ze stanowiska w Dolinie Raclawki
 RZ - oznaczenie próbek ze stanowiska Rzerzusnia
 S - oznaczenie próbek ze stanowiska Sieradowice
 S_c - stopień nasycenia
 t - temperatura w skali Celsjusza
 T - (w rozdz. 6) temperatura bezwzględna
 T - konwencjonalny wiek radiowęglowy
 T_0 - temperatura powierzchniowej wody oceanicznej w strefie równikowej
 T_{app} - wiek pozorny
 T_c - konwencjonalny wiek radiowęglowy frakcji węglanowej
 T_{cca} - skorygowany wiek radiowęglowy frakcji węglanowej ($T_{cca} = T_c - \langle T_{app} \rangle$)
 $t_{c g}$ - konwencjonalny wiek radiowęglowy frakcji organicznej
 T_{pr} - przewidywana wartość wieku próbki po uwzględnieniu wyliczonej wartości wieku pozornego
 $\langle T_{app} \rangle$ - średnia wartość wieku pozornego w profilu osadów
 $\langle \Delta T_{app} \rangle$ - średni błąd kwadratowy średniej wartości wieku pozornego
 T_{capp} - wartość wieku pozornego wyliczona z równania prostej C
 ΔT_{capp} - błąd wartości T_{capp}
 ΔT_{app} - maksymalne obserwowane zmiany wartości wieku pozornego w profilu
 Trz - oznaczenie próbek ze stanowiska Trzebienice

1. WSTĘP

Początek badań izotopów stabilnych w ślankowodnych osadach węglanowych przypada na lata pięćdziesiąte naszego stulecia. Rozwój metod spektrometrii masowej, umożliwiające analizę składu izotopów stabilnych węgla ^{13}C i tlenu ^{18}O , następuje więc równolegle z rozwojem metody chronometrii radiowęglowej. Zarówno spektrometria mas, jak i chronometria radiowęglowa dysponują obecnie bardzo dokładnymi technikami pomiarowymi. Pomimo to wiele zjawisk występujących w przyrodzie, do badań których chronometria radiowęglowa i spektrometria mas znalazły zastosowanie, nastroczą problemy natury interpretacyjnej.

Jednym z problemów chronometrii radiowęglowej, do dziś ostatecznie nie rozwiązanych, jest wiarygodność i dokładność datowania ślankowodnych osadów węglanowych, w tym osadów jeziornych, martwic wapiennych, natieków jaskiniowych, a także muszli mięczaków ze środowisk wód śródlądowych i kongrecji wapiennych. Znaczne trudności nastroczą również interpretacja ilościowa zawartości węgla ^{13}C i tlenu ^{18}O w wymienionych osadach. Zawartość ta jest określona przez cały kompleks warunków środowiska sedymentacji związanych bezpośrednio z klimatem (warunki hydrogeologiczne, szata roślinna, temperatura, ilość opadów) i może podlegać późniejszym zmianom wskutek procesów diagenetycznych. Równoczesne badania wieku osadów metodą ^{14}C oraz zawartości węgla ^{13}C i tlenu ^{18}O w osadzie pozwalają odtworzyć warunki sedymentacji w przeszłości tak odległej, jak duży jest zasięg chronometrii radiowęglowej, tzn. do około 50 000 lat wstecz.

W pracy niniejszej podjęto próbę opracowania metodyki datowania jednego z typowych ślankowodnych osadów węglanowych, jakim są źródłowe martwice wapienne z okresu holocenu, to znaczy okresu obejmującego ostatnie 10^4 lat w dziejach Ziemi, oraz określenia dokładności i wiarygodności dat uzyskiwanych metodą radiowęglową.

Warunki naturalne, w jakich wytrącają się martwice wapienne, i przebieg procesu sedymentacji powodują wystąpienie wielu etapów frakcjonowania izotopów stabilnych węgla i tlenu, jak również radiowęglu. Naturalne frakcjonowanie izotopowe węgla ^{14}C prowadzi do trudnej do ilościowego określenia początkowej koncentracji tego izotopu w osadzie, której znajomość jest konieczna w pomiarach wieku metodą ^{14}C . W nielicznych opisanych w literaturze przykładach datowania martwic kopalnych metodą ^{14}C aktywność początkowa izotopu ^{14}C jest zwykle przyjmowana umownie jako 85 pmc (85 procent aktywności węgla współczesnego), co prowadzi niekiedy do uzyskiwania dat radiowęglowych znacznie odbiegających od wartości rzeczywistych.

Pomimo skomplikowanych uwarunkowań procesu sedymentacji martwic i braku możliwości odtworzenia wielkości charakterystycznych dla geochemizmu procesu sedymentacji, w przypadku martwic kopalnych można zauważyć pewne prawidłowości w składzie izotopowym węgla, które pozwalają określić wartość aktywności początkowej izotopu ^{14}C i uzyskać stosunkowo dokładną wartość wieku osadu. Poszukiwanie tych prawidłowości na gruncie statystycznym jest głównym celem obecnej pracy.

Uwarunkowania klimatyczne procesu sedymentacji martwic wapiennych prowadzą do określonego składu izotopowego tlenu w osadzie. Skorelowanie wyników pomiarów składu izotopowego tlenu w poszczególnych próbkach osadu z ich wiekiem może służyć do przybliżonego odtworzenia zmian temperatury sedymentacji martwic.

Badaniami objęto pięć stanowisk martwic z terenu Polski południowej, zawierających osady o wieku od 9500 do około 2000 lat BP. Tego okresu dotyczą zatem rozważania nad składem izotopowym węgla w osadach, jak również nad interpretacją paleoklimatyczną składu izotopowego tlenu.

Praca ta, będąca w zamierzeniu autorki rozprawą habilitacyjną, powstała dzięki życzliwej pomocy wielu osób z różnych ośrodków naukowych w Polsce, którym niniejszym pragnę złożyć serdeczne podziękowania. Dziękuję Doktorowi Joachimowi Szulcowi z Instytutu Nauk Geologicznych UJ w Krakowie za cenne dyskusje zagadnień sedymentacji martwic, pobór próbek ze stanowisk martwic na Wyżynie Krakowskiej, udostępnienie schematycznych rysunków i opisów profili osadów oraz literatury dotyczącej zagadnień geochemii i sedymentologii martwic. Panu Prof. dr Leszkowi Starkłowi z Zakładu Geomorfologii i Hydrologii Gór i Wyżyn IG i PZ PAN w Krakowie dziękuję za wyrozumiałość i pomoc w trakcie opracowywania interpretacji paleoklimatycznej zmian składu izotopowego tlenu oraz udostępnienie literatury dotyczącej zagadnień rekonstrukcji paleoklimatycznych. Dziękuję Doktorowi Zbigniewowi Snieszce z Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu za dostarczenie do badań próbek martwic z Sieradowic. Doktorowi Kazimierzowi Rożańskiemu z Międzyresortowego Instytutu Fizyki i Techniki Jądrowej AGH w Krakowie dziękuję za udostępnienie wyników własnych badań nad temperaturowymi zmianami $\delta^{18}\text{O}$ w opadach na obszarze Wyżyny Krakowskiej. Dziękuję Panu Doc. dr hab. Stanisławowi Hałasowi i jego współpracownikom z Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie za umożliwienie wykonania analiz izotopowych węgla i tlenu, a Doktorowi Romualdowi Awsiukowi z Laboratorium ^{14}C w Gliwicach za współudział w wykonaniu tych analiz. Wszystkim moim koleżankom i kolegom z Laboratorium ^{14}C dziękuję za dyskusje i pomoc w pracy laboratoryjnej. Dziękuję szczególnie serdecznie mojemu mężowi Mieczysławowi za dużą pomoc w pracy laboratoryjnej, cenne dyskusje oraz opiekę nad dziećmi, a moim dzieciom za wyrozumiałość i zgodę na częste długie pobyty poza domem.

Praca niniejsza została wykonana w ramach tematu 16.04 "Fizyczne metody chronologii bezwzględnej" w problemie CPBP 01.06. "Procesy oddziaływania promieniowania z materią".

2. MECHANIZM SEDYMENTACJI WAPIENNYCH MARTWIC ŹRÓDŁOWYCH

Osady o typie źródłowych martwic wapiennych występują głównie na obszarach krasowych. Ich powstawanie jest powodowane wytrącaniem CaCO_3 w postaci kalcytu, rzadziej aragonitu, z wód źródłowych i rzecznych w wyniku zmniejszenia ilości CO_2 rozpuszczonego w wodzie. Ubytek CO_2 rozpuszczonego w wodzie może być spowodowany różnorodnymi procesami fizykochemicznymi, zachodzącymi samoistnie, bądź z udziałem roślin higrofilnych.

2.1. Uwarunkowania geochemiczne sedymentacji martwic

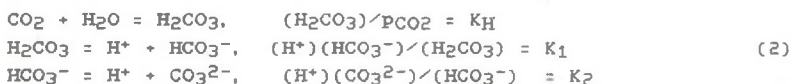
Proces sedymentacji martwicy wapiennej stanowi jedno z ogniw naturalnego cyklu obiegu węgla w przyrodzie (rys. 1). CO_2 zawarty w wodzie gruntowej powodującej krasowienie skał może być pochodzenia atmosferycznego oraz biogenicznego. Proces rozpuszczania glebowego CaCO_3 przez atmosferyczny CO_2 zawarty w wodzie opadowej jest pomijalny ze względu na niską koncentrację CO_2 w atmosferze (ok. 0.030/o), podczas gdy koncentracja biogenicznego CO_2 pochodzącego z utleniania materii organicznej oraz resorpcji roślin i oddychania pedofauny stanowi kilka procent w atmosferze gleby (Dörr, Münnich, 1980; Haas et al, 1983; Thorstenson et al, 1983). Tak więc udział atmosferycznego CO_2 może być znaczący jedynie dla obszarów pustynnych lub półpustynnych, o znikomo małej vegetacji roślin.

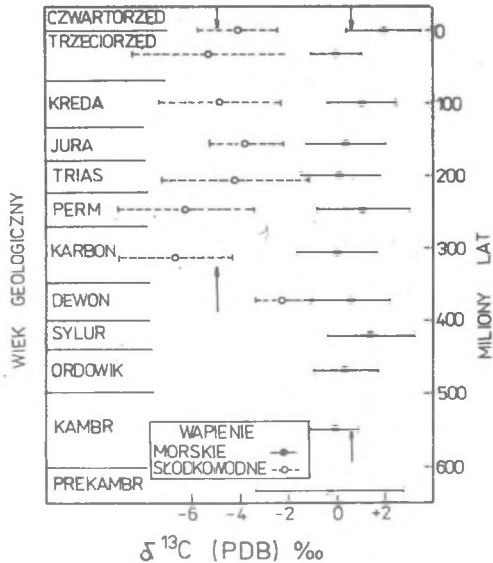
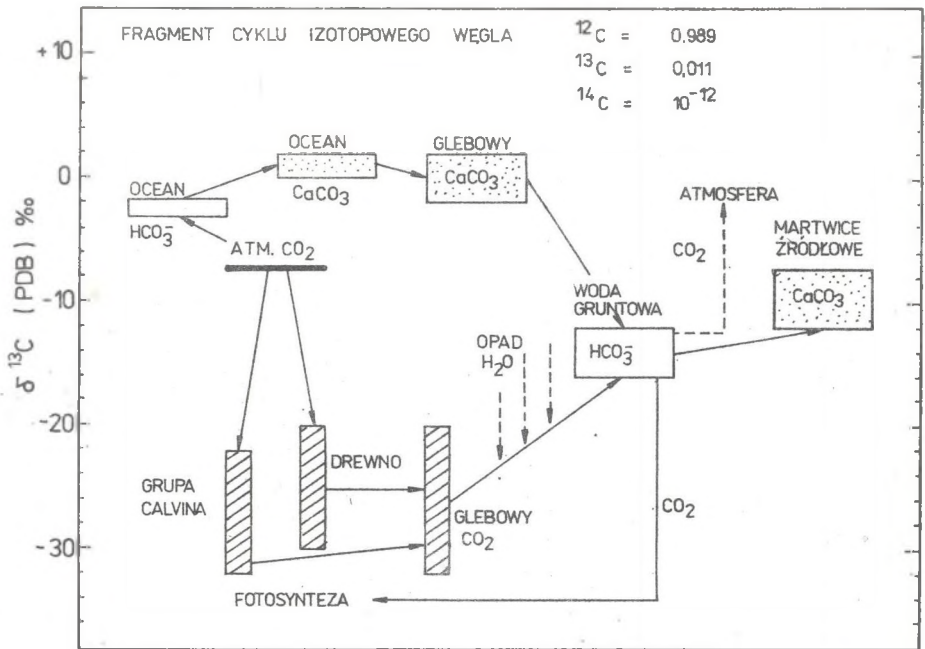
Przyjmując, że reakcja rozpuszczania węglanu zawartego w glebie przez infiltrującą wodę opadową i biogeniczny CO_2



jest głównym źródłem nieorganicznego węgla rozpuszczonego w wodzie (DIC = Dissolved Inorganic Carbon) wypływającej na powierzchnię, zaburzenie stanu równowagi spowodowane dyfuzyjną ucieczką CO_2 w momencie wypływu może prowadzić do wytrącania CaCO_3 .

Całkowity DIC rozpuszczony w wodzie składa się z $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ oraz jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} , zaś warunki równowagi mają postać (Kelts, Hsd, 1978)



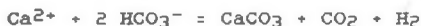


Rys. 1. Cykl izotopowy węgla (a) i skład izotopowy węgla starych węglanów (b) (wg Keith, Weber, 1964)

Fig. 1. Natural isotopic cycle of carbon (a) and isotopic composition of carbon of old carbonate rocks (b) (wg Keith, Weber, 1964)

gdzie wyrażenia w nawiasach (.) oznaczają aktywności jonowe odpowiednich związków, zaś K_1 i K_2 - odpowiednie stałe dysocjacji, K_H - stała Henry'ego, pCO_2 - ciśnienie parcjalne CO_2 w roztworze. Udział poszczególnych jonów w roztworze praktycznie określony jest przez wartość pH roztworu ($pH = -\log(H^+)$). W roztworze o $pH < 6$ dominuje wolny CO_2 i niedysocjowany H_2CO_3 , gdy zaś $6 < pH < 9$ - dominują jony HCO_3^- , a dla $pH > 9$ - jony CO_3^{2-} .

Wody naturalne posiadają najczęściej pH w zakresie od 6 do 9, stąd reakcja



jest najczęstszym procesem wytrącania $CaCO_3$ w przyrodzie. Reakcja ta jest powolna i zachodzi dwustopniowo:



Warunek równowagi termodynamicznej dla wytrącania $CaCO_3$ ma postać

$$(Ca^{2+})(CO_3^{2-}) = K_C$$

gdzie (Ca^{2+}) i (CO_3^{2-}) oznaczają aktywności jonowe odpowiednich jonów w stanie równowagi, zaś K_C jest stałą równowagi zależną od temperatury.

W celu określenia, czy woda naturalna jest roztworem przesyconym, nasyconym, bądź nienasyconym, określa się iloczyn aktywności jonowej (Kelts, Hst, 1978)

$$(IAP) = (Ca^{2+})(CO_3^{2-})$$

Warunek nasycenia bądź przesylenia jest spełniony, gdy

$$IAP > K_C$$

Zaburzenie stanu równowagi roztworu wskutek zmiany ciśnienia równowagowego CO_2 w roztworze, w naturalnych warunkach występujących w przyrodzie, może być spowodowane kilkoma czynnikami:

- 1) różnicą ciśnień parcjalnych CO_2 w roztworze i w powietrzu w momencie wypływu wody na powierzchnię (ciśnienie równowagowe CO_2 w roztworze wynosi od 10^{-3} do 10^{-4} atm (w wodach gruntowych) i może niekiedy być większe niż ciśnienie parcjalne atmosferycznego CO_2 , wynoszące ok. $3 \cdot 10^{-4}$ atm),
- 2) turbulencją przepływu wody,
- 3) zmianą temperatury wody.

2.2. Uwarunkowania biologiczne sedymentacji martwic

Niektóre naturalne osady węglanowe występujące w przyrodzie są wytrącane na drodze chemicznej w wyżej opisany sposób (większość nacieków jaskiniowych, martwice zwane sintrem wapiennym), większość jednak procesów sedymentacji osadów węglanowych przebiega przy istotnym udziale roślin higrofilnych, głównie glonów, mchów i porostów, grzybów oraz bakterii. Wymienione organizmy żywe pobierają CO_2 z wody na drodze fotosyntezy, chemosyntezy bądź heterotroficznego wiązania CO_2 (bakterie). Biogeniczny ubytek zawartego w wodzie CO_2 ma istotne znaczenie w procesach sedymentacji osadów jeziornych, jak też większości typów martwic.

Badania współcześnie tworzących się martwic źródłowych, wykonane przez Szulca (1984), wskazują na istotną zależność przebiegu procesu sedymentacji martwic od pH, temperatury oraz typu roślinności, co w konsekwencji prowadzi do wykształcenia różnych typów martwic wapiennych. Zwykle wzdłuż strumienia przepływu wzrasta temperatura wody oraz wartość pH. Zmiany pH są powodowane zarówno zmianami temperatury wody, jak również turbulencjami przepływu (energii wody). Według Szulca (1984) w poszczególnych strefach strumienia przepływu tworzą się następujące typy martwic:

A. Strefa źródłowa (do kilku metrów od miejsca wypływu).

Strefę tę cechują niskie wartości pH i temperatury. Brak jest sedymentacji węglanowej lub występuje wytrącanie abiogeniczne (na drodze chemicznej) martwicy zwanej sintrem wapiennym.

B. Strefa przyźródłowa (10 - 70 m od miejsca wypływu).

Strefa ta posiada wyższe wartości pH (6.7 - 7.0), wyższą temperaturę wody, i zachodzi w niej sedymentacja trawertynow mchowych przy udziale glonów i bakterii.

C. Strefa środkowa.

a) W części górnej strefy obserwuje się wartości $pH > 7$ i dalszy wzrost temperatury. Następuje w niej stopniowy zanik mszaków i wzrost udziału glonów oraz związana z tym sedymentacja stromatolitów i onkoidów.

b) W części dolnej można zauważyć nieznaczny wzrost temperatury oraz $pH > 8$. W strefie tej dominują glony i występuje sedymentacja stromatolitów, onkoidów i mułów peloidowych.

D. Strefa dolna.

Obserwuje się w niej brak zmian pH i temperatury oraz brak sedymentacji martwic pomimo obecności glonów.

2.3. Klasyfikacja typów martwicy wapiennej

Szczegółowe badania geochemiczne, biologiczne i sedymentologiczne uwarunkowań procesu sedymentacji martwic wapiennych, prowadzone przez Szulca (1984, 1986), pozwoliły na zdefiniowanie pojęcia martwicy wapiennej. Definicja ta, według cytowanej pracy brzmi następująco:

"Określenie to (martwice wapienne - przyp. autorki) odnoszę do lądowych autigenicznych osadów wapiennych powstałych z wytrącania $CaCO_3$ w formie kalcytu (lub aragonitu) z powierzchniowych wód mobilnych, to znaczy z wszelkiego rodzaju wypływów (źródeł) i cieków, na drodze chemicznej oraz w wyniku różnorodnego udziału roślin wodnych. Poza tym terminem pozostają osady jeziorne, osady jaskiniowe, węglany eolicznego pochodzenia a także węglany pedogeniczne (caliche, konkretje wapienne)" (Szulc, 1984, s. 18).

Ze względu na genezę osadu, autor cytowanej definicji wyróżnia martwice abiogeniczne i biogeniczne. Do martwic abiogenicznych zaliczany jest **sinter wapienny** - jest to martwica wytrącana na skutek zaburzenia stanu równowagi roztworu, spowodowanego wyłącznie dyfuzyjną ucieczką CO_2 z roztworu. Ten typ osadu wytrąca się z wody krasowej, zawierającej

CO₂ w warunkach silnie podwyższonego ciśnienia (z roztworu przesyconego). Osad sintru wapiennego składa się z wyraźnie oddzielonych warstw. Laminowana struktura sintru wykazuje niekiedy charakterystyczne zabarwienie, związane z rozkładem substancji organicznej.

Do martwic biogenicznych, wytrąconych przy istotnym współdziałaniu roślin wodnych, autor zalicza:

- **trawertyny mchowe**; porowate martwice wytrącające się przy współdziałaniu mszaków, w warunkach silnej turbulencji wody (na przykład w wodospadach),
- **stromatolity**; martwice laminowane i porowate, powstałe głównie przy współdziałaniu sinic i zielenic (glony typu *Cyanophyta* i *Chlorophyta*),
- **tuły wapienne**; porowate i nielaminowane stromatolity wytrącone przy współdziałaniu glonów *Cladophora* i *Vaucheria*,
- **onkoidy**; martwice wytrącone z udziałem sinic i zielenic, laminowane, tworzące formy o kształcie sferoidalnym (najczęściej elipsoidalnym),
- **muły wapienne**; złożone z utworów drobnoziarnistych (peloidalnych), wytrącone przy udziale okrzemek oraz glonów jednokomórkowych (*Chroococcales*).

Trawertyny mchowe oraz stromatolity i niektóre onkoidy wytrącają się z wód o przepływie silnie turbulentnym (wody o wysokiej i średniej energii), podczas gdy muły peloidalne oraz część onkoidów powstaje z wód o niskiej energii (rozlewiska, małe zbiorniki zastoiskowe, miaki, itp.). Niekiedy w martwicach wapiennych pozostają rozłożone szczątki roślin, które w okresie wykształcania się osadu rosły na danym terenie, bądź brały udział w procesie sedymentacji. Zawarta w osadzie substancja organiczna jest zwykle równowiekowa z wytrąconym osadem, i wyznaczenie jej wieku metodą ¹⁴C określa moment sedymentacji martwicy. Substancja organiczna może być rozproszona w warstwie osadu bądź tworzyć wyraźne, samodzielnie wykształcone warstwy. W osadach martwic wytrąconych z wód o niskiej energii substancja organiczna tworzy poziomy humusowe, o dużej zawartości węgla organicznego. Martwice powstałe z wód o przepływie turbulentnym są praktycznie pozbawione substancji organicznej.

3. GEOCHEMICZNE ZRÓŻNICOWANIE SKŁADU IZOTOPOWEGO WĘGLA W PROCESIE SEDYMENTACJI MĄRTWIC

Z punktu widzenia datowania metodą ^{14}C osady węglanowe, zarówno morskie jak i słodkowodne, stwarzają problem podobny do tego, z którym spotykamy się przy określanii wieku wód gruntowych. Wiek mąrtwicy powinniśmy określać moment tworzenia osadu. Ze względu na stosunkowo dużą szybkość sedymentacji mąrtwic (od ułamka milimetra do kilku mm/rok), datowanie warstwy o miąższości kilku centymetrów nie powinno być obciążone większym błędem aniżeli błąd laboratoryjny pomiaru wieku w metodzie ^{14}C . Istotnym źródłem niepewności przy wyznaczaniu wieku osadu jest nieznaną wartość początkowej aktywności izotopu ^{14}C w chwili sedymentacji osadu.

Ze względu na przebieg cyklu procesów geochemicznych prowadzących do sedymentacji osadów węglanowych, jak również frakcjonowanie izotopowe węgla w trakcie tych procesów, początkowa aktywność ^{14}C w osadzie różni się istotnie od aktywności ^{14}C żyjącej biosfery. Oznacza to, że w podawanym wzorze na obliczanie konwencjonalnego wieku radiowęglowego

$$T = 8033 \ln(A_{0x}/A)$$

(gdzie A oznacza aktualnie zmierzoną aktywność ^{14}C badanej próbki, zaś A_{0x} - aktywność ^{14}C współczesnej biosfery) A_{0x} różni się istotnie od aktywności ^{14}C węgla w chwili sedymentacji osadu. Koncentracja izotopu ^{14}C w kwasnych węglanach wód powierzchniowych zmienia się w granicach od 50 ‰ do 100 ‰ koncentracji ^{14}C w biosferze. Najczęściej spotykane wartości wynoszą około 85 ‰ (Münnich, Vogel, 1959; Vogel, 1959; Ingerson, Pearson, 1964; Pearson, Hare, 1970; Geyh, 1970a; Willkomm, Erlenkaiser, 1973; Wigley, 1976). Wartość ta stosunkowo poprawnie określa aktywność początkową ^{14}C osadów wytrącających się w warunkach bliskich stanowi równowagi izotopowej między roztworem a osadem, co ma miejsce na przykład przy powstawaniu nacieków jaskiniowych (Labeyrie et al, 1967; Delibrias et al, 1969; 1974)

W przypadku innych słodkowodnych osadów węglanowych, które wytrącają się w warunkach zaburzonej równowagi izotopowej, aktywność początkowa ^{14}C może różnić się istotnie od podanej wyżej umownej wartości 85 ‰, i często jest trudna do określenia. Fakt ten został stwierdzony przez wielu autorów, między innymi przy datowaniu muszli ślimaków słodkowodnych (Rubin, Taylor, 1963; Keith, Anderson, 1963; Otlet, 1977; Goslar, Pazdur, 1985a,b; Goslar et al, 1986; Vita-Finzi, 1983), konkrecji wapiennych w glebach (Bowler, Polach, 1971; Netterberg, 1969; 1978; Williams, Polach, 1969; Hendy et al, 1972), osadów jeziornych (Parry et al, 1970; Geyh et

al, 1971; Stuilver, 1975; Benson, 1978; Olsson et al, 1983; Turner et al, 1983; Page et al, 1984; Dreimanis, 1977, Pazdur, Pazdur, 1980; Pazdur et al, 1987) oraz martwic wapiennych (Münnich, Vogel, 1959, Srdoc et al, 1980; 1982; 1983; Thorpe et al, 1981; Preece et al, 1986; Pazdur, Pazdur, 1986a).

3.1. Problem aktywności początkowej ^{14}C osadów martwicowych

Reakcję rozpuszczania glebowego CaCO_3 przez biogeniczny CO_2 można zapisać stechiometrycznie w postaci



gdzie a i b oznaczają odpowiednio koncentracje molowe rozpuszczonego w wodzie CO_2 i jonów HCO_3^- .

Z powyższego równania wynika, że nieaktywny CaCO_3 jest rozpuszczany przez równą molowo ilość CO_2 o aktywności ^{14}C równej aktywności współczesnej biosfery. Zatem aktywność początkowa izotopu ^{14}C w DIC powinna wynosić $A_0 = 50$ pmc (percent modern carbon). Przyjęcie takiej wartości A_0 prowadzi w większości przypadków, zarówno przy datowaniu wód gruntowych, jak i osadów węglanowych, do znacznych błędów, co daje się w szczególności zaobserwować, gdy można niezależnie wyznaczyć wiek substancji organicznej deponowanej równocześnie z osadem węglanowym (por. rozdz. 4.3).

W praktyce datowania wód gruntowych metodą ^{14}C zamiast wartości A_0 wprowadza się pojęcie tzw. współczynnika rozcieńczenia q (dilution factor; Ingerson, Pearson, 1964; Mook, 1976; 1980), określonego jako

$$q = A_0/A_{0x} \quad (4)$$

gdzie A_0 - początkowa aktywność ^{14}C całkowitego DIC, A_{0x} - aktywność ^{14}C współczesnej biosfery ($A_{0x} = 100$ pmc).

Wzór (4) można przetransponować do postaci opisującej udział w całkowitym DIC aktywności poszczególnych źródeł węgla w wodzie

$$(a + b)A_0 = 0.5bA_1 + (0.5b + a)A_{0x} \quad (5)$$

gdzie A_1 - aktywność ^{14}C rozpuszczonego glebowego CaCO_3 . Zwykle $A_1 = 0$ dla skał podłoża w obszarach Krasowych, chociaż nie zawsze można to założenie przyjmując z powodu występowania procesów cementacji skał, w wyniku czego wprowadzany jest węgiel aktywny (Evans et al, 1984). Wartość q w tym przypadku określona jest przez koncentracje molowe CO_2 i HCO_3^-

$$q = A_0/A_{0x} = (a + 0.5b)/(a + b). \quad (6)$$

Konwencjonalny wiek radiowęglowy próbki dany jest w tym przypadku wzorem

$$T = -8033 \ln(A/A_0) = -8033 [\ln(A/A_{0x}) - \ln[(a+0.5b)/(a+b)]] \quad (7)$$

gdzie A - zmierzona aktywność ^{14}C badanej próbki (wyrażona w pmc). Zatem

$$T = -8033 \ln[A/(qA_{0x})]. \quad (8)$$

3.2. Model układu zamkniętego

Aktywność początkowa ^{14}C całkowitego DIC w wodzie gruntowej, z której wytrąca się osad martwicy wapiennej, można określić za pomocą modeli wymiany izotopowej węgla ^{13}C w reakcji (3). Spotykane w literaturze modele (Pearson, 1965; Vogel, 1970; Mook, 1980; Eichinger, 1983; Talma et al, 1984) zostały opracowane na potrzeby datowania wód gruntowych i nie uwzględniają skomplikowanych zjawisk frakcjonowania izotopowego węgla, zachodzących podczas sedymentacji martwic wapiennych, która odbywa się w złożonym układzie woda - atmosfera - rośliny - osad. I na grupa modeli geochemicznych służy do opisu cyrkulacji wód podziemnych i badania warunków hydrogeologicznych na pewnym obszarze (Grabczak et al, 1982; Pearson et al, 1983; Muller, Mayo, 1983; Staniaszek, Hałas, 1986).

Jednym z najwcześniejszych modeli pozwalających określić aktywność początkową A_0 wody gruntowej jest model układu zamkniętego, opracowany przez Pearsona (1965). Model ten opiera się w zasadzie na dwóch podstawowych założeniach:

- infiltrująca woda opadowa osiąga stan równowagi z biogenicznym CO_2 zawartym w glebie jeszcze przed rozpoczęciem procesu rozpuszczania glebowego CaCO_3 pochodzącego ze skał podłoża, a w procesie rozpuszczania węglanów nie zachodzi kontakt z biogenicznym CO_2 ,

- całkowita ilość DIC w wodzie, a stąd aktywność ^{14}C , jest określona przez odpowiednie wartości $\delta^{13}\text{C}$.

Przy powyższych założeniach równanie (3) można przekształcić do postaci zawierającej wartości $\delta^{13}\text{C}$ poszczególnych składników węgla w roztworze

$$(a + b)\delta^{13}\text{C} = 0.5\delta_1^{13}\text{C} + (0.5b + a)\delta_0^{13}\text{C} \quad (9)$$

gdzie wartości $\delta_1^{13}\text{C}$, $\delta_0^{13}\text{C}$ i $\delta^{13}\text{C}$ odnoszą się odpowiednio do nieaktywnego CaCO_3 , biogenicznego CO_2 oraz całkowitego DIC zawartego w wodzie. Współczynnik q wyznaczony z równania (9) jest równy

$$q = (a+0.5b)/(a+b) = (\delta^{13}\text{C} - \delta_1^{13}\text{C})/(\delta_0^{13}\text{C} - \delta_1^{13}\text{C}) \quad (10)$$

Wartość $\delta_1^{13}\text{C}$ dla starych skał podłoża zawiera się zwykle w przedziale od 0 do 20‰ (Keith, Weber, 1964; Hałas et al, 1973; 1979; Usdowski et al, 1979; zob. rys. 1a, por. też rozdz. 6.5). Wartość $\delta_0^{13}\text{C}$ dla biogenicznego CO_2 zależy od rodzaju roślinności na danym obszarze, i wykazuje znaczny rozrzut w zależności od przynależności roślin do poszczególnych grup o różnym przebiegu procesu fotosyntezy. Szczegółowe badania izotopowe doprowadziły do wyróżnienia czterech grup, charakteryzujących się różnymi wartościami $\delta^{13}\text{C}$, a mianowicie: grupy Calvina, dla której $\delta_0^{13}\text{C} = -27 \pm 5\text{‰}$, grupy Hatcha-Slacka o wartości $\delta_0^{13}\text{C} = -13 \pm 4\text{‰}$, grupy z cyklem CAM (Crassulacean Acid Metabolism), dla której $\delta_0^{13}\text{C}$ wynosi około -17‰ , oraz grupy o cyklu fotosyntezy typu drewna i wartości $\delta_0^{13}\text{C} = -25 \pm 5\text{‰}$ (Lerman, 1972; Troughton, 1972).

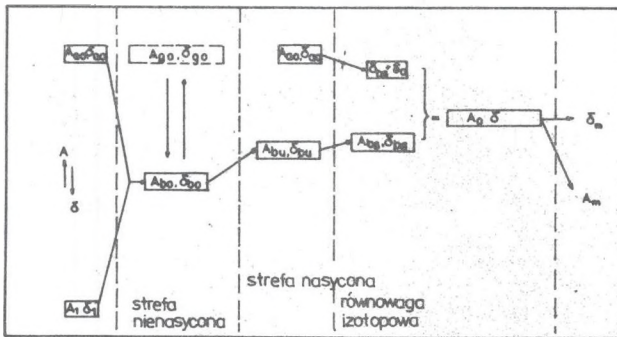
Zakładając $\delta_{13C} = 0$ oraz przyjmując, że dla strefy klimatu umiarkowanego $\delta_{O^{13}C} = -25\text{‰}$, wartość A_0 określona równaniem z modelu Pearsona wynosi

$$A_0 = \delta_{O^{13}C} / (-25) \cdot 100 \text{ pmc.} \quad (11)$$

Z powodu pominięcia między innymi stałego kontaktu biogenicznego CO_2 z wodą gruntową rozpuszczającą skały podłoża oraz związanych z tym procesów frakcjonowania izotopowego, model Pearsona prowadzi do znacznie zaniżonych wartości A_0 , co w szczególności podkreślają Mook (1976) przy omawianiu datowania wód gruntowych, oraz Thorpe et al (1981) przy analizie wyników datowania martwic wapiennych (por. też rozdz. 6.5).

3.3. Model układu otwartego

Model układu otwartego, opisany przez Mooka (1976, 1980) wyjaśnia występowanie wartości A_0 w przedziale od 50 do 100 pmc poprzez wymianę izotopową węgla w reakcji (3), uwzględniającą wymianę izotopową pomiędzy gazowym biogenicznym CO_2 a jonami HCO_3^- oraz rozpuszczonym w wodzie CO_2 i jonami HCO_3^- przy stałym dopływie biogenicznego CO_2 do roztworu w nienasyconej strefie gleby. W modelu Mooka (por. rys. 2) glebowy $CaCO_3$ (o



Rys. 2. Model układu otwartego (Mook, 1980)

Fig. 2. Open system model (Mook, 1980)

parametrach A_1 , δ_{13C}) reaguje z rozpuszczonym CO_2 w infiltrującej wodzie opadowej (o parametrach A_{A0} , δ_{A0}^{13C}), co prowadzi do określonej aktywności ^{14}C rozpuszczonych w wodzie jonów HCO_3^- (równiej A_{B0}) oraz określonej wartości δ_{B0}^{13C} jonów HCO_3^- . W nienasyconej warstwie gleby następuje zmiana aktywności ^{14}C i wartości δ^{13C} jonów HCO_3^- wskutek reakcji z gazowym CO_2 (o parametrach A_{G0} , δ_{G0}^{13C}). Wartości aktywności ^{14}C i δ^{13C} jonów HCO_3^- wynoszą wówczas odpowiednio A_{B1} i δ_{B1}^{13C} . W strefie nasyconej gleby ustala się stan równowagi izotopowej, co prowa-

dzi do określonej wartości $\delta^{13}\text{C}$ dla rozpuszczonego w wodzie CO_2 ($\delta_{\text{DS}}^{13}\text{C} + \epsilon_a$, gdzie ϵ_a oznacza współczynnik frakcjonowania izotopowego rozpuszczonego w wodzie CO_2 względem jonów HCO_3^-) oraz do określonych wartości parametrów A_{DS} i $\delta_{\text{DS}}^{13}\text{C}$ jonów HCO_3^- .

Wartości $\delta_{\text{DS}}^{13}\text{C} + \epsilon_a$ oraz A_{DS} i $\delta_{\text{DS}}^{13}\text{C}$ określają całkowitą aktywność ^{14}C oraz wartość $\delta_{\text{m}}^{13}\text{C}$ DIC w wodzie. Aktywność ta wedlug modelu Mooka wynosi

$$A_0 = \frac{\{(a+0.5b)A_{\text{G}_0} + 0.5(A_{\text{G}_0} - A_1)[(a+b+c)\delta_{\text{m}}^{13}\text{C} - (a+0.5b)\delta_{\text{G}_0}^{13}\text{C} - 0.5b\delta_1^{13}\text{C}\} / \{0.5(\delta_{\text{G}_0}^{13}\text{C} - \delta_1^{13}\text{C}) - \epsilon\}}{(a+b+c)} \quad (12)$$

gdzie ϵ_{G} - współczynnik frakcjonowania izotopowego węgla ^{13}C zawartego w gazowym CO_2 względem HCO_3^- (jego wartość w temperaturze 100°C wynosi -9.6‰ ; Mook et al, 1974; Szaran, 1983).

Wyliczone przez Mooka (1976) z powyższego modelu wartości A_0 początkowej aktywności ^{14}C serii próbek wód gruntowych zawierają się w granicach od 61 pmc do 76 pmc przy wartości średniej $\langle A_0 \rangle = 67.4$ pmc (przy założonej wartości $\delta_{\text{aO}}^{13}\text{C} = \delta_{\text{O}}^{13}\text{C} = -24.5\text{‰}$ oraz $\delta_1^{13}\text{C} = \delta_{\text{O}}^{13}\text{C} = +1.5\text{‰}$ i zmierzonych wartościach $\delta_{\text{m}}^{13}\text{C}$, $\delta_{\text{DS}}^{13}\text{C}$). Wartość wyrażenia $(a+0.5b)/(a+b)$ można wyznaczyć z pomiaru pH wody oraz z wartości stałych dysocjacji K_1 i K_2 .

3.4. Badania martwic współczesnych

Współcześnie tworzące się źródłowe martwice wapienne były przedmiotem licznych badań izotopowych, głównie pod względem geochemii procesów związanych z tworzeniem tych osadów. Badania te dotyczyły jednak głównie martwic powstałych w źródłach gorących oraz mineralnych (Gonfiantini et al, 1968; Savelli, Wedepohl, 1969; Friedman, 1970; Demovic et al, 1972; D'Argenio et al, 1983). Chociaż stosunkowo liczne są opracowania poświęcone współczesnym martwicom wapiennym wytrącającym się z normalnych wód powierzchniowych, nie nawiązują one jednak do metod chronometrii radiowęglowej. Analizy składu stabilnych izotopów węgla i tlenu służą głównie do badań przebiegu procesu sedymentacji i jego ilościowego opisu za pomocą odpowiednich modeli frakcjonowania izotopowego. Wyjątek stanowi praca Thorpego et al (1980), zawierająca pomiary składu izotopów stabilnych i izotopu ^{14}C zarówno w wodach strumieni, z których wytrącają się współczesne martwice wapienne, jak też w samym osadzie węglanowym. Praca ta nie zawiera jednak żadnych analiz ilościowych zależności aktywności początkowej ^{14}C od przebiegu procesów frakcjonowania izotopów węgla.

Badania Srdoca et al (1980, 1982), prowadzone na terenie Plitwickiego Parku Narodowego (Jugosławia), zawierają stosunkowo liczne pomiary aktywności ^{14}C w martwicach współczesnych, są jednak pozbawione jakichkolwiek pomiarów składu izotopów stabilnych. Wysłunięte przez tych autorów wnioski dotyczące aktywności początkowej izotopu ^{14}C w martwicach nie są, niestety, wsparte analizą geochemiczną przebiegu procesu sedymentacji,

ani też analizą statystyczną (pomimo znacznej liczby uzyskanych wyników). Autorzy ci wykonywali pomiary wieku radiowęglowego próbek martwic, głównie abiogenicznych, pochodzących z barier martwicowych, oraz martwic współcześnie tworzących się na mchach. Pomiary aktywności ^{14}C martwic współczesnych wraz z równoległe wykonywanymi pomiarami aktywności ^{14}C w próbkach wody pochodzących z jeziora u podnóża tworzącej się bariery martwicowej oraz w próbkach roślin wodnych z jeziora (Srdoc et al, 1980) miały na celu wyznaczenie początkowej aktywności ^{14}C , którą należałoby przyjąć do obliczeń wieku martwic kopalnych. Z pojedynczych wyników pomiarów aktywności ^{14}C wody (85.0 ± 0.9 pmc), współczesnej martwicy (88.5 ± 1.0 pmc) oraz mchu (91.7 ± 1.0 pmc) autorzy wyciągają wniosek, że poprawną wartością A_0 , jaką należy przyjąć przy określaniu wieku martwic, jest $A_0 = 85$ pmc. Taką też wartość wykorzystują przy obliczeniach wieku martwic kopalnych (Srdoc et al, 1982). Równocześnie autorzy wykonali znaczną serię pomiarów aktywności ^{14}C próbek martwic zebranych w 1937 r., tj. przed okresem wzrostu aktywności ^{14}C w atmosferze i biosferze wskutek próbnych wybuchów termojądrowych (zgrupowanych w zbiorach geologicznych Plitvickiego Parku Narodowego). Pomiary te w powiązaniu z pomiarami aktywności ^{14}C szczątków roślin i drewna znalezionych w warstwach datowanych martwic, oraz z pomiarami aktywności ^{14}C roślin na których wytrącają się współczesne martwice i pomiarami aktywności ^{14}C wód, z których wytrącają się martwice, pozwalają na wysunięcie następujących wniosków:

1. aktywność A_0 obecnie tworzących się martwic zmienia się w granicach od 85 pmc do 91 pmc, podczas gdy aktywność początkowa martwic utworzonych w okresie poprzedzającym próbne wybuchy termojądrowe wynosi od 71 do 88 pmc;
2. martwice wytrącone z wód strumieni krasowych wykazują wartości A_0 zbliżone do 70 pmc, podczas gdy martwice tworzone na obszarach występowania jezior krasowych cechują się wyższymi wartościami A_0 , zbliżonymi do 85 pmc.

Szczegółowe analizy izotopowe (^{14}C , ^{13}C , ^{18}O) dla trzech stanowisk martwic współczesnych z terenu Anglii (Gordale Scar, Dunsley Spring oraz Priory Mill) przedstawione są w pracy Thorpego et al (1980). Wykonane badania dotyczą martwic wytrącających się w turbulentnym strumieniu przepływu. Autorzy nie precyzują typu osadu, najprawdopodobniej są to martwice typu sintrów wapiennych. Systematyczne pomiary aktywności ^{14}C oraz $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ zostały wykonane w próbkach wody oraz wytrącającego się osadu, pobieranych wzdłuż biegu strumienia w okresie prawie dwóch lat. Równocześnie z pobieraniem próbek do pomiarów izotopowych mierzono temperaturę i pH wody w strumieniu. Obserwowane różnice składu izotopowego węgla i tlenu w wodzie i w wytrąconym osadzie znacznie odbiegają od wartości przewidywanych dla równowagowego przebiegu procesu sedymentacji i wskazują na obecność efektów kinetycznych (tlen w osadzie jest izotopowo lżejszy od tlenu w wodzie, por. tabela 1). We wnioskach autorzy podkreślają wymianę atmosferycznego CO_2 z wodą w strumieniu oraz sugerują następujące wartości współczynnika rozcienczenia q dla poszczególnych strumieni: Gordale Scar - ok. 80 0/0, Dunsley Spring - ok. 79 0/0, Priory Mill - ok. 75 0/0.

Tabela 1

Wyniki pomiarów $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ i ^{14}C w wodzie
i próbkach martwic współczesnych (Thorpe et al, 1980)

| $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰ (PDB)}$ | | $\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ | | ^{14}C pmc | | | |
|---------------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------|-------------------|----------------|----------------|
| H ₂ O | CaCO ₃ | H ₂ O (SMOW) | CaCO ₃ (PDB) | H ₂ O | CaCO ₃ | n _c | n _w |
| Gordale Scar | | | | | | | |
| -11.7±1.2 | 9.3±0.9 | -4.0±1.6 | -6.2±0.3 | 111.2±3.9 | 113.8±5.2 | 10 | 4 |
| Dunsley Spring | | | | | | | |
| -13.7±0.9 | -7.1±2.0 | -4.2±2.9 | -6.7±0.1 | 102.6±2.2 | 106.0±2.2 | 9 | 2 |
| Priory Mill | | | | | | | |
| -13.6±0.4 | -11.6±0.1 | -4.1±0.7 | -5.8±0.2 | 100.3±2.8 | 97.0 | 11 | 1 |

n_c - liczba próbek węglanu; n_w - liczba próbek wody

Tabela 2

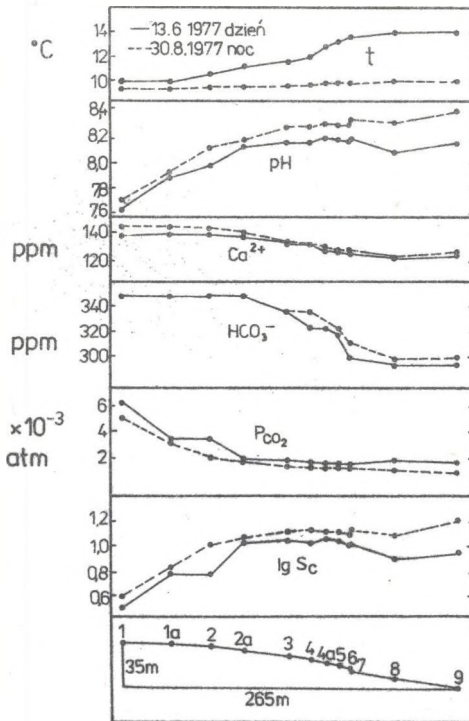
Zmierzone wartości temperatury i $\delta^{18}\text{O}$ oraz odpowiadające im
wyliczone temperatury izotopowe wzdłuż strumienia Westerhof
z dnia 30 sierpnia 1977 r (Usdowski et al, 1979)

| Stacja | $\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ | | | Temperatura(°C) | |
|--------|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------|--------|
| | H ₂ O (SMOW) | CaCO ₃ (SMOW) | CaCO ₃ (PDB) | ^{18}O | pomiar |
| 2 | -7.3 | 23.6 | -7.04 | 14.4 | 9.6 |
| 3 | -7.1 | 23.6 | -7.04 | 15.2 | 9.7 |
| 4 | -7.0 | 23.6 | -7.04 | 15.7 | 9.8 |
| 8 | -7.2 | 23.6 | -7.04 | 14.8 | 10.2 |
| 9 | -7.0 | 23.7 | -6.95 | 15.3 | 10.3 |

Bogate pod względem analiz izotopowych oraz chemicznych są prace Usdowskiego et al (1979), Michaelisa et al (1985) oraz Danduranda et al (1982). Usdowski et al (1979) badali stanowiska współczesnych martwic wapiennych w pobliżu Göttingen (RFN). Wykonywane pomiary obejmowały pH, stężenia jonów Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻ i Cl⁻ oraz wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie i w osadzie wzdłuż strumienia przepływu, przy czym sledzono zmiany sezonowe, jak też i zmiany w cyklu dobowym. Z pomiarów określono wartość stopnia nasycenia roztworu

$$S_c = \text{IAP}/K_c = (\text{Ca}^{2+})(\text{HCO}_3^{-})/K_c$$

oraz wartość ciśnienia parcjalnego CO₂ w roztworze (por. rozdz. 2.1). Przykładowe wartości temperatury, pH, koncentracje jonów Ca²⁺ i HCO₃⁻, oraz pCO₂ i S_c otrzymane dla strumienia Westerhof są przedstawione

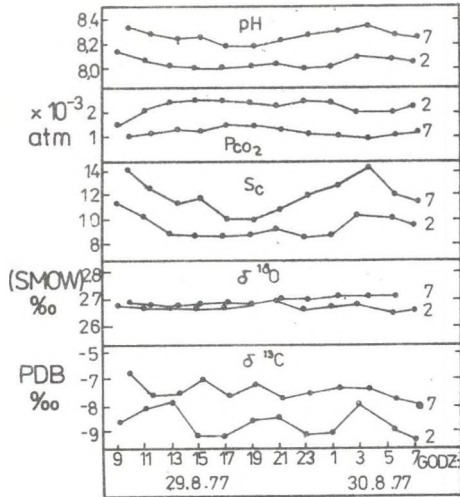


Rys. 3. Zmiany temperatury i pH, stężeń jonów Ca^{2+} i HCO_3^- , ciśnienia parcjalnego dwutlenku węgla PCO_2 i stopnia nasycenia roztworu S_c wzdłuż strumienia Westerhof w porze dziennej i nocnej (Usdowski et al, 1979)

Fig. 3. Changes of water temperature and pH of water, concentration of Ca^{2+} and HCO_3^- ions, partial pressure of carbon dioxide pCO_2 and degree of saturation S_c along the Westerhof stream during day and night (Usdowski et al, 1979)

na rys. 3. Autorzy nie stwierdzają istotnych zmian $\delta^{13}\text{C}$ wzdłuż biegu strumienia (obserwowana różnica wynosi ok. 10‰ między górną i dolną strefą strumienia) oraz zmian $\delta^{18}\text{O}$. Zmiany tych wielkości w cyklu dobowym są również mało znaczące (por. rys. 4), co według autorów pracy oznacza nieistotny wpływ asymilacji CO_2 przez rośliny (mszaki) na proces sedymentacji martwicy. Zdaniem autorów roztwór osiąga stan przesylenia, niezbędny do wytrącania węglanu martwicy, na skutek dyfuzyjnej ucieczki CO_2 powodowanej turbulencją przepływu. W badaniach tych stwierdzono również silnie nierównowagowy izotopowo przebieg procesu sedymentacji, o czym świadczą różnice zarówno $\delta^{13}\text{C}$, jak i $\delta^{18}\text{O}$ między wodą a osadem.

Wyliczone przez Usdowskiego et al (1979) temperatury sedymentacji martwicy na podstawie wyników pomiarów $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie i w wodzie - przy założeniu równowagowego wzbogacenia osadu w cięższy izotop tlenu ^{18}O - różnią się znacznie od zmierzonej temperatury wody (por. tabela 2).



Rys. 4. Zmiany pH, ciśnienia CO_2 , stopnia nasycenia S_c oraz wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w cyklu dobowym (2,7 - numery stacji pomiarowych). Wg Usdowskiego et al, 1979

Fig. 4. Changes of pH, CO_2 pressure, saturation degree S_c and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in daily cycle (2,7 - designations of sampling stations). Acc. t. Usdowski et al, (1979)

Autorzy podejmują również próbę modelowego opisu procesu sedymentacji martwicy, nie zawsze uzyskując zgodność przewidywanego przebiegu procesów frakcjonowania izotopowego węgla w układzie roztwór - osad - atmosfera z faktami doświadczalnymi.


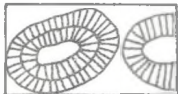


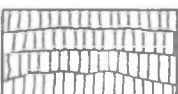
4. METODYKA BADAŃ I WYNIKI POMIARÓW WIEKU METODĄ ^{14}C HOLOCENSKICH MARTWIC WAPIENNYCH Z POŁUDNIOWEJ POLSKI

4.1. Selekcja próbek do datowania

Warunkiem uzyskania rzeczywistego wieku martwicy jest przede wszystkim autigeniczność osadu. Oznacza to, że badany osad powinien być związany genetycznie z miejscem jego powstania oraz nie powinien podlegać dalszym procesom fizykochemicznym (postdepozycyjnym), które mogą spowodować bądź zmianę położenia warstwy osadu w profilu (redepozycja), bądź zmianę w strukturze osadu (diageneza). Redepozycja osadu powoduje, że uzyskana z pomiaru wartość wieku radiowęglowego nie określa chwili czasowej umieszczenia osadu w określonym miejscu sekwencji osadów w profilu. Z procesami diagenetycznymi związana jest z kolei potencjalnie duża możliwość wprowadzenia węgla obcego pochodzenia, wchodzącego w skład nowego osadu wypełniającego pory osadu macierzystego (cementy).

Zarówno redepozycja, jak i diageneza są związane z dodatkowymi procesami frakcjonowania izotopowego węgla i tlenu (Allan, Mathews, 1982; Magaritz, 1983), które nakładając się na procesy pierwotne zachodzące w trakcie sedymentacji mogą zmieniać zarówno koncentrację izotopu ^{14}C w osadzie, jak również skład izotopów stabilnych. Podatność poszczególnych typów badanych martwic wapiennych na procesy redepozycji i diagenety jest zilustrowana na rys. 5 (Pazdur et al, 1987, w druku). Ze wszystkich rodzajów martwic najmniej podatne na redepozycję i diagenezę są sinter wapienny oraz stromatolit typu *Cyanophyta*. Dla onkoidów proces diagenety ma przebieg bardzo powolny, jednak możliwość redepozycji jest duża. Ponadto wewnętrzna część onkoidu (rdzeń) jest często starsza niż warstwy zewnętrzne. Silnie porowate martwice algowe (stromatolity) mogą łatwo ulegać zanieczyszczeniu węglem obcego pochodzenia. Porowata struktura trawertynów mchowych umożliwia cyrkulację świeżych wód gruntowych, co prowadzi do rozpuszczania osadu i w konsekwencji do jego redepozycji. Diageneza mułów wapiennych jest bardzo wolna, lecz trudne jest stwierdzenie ich autigenicznego położenia w profilu osadów.

Próbki osadów przeznaczone do pomiarów wieku metodą ^{14}C były poddawane badaniom sedymentologicznym i petrograficznym (obejmującym badania mikroskopem optycznym i skaningowym, Szulc, 1984; Pazdur et al, 1987). Wpływ procesów postsedymentacyjnych na otrzymywaną z pomiarów ^{14}C wartość wieku osadów plejstocenskich i holocenskich badał m.in Silar (1980), stwierdzając znacznie młodszy wiek cementów zawartych w oolitach.

| TYPY | MARTWIC | | REDEPOZYCJA | DIAGENEZA |
|--------------|---|----------------------|-------------|-----------|
| BIOGENICZNE |  | STROMATOLITY | 0 | + |
| |  | ONKOIDY | ++ | + |
| |  | TRAWERTYNY MCHOWE | 0 | +++ |
| |  | MUZY WAPIENNE | ++ | + |
| ABIogeniczne |  | SINTER | 0 | + |

Rys. 5. Jakosciowa ilustracja podatnosci roznych typow martwic wapiennych na procesy redepozycji i diagenety (A. Pazdur et al, 1987, w druku).
Podatnosc: 0 - brak, + - mala, ++ - srednia, +++ - duza

Fig. 5. Qualitative description of susceptibility of various types of calcareous tufa sediments to redeposition and diagenesis (A. Pazdur et al, in print). Scale of susceptibility: 0 - null, + - low, ++ - medium, +++ - high

4.2. Preparatyka probek i pomiary wieku

Pomiary wieku metoda ^{14}C badanych probek wykonywane byly w Laboratorium ^{14}C w Gliwicach przy uzyciu licznikow proporcjonalnych wypeinionych CO_2 (Pazdur, Pazdur, 1986b). Dla kazdej probki badanego osadu węglaowego

wyznaczany był wiek frakcji węglanowej (T_C). W przypadku uzyskania wystarczającej ilości frakcji organicznej z próbki, wykonywano również pomiar wieku tej frakcji (T_{org}). W celu otrzymania CO_2 z frakcji węglanowej próbkę osadu o masie ok. 50 g traktowano 8 0/0 roztworem HCl. Uwolniony CO_2 podlegał standardowej procedurze oczyszczania, a następnie pomiarowi aktywności ^{14}C . Pozostały w kolbie reakcyjnej roztwór, zawierający frakcję organiczną próbki, był przemywany wodą destylowaną aż do uzyskania odczynu obojętnego, następnie suszony w suszarce elektrycznej i w przypadku gdy przewidywana masa substancji organicznej była większa od ok. 0.5 g, frakcja organiczna próbki była używana do oznaczenia wieku. Pełny opis metodyki przygotowania próbek organicznych i węglanowych do datowania, w tym opis stosunkowo skomplikowanej procedury oczyszczania CO_2 , jest zawarty w opublikowanych artykułach (A. Pazdur et al, 1986, M. F. Pazdur et al, 1986). W zależności od ilości otrzymanego z próbki CO_2 pomiar aktywności ^{14}C wykonywany był licznikiem proporcjonalnym o małej (licznik L3) lub dużej (liczniki L1 i L2) pojemności (Pazdur, Pazdur, 1986b). Przeciętnie czas trwania pomiaru aktywności wynosił ok. 2 500 minut (dwie doby). Wyniki pomiarów z aparatury elektronicznej systemu CAMAC (Walanus, Bluszcz, 1986) rejestrowane były automatycznie w przedziałach czasu 15 minut i poddawane automatycznej obróbce statystycznej ma mikrokomputerze połączonym z aparaturą pomiarową (Walanus, 1986).

Dla wszystkich próbek frakcji węglanowej osadu wykonano pomiary składu izotopów stabilnych węgla ($\delta_C^{13}C$) i tlenu ($\delta_O^{18}O$), pomiary $\delta^{13}C$ wykonano też dla niektórych próbek frakcji organicznej ($\delta_{org}^{13}C$). Pomiary te wykonane zostały na spektrometrze masowym MI1305 w Instytucie Fizyki UMCS w Lublinie. Błąd standardowy pomiarów $\delta^{13}C$ nie przekracza 0.10/00, zaś $\delta^{18}O$ wynosi 0.20/00. Wyniki wszystkich wykonanych pomiarów przedstawiono w tabeli 3. Wartości $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ podane są względem standardu PDB (Craig, 1957). Wieki radiowęglowe T_C i T_{org} podane w tabeli są konwencjonalnymi datami wyliczonymi przy założeniu początkowej aktywności ^{14}C osadu $A_{0X} = 100$ pmc (równiej 95 0/0 mierzonej aktywności ^{14}C wzorca NBS Oxalic Acid) i przyjęciu wartości $T_{1/2} = 5568$ lat na okres połowicznego zaniku izotopu ^{14}C . Mierzone aktywności ^{14}C próbek węglanowych i organicznych były normowane ze względu na frakcjonowanie izotopowe na podstawie zmierzonych wartości $\delta^{13}C$ zgodnie z powszechnie przyjętymi w metodyce pomiarów radiowęglowych rekomendacjami Stuivera i Polacha (1977)

$$A = A_m [1 - 2(25 + \delta^{13}C) / 1000],$$

gdzie A_m oznacza zmierzoną wartość aktywności ^{14}C , zaś A odpowiednią wartość unormowaną. W przypadku próbek frakcji organicznej, dla których nie wykonano pomiarów $\delta^{13}C$ przyjmowano $\delta_{org}^{13}C = -250/00$. Wieki radiowęglowe obliczano według powszechnie przyjętego wzoru (Stuiver, Polach, 1977)

$$T = 8033 \ln (A_{0X}/A).$$

Tabela 3

Wyniki pomiarów wieku próbek osadów martwic wapiennych
oraz wartości $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$

| Próbka | Ta | Q/Qb | Nr. lab. | Wiek lat BP | $\delta^{13}C$ ‰ | $\delta^{18}O$ ‰ | Tapp lat | Tcca lat |
|---------------------|----|------|----------|----------------|---------------------|---------------------|-------------|-------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1. Racławka | | | | | | | | |
| R10/84 | ST | C | Gd-3028 | 5870±70 | -10.29 | -8.85 | | 1970±350 |
| R4/84 | ON | C | Gd-1811 | 5800±80 | -9.97 | -9.01 | | 1900±350 |
| R9/83 | ST | C | Gd-3024 | 6070±80 | -10.00 | -9.46 | 3360 | 2170±350 |
| R2/84 | SO | C | Gd-1813 | 8730±100 | -10.25 | -9.52 | 6020 | 4830±360 |
| R2/84 | SO | O | Gd-2344 | 2710±80 | - | - | | |
| R1/84 | SO | C | Gd-1814 | 6520±80 | -9.79 | -8.26 | 3810 | 2620±350 |
| R3/84 | ST | C | Gd-1812 | 8270±90 | -10.39 | -9.13 | 4530 | 4370±350 |
| R3/84 | ST | C | Gd-3104 | 8390±70 | -9.99 | -9.01 | | 4490±350 |
| R3/84 | ST | O | Gd-2343 | 3800±400 | - | - | | |
| R13/83 | ST | C | Gd-2169 | 9310±120 | -10.18 | -10.69 | | 5410±360 |
| R11/83 | ST | C | Gd-3027 | 10,260±100 | -10.06 | -9.05 | | 6360±360 |
| R12/83 | ST | C | Gd-1687 | 11,180±80 | -10.14 | -10.39 | | 7280±350 |
| R5/84 | GK | O | Gd-1841 | 10,630±80 | - | - | | |
| 2. Rzerzusia | | | | | | | | |
| Rz12/84 | TM | C | Gd-3113 | 8640±70 | -8.79 | -8.71 | | 6180±210 |
| Rz11/84 | ON | C | Gd-1821 | 8050±60 | -6.45 | -8.96 | | 5590±210 |
| Rz10/84 | MW | C | Gd-3112 | 8800±80 | -7.83 | -9.17 | 3240 | 6340±220 |
| Rz10/84 | MW | O | Gd-2353 | 5560±110 | - | - | | |
| Rz9/84 | TW | C | Gd-3111 | 8150±60 | -8.53 | -9.86 | | 5690±210 |
| Rz8/84 | TW | C | Gd-1818 | 9950±100 | -8.29 | -9.26 | | 7490±220 |
| Rz7/84 | MW | C | Gd-3110 | 9230±70 | -7.77 | -8.87 | 2070 | 6770±210 |
| Rz7/84 | MW | O | Gd-2352 | 7160±130 | - | - | | |
| Rz6/84 | MW | C | Gd-3109 | 10,280±90 | -7.70 | -10.09 | 2330 | 7820±220 |
| Rz6/84 | MW | O | Gd-2337 | 7950±110 | -25.34 | - | | |
| Rz5A/84 | TW | C | Gd-3108 | 10,290±90 | -8.15 | -9.75 | | 7830±220 |
| Rz5/84 | MW | C | Gd-3114 | 10,490±80 | -6.45 | -9.15 | 2480 | 8030±220 |
| Rz5/84 | MW | O | Gd-2342 | 8010±140 | - | - | | |
| Rz4/84 | GY | C | Gd-1817 | 11,060±100 | -7.40 | -10.23 | 2700 | 8600±220 |
| Rz4/84 | GY | O | Gd-3137 | 8360±60 | -29.52 | - | | |
| Rz3/84 | TW | C | Gd-1816 | 11,590±110 | -8.84 | -9.70 | | 9130±230 |
| Rz2/84 | GY | C | Gd-3107 | 11,060±100 | -7.60 | -10.00 | 2550 | 8600±220 |
| Rz2/84 | GY | O | Gd-2336 | 8510±130 | -28.37 | - | | |
| Rz1/84 | GY | C | Gd-3106 | 10,930±110 | -7.70 | -9.52 | 1890 | 8470±230 |
| Rz1/84 | GY | O | Gd-3136 | 9020±60 | -30.73 | - | | |
| Rz1/84 | GY | O | Gd-1852 | 9060±70 | " | - | | |
| Rz1/83 | TF | O | Gd-1676 | 8710±60 | - | - | | |

a) osad: GY - gytja, MW - muły wapienne, ST - stomatolit, ON - onkoidy

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------------|----|---|---------|-------------|--------|--------|------|----------|
| 3. Trzebieńce | | | | | | | | |
| Trz1D/83 | DR | O | Gd-2140 | 2680±80 | - | - | | |
| Trz1T/83 | TF | O | Gd-1675 | 2690±40 | - | - | | |
| Trz3/83 | ON | C | Gd-3021 | 9480±90 | -8.67 | -9.74 | | 7380±180 |
| Trz4/83 | ON | C | Gd-1683 | 11, 190±120 | -8.72 | -11.17 | 2100 | 9090±200 |
| Trz3/83 | TF | O | Gd-1664 | 8760±100 | - | - | | |
| Trz7/84 | TF | O | Gd-1843 | 8620±90 | - | - | | |
| Trz2/84 | TW | C | Gd-3105 | 10, 790±90 | -9.28 | -9.56 | | 8690±180 |
| Trz6/84 | TF | O | Gd-2373 | 9360±130 | - | - | | |
| 4. Sieradowice | | | | | | | | |
| S3T | HS | O | Gd-1572 | 4870±70 | - | - | | |
| S3/68 | GY | C | Gd-1715 | 6030±70 | -7.03 | -10.08 | 930 | 5120±140 |
| S3/68 | GY | O | Gd-1718 | 5100±80 | -28.40 | - | | |
| S3/158 | GY | C | Gd-3042 | 8150±60 | -7.90 | -9.55 | 1040 | 7240±130 |
| S3/158 | GY | O | Gd-2199 | 7110±160 | -28.30 | - | | |
| S3/310 | GY | C | Gd-2197 | 8560±120 | -8.50 | -9.67 | 480 | 7650±170 |
| S3/310 | GY | O | Gd-3045 | 8080±80 | -28.70 | - | | |
| S3/457 | MW | C | Gd-1716 | 9890±80 | -8.98 | -9.22 | 1220 | 8980±140 |
| S3/457 | MW | O | Gd-2200 | 8670±110 | -28.10 | - | | |
| S3/550 | GY | C | Gd-3043 | 10, 480±70 | -9.40 | -11.42 | 880 | 9570±140 |
| S3/550 | GY | O | Gd-1722 | 9600±80 | -28.6 | - | | |
| S3B | HS | O | Gd-2056 | 9630±100 | - | - | | |
| S3A | DR | O | Gd-1574 | 9680±60 | - | - | | |
| S1A | DR | O | Gd-2057 | 11, 360±220 | - | - | | |
| S7/115 | GY | C | Gd-3238 | 6550±40 | -8.12 | -8.93 | | 5640±130 |
| S7/130 | GY | C | Gd-3239 | 6750±50 | -8.00 | -8.71 | | 5840±130 |
| S7/170 | GY | C | Gd-1959 | 7110±90 | -7.97 | -10.39 | | 6200±150 |
| S7/260 | MW | C | Gd-3240 | 8160±80 | -9.00 | -11.15 | | 7250±150 |
| S7/330 | GY | C | | | -9.16 | -10.38 | | |
| S7/410 | MW | C | Gd-1962 | 9510±90 | -8.70 | -10.24 | | 8600±150 |
| S7/525 | GY | C | Gd-2485 | 10, 020±130 | -9.35 | -10.39 | | 9110±180 |
| S7/605 | GY | C | Gd-3246 | 10, 230±90 | -9.82 | -10.85 | | 9320±150 |
| 5. Gliczardw | | | | | | | | |
| G1-1c | TF | O | Gd-1644 | 1730±50 | - | - | | |
| G1-1c | TF | O | Gd-1651 | 1610±60 | - | - | | |
| G1-1d | TM | C | Gd-1680 | 14, 530±150 | -7.39 | -9.93 | | |
| G1-1d | TM | O | Gd-2223 | 1210±180 | - | - | | |
| G11/83 | TM | C | Gd-3054 | 19, 680±210 | -2.76 | -8.89 | | |
| G12/83 | ST | C | Gd-3053 | 15, 290±130 | -5.56 | -10.85 | | |
| G115/83 | TM | C | Gd-3055 | 17, 490±120 | -2.67 | -8.95 | | |

TM - trawertyn mchowy, TW - tufy wapienne, TF - torf, GK - gleba kopalna, HS - humus, DR - drewno; b) frakcja: O - organiczna, C - węglanowa

4.3. Wiek pozorny osadów węglanowych

Procesy fizykochemiczne oraz uwarunkowania środowiska przyrodniczego, w którym wytrącają się naturalne osady węglanowe, w szczególności martwice wapienne, są znacznie bardziej skomplikowane niż te, którym podlegają wody gruntowe (por. rozdz. 2). Dlatego też modele stosowane do wyznaczania aktywności początkowej ^{14}C (t.j. A_0) dla wód gruntowych, omówione w rozdziale 3, nie dają poprawnych wartości A_0 dla naturalnych wapiennych osadów martwicowych (Thorpe et al, 1981).

Wiek radiowęglowy T_c osadu węglanowego wyznaczony z pomiaru aktywności A izotopu ^{14}C zawartego w próbce osadu i pomiaru aktywności A_{0x} standardu węgla współczesnego jest większy niż wiek rzeczywisty T osadu, ponieważ

$$A_0 < A_{0x} = 100 \text{ pmc (percent modern carbon)}. \quad (13)$$

Postarzenie rzeczywistego wieku próbki można wyznaczyć przez pomiar wieku T_{org} frakcji organicznej próbki lub organicznego materiału detrytycznego zawartego w osadzie, przy założeniu, że wiek T_{org} szczątków organicznych stowarzyszonych z osadem jest równy wiekowi rzeczywistemu osadu. Wielkość

$$T_{\text{app}} = T_c - T_{\text{org}} \quad (14)$$

nazywana jest wiekiem pozornym osadu (Mangerud, 1972; Harkness, 1963) i jest określona przez aktywność początkową A_0 zależnością

$$T_{\text{app}} = -8033 \ln[A_0/A_{0x}] = -\ln q \quad (15)$$

gdzie q - zdefiniowany wcześniej (rozdz. 3) współczynnik rozcieńczenia izotopowego.

Obserwowane wartości q dla współczesnych oraz kopalnych martwic wapiennych (Srdoc et al, 1980; 1982; 1983; Thorpe et al, 1980; 1981; Pazdur, Pazdur, 1986a) mieszczą się na ogół w przedziale

$$0.5 < q < 0.95. \quad (16)$$

Taki przedział wartości q odpowiada postarzeniu wieku rzeczywistego osadu o wartości

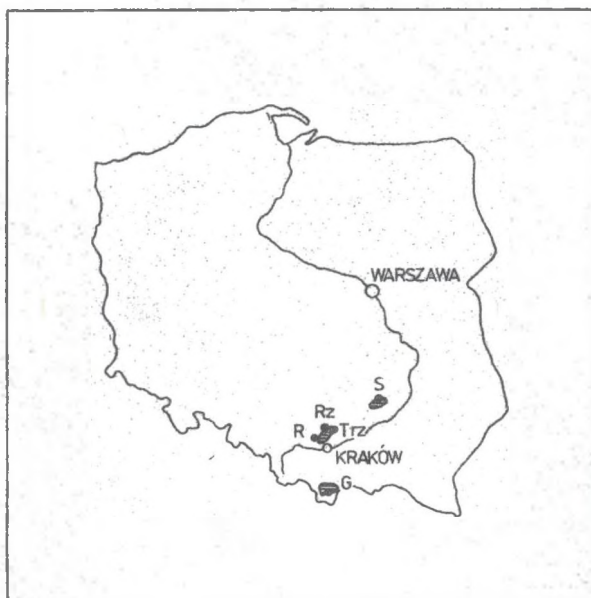
$$500 \text{ lat} < T_{\text{app}} < 5500 \text{ lat}. \quad (17)$$

Przyjmowana często przy datowaniu metodą ^{14}C osadów węglanowych wartość $q = 0.85$ ($A_0 = 85$ pmc) odpowiada wartości wieku pozornego równej $T_{\text{app}} = 1300$ lat (dla wartości okresu połowicznego zaniku izotopu ^{14}C wynoszącej $T_{1/2} = 5568$ lat). Taką też wartość $A_0 = 85$ pmc przyjmują Srdoc et al (1982) w publikowanym zestawieniu wyników datowań martwic wapien-

nych z rejonu Plitwickiego Parku Narodowego.

4.4. Badane stanowiska martwic

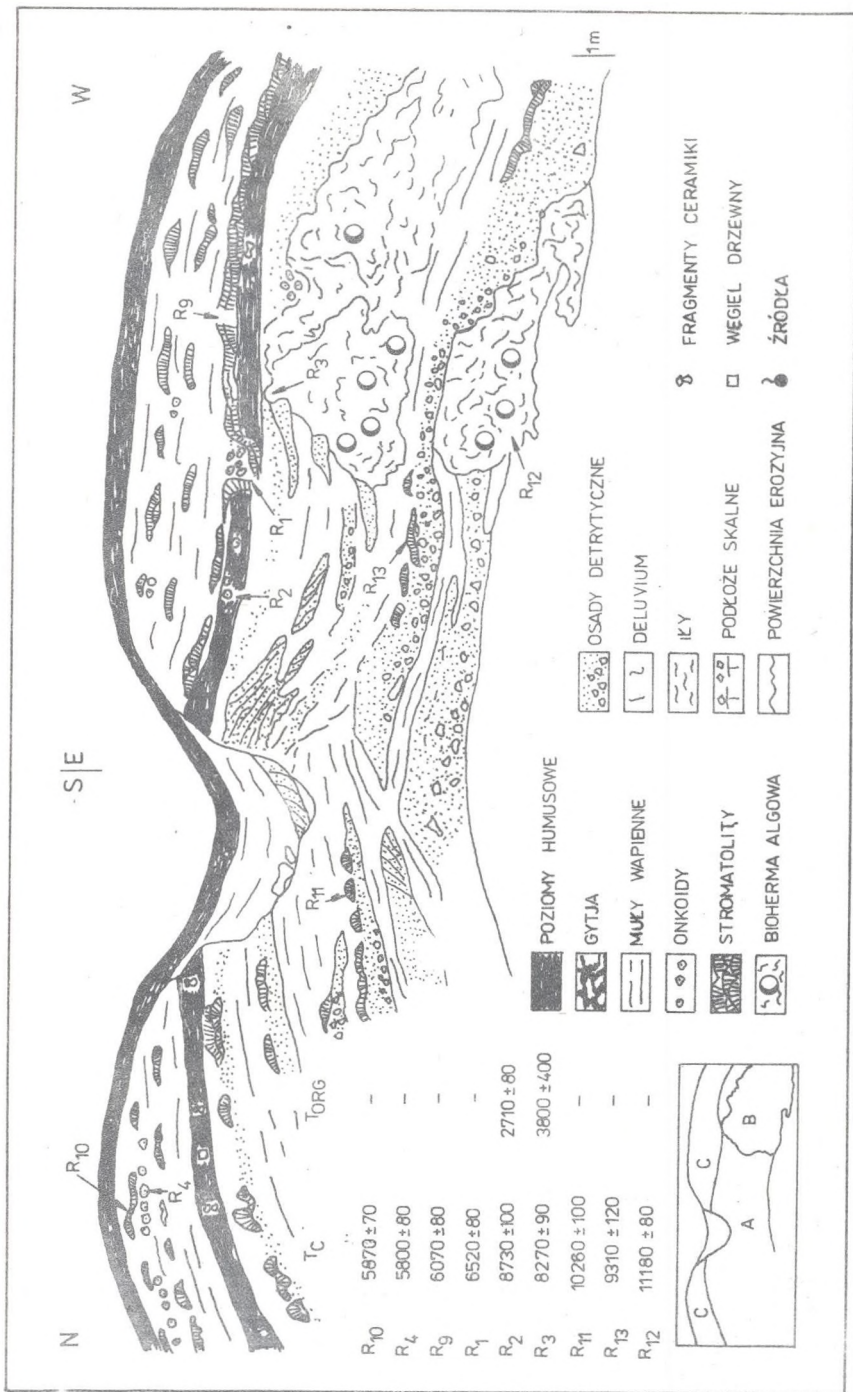
Badane w niniejszej pracy stanowiska holocenijskich martwic wapiennych zlokalizowane są na obszarze krasowym Wyżyny Krakowskiej (Dolina Racławki, Rzerzusnia, Trzebieńce) oraz Podhala (Gliczarów) i Gór Świętokrzyskich (Sieradowice). Lokalizację stanowisk przedstawia zamieszczona mapa (rys. 6). Spośród 43 stanowisk martwic Kopalnych z obszaru Polski południowej, opisanych przez Szulca (1984), wybrane do badań stanowiska repre-



Rys. 6. Lokalizacja badanych stanowisk martwic

Fig. 6. Location of studied sites

zentują profile osadów o dużej różnorodności typów martwic biogenicznych (onkoidy, stromatolity, trawertyny mchowe, muły wapienne), jak też o stosunkowo dużej miąższości (np. miąższość profilu osadów martwicowych w Rzerzusni dochodzi do 8.5 m). Ponadto niektóre z badanych profili zawierają stosunkowo liczne warstwy osadów zawierających materiał organiczny (humus), co ma duże znaczenie z punktu widzenia podjętej próby opracowa-



Rys. 7. Profil osadów - dolinie Racławki
 Fig. 7. Profile of sediments in the Racławka valley

nia metodyki datowania martwic.

Dolina Raclawki

Martwice są głównym składnikiem osadów wypełniających dolinę rzeki Raclawki, wyciętą w wapieniach dolnego karbonu. Spadek Raclawki jest tak duży, że strumień ma charakter zbliżony do burzliwych potoków górskich. Rodzaj i wykształcenie osadów wypełniających dolinę Raclawki wskazują, że podobny charakter miała ta rzeka również w okresie tworzenia badanych martwic wapiennych (Szulc, 1984; 1986).

o szczegółowych badań izotopowych wybrano odkrywkę, której profil przedstawiony jest na rys. 7. W profilu osadów wyróżnić można trzy elementy:

- część biohermowa (B),
- część okołobiohermowa (A),
- część przykrywająca powyższe dwa elementy (C).

Szybki pionowy rozwój biohermy powodował, że utworzyła ona barierę, przed którą powstało zastoisko o spokojniejszych warunkach sedymentacji. W przedstawionym profilu, jak też w całej dolinie, dominują osady silnych i turbulentnych przepływów: struktury biohermowe, stromatolity, onkoidy, a także gruboziarniste osady detrytyczne. W badanej odkrywce nie jest widoczny kontakt osadów holocenskich z podłożem skalnym. Około 250 m w górę rzeki widoczny jest poziom późnoglacialnej gleby Kopalnej, o wieku określonym na $10,630 \pm 80$ lat BP (Gd-1841), rozwiniętej na cokole skalnym. Poziom ten przykryty jest osadami węglanowymi, które można korelować z martwicami z badanej odkrywki.

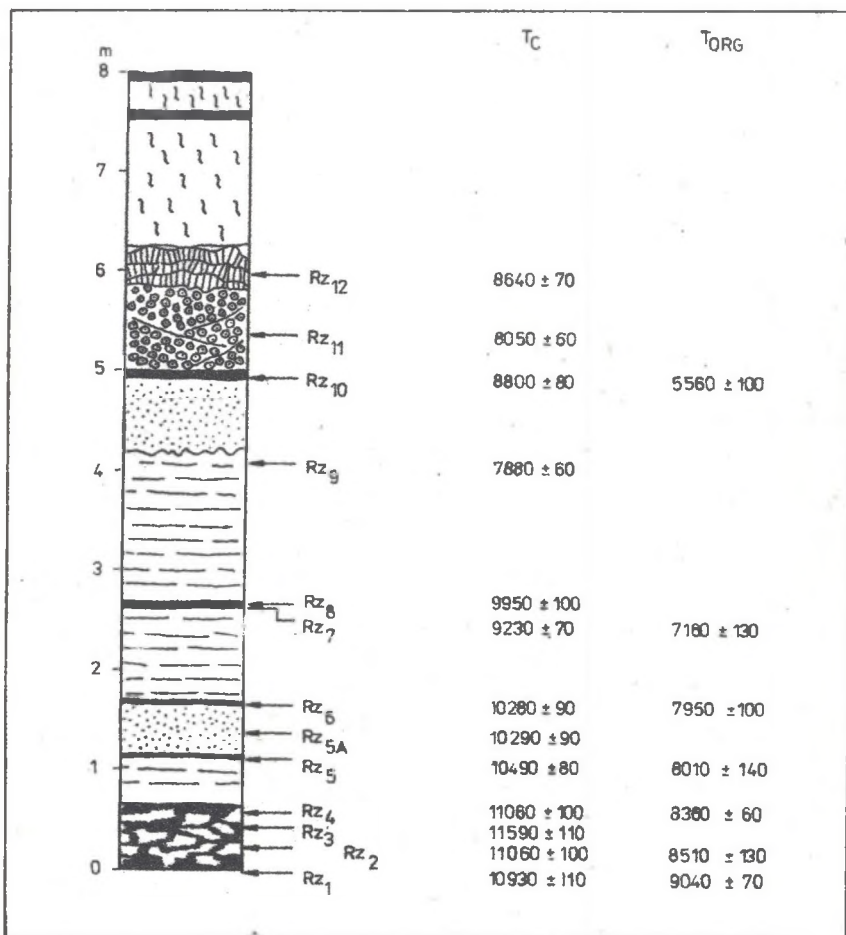
Rzerzusnia

Martwice wypełniają dno doliny, wyciętej w wapieniach jurajskich i kredowych. Profil osadów przedstawiony jest na rys. 8. W spagu osadów znajduje się poziom gytji wapiennej z dużą zawartością materii organicznej. Profil osadów martwicowych jest wyraźnie dwudzielny: dolna część powstała w warunkach niskiej energii wody, i zawiera głównie drobnoziarniste muły wapienne. Wyjątek stanowią tu warstwy Rz5 i Rz6, reprezentujące osad złożony z redeponowanych okruchów martwic. Część górna, począwszy od poziomu Rz9, zawierająca onkoidy i trawertyny mchowe, reprezentuje osady typowe dla szybkich i burzliwych przepływów. Martwice przykryte są warstwą deluwii lessowych.

Trzebienice

Profil osadów w Trzebienicach, przedstawiony na rys. 9, wykształcił się w podobnych warunkach hydrogeologicznych jak profil Rzerzusni. Na podobnym podłożu skalnym odłożona jest sekwencja osadów martwic, w dolnej

części profilu charakterystyczna dla wody o niskiej energii przepływu, zaś w części górnej zawierająca osady wód o wysokiej energii. Strop osadów przykryty jest warstwą torfu, na której znajduje się deluwium lessowe.

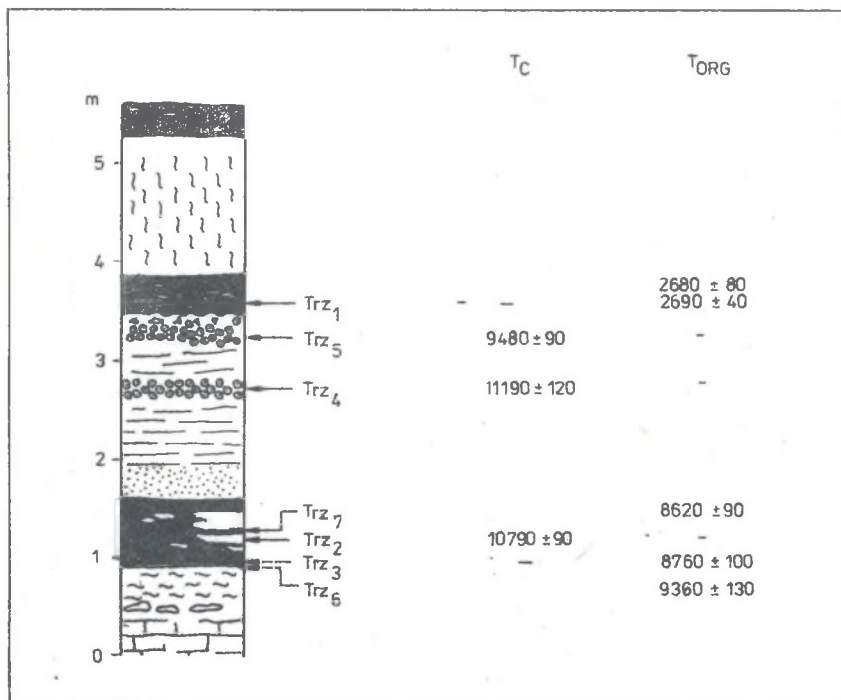


Rys. 8. Profil osadów w Rzerzusni (objaśnienia - rys. 7)

Fig. 8. Profile of sediments in the Rzerzusnia site (see Fig. 7)

Sieradowice

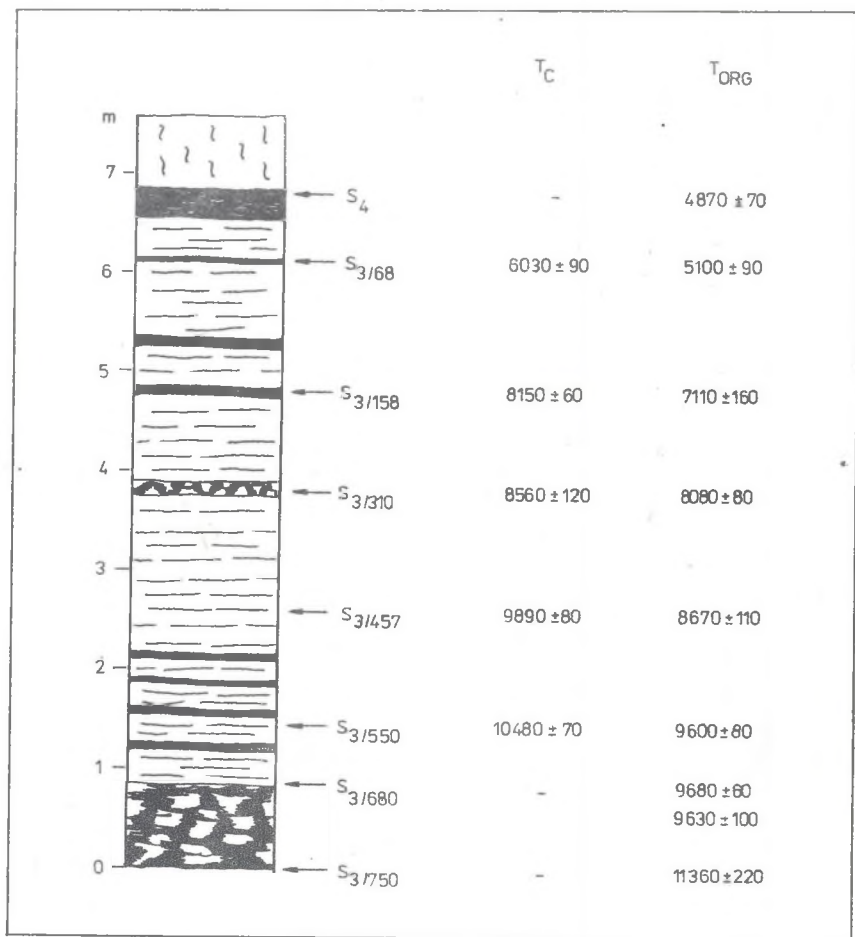
Osady martwic w tym stanowisku, przedstawione na rys. 10, różnią się istotnie od wcześniej omówionych profili przede wszystkim małą zmiennością typów litologicznych. Są to głównie muły wapienne, miejscami zbliżone



Rys. 9. Profil osadów w Trzebieńcicach (objaśnienia - rys.7)

Fig. 9. Profile of sediments in the Trzebieńcice site (for explanations see Fig. 7)

do gytji wapiennej. Osady te zostały wykształcone w środowisku o maksymalnie niskiej energii wody, w warunkach zbliżonych do sedymentacji jeziornej (Jersak et al, 1983). Podłożem skalnym są wapienie dewonskie.

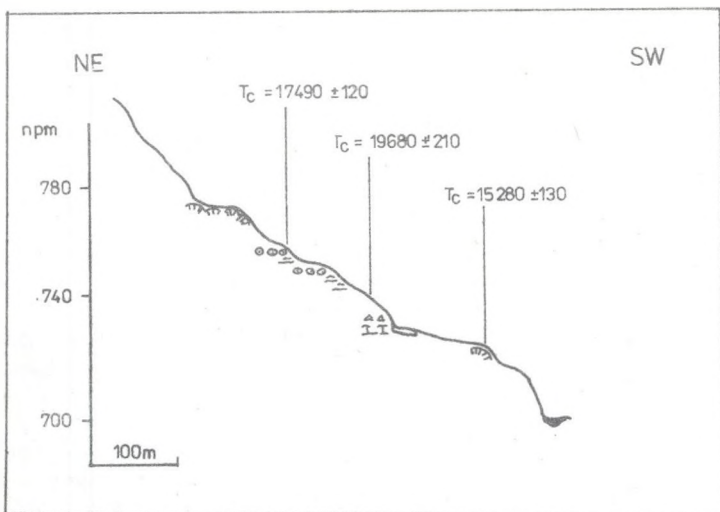


Rys. 10. Profil S3 osadów w Sieradowicach (w uproszczeniu, objaśnienia - rys. 7, wg Jersaka et al, 1983)

Fig. 10. Profile S3 of sediments in the Sieradowice site (simplified, acc. to Jersak et al, 1983; for explanations see Fig. 7)

Gliczarów

Martwice wapienne tworzą rozległą (ok. 60 m), lecz o niewielkiej miąższości, pokrywę na zboczu doliny. Bardzo uproszczony profil osadów przedstawia rys. 11. Podłożem skalnym są trzeciorzędowe utwory fliszu



Rys. 11. Stanowisko w Gliczarowie

Fig. 11. The Gliczarów site

Karpackiego. Występują tu różne rodzaje martwic: trawertyny mchowe, stromatolity oraz zdiagenezowane muły wapienne.

4.5. Wyniki pomiarów wieku oraz składu izotopowego węgla i tlenu

Wyniki pomiarów wieku wszystkich próbek martwic i stowarzyszonej z osadem substancji organicznej wraz z wynikami pomiarów $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ są zamieszczone w tabeli 3. Tabela zawiera również wartości wieku pozornego T_{app} obliczone zgodnie z wzorem (14). W ostatniej kolumnie tabeli podane są wartości skorygowanego wieku radiowęglowego T_{cca} frakcji węglanowej próbek martwic, zdefiniowane jako

$$T_{\text{cca}} = T_{\text{c}} - \langle T_{\text{app}} \rangle,$$

gdzie $\langle T_{\text{app}} \rangle$ oznacza średnią wartość wieku pozornego w danym profilu osadów.

Próbki martwic z profilu Raclawki (z wyjątkiem R2 i R3) zawierały zbyt mało substancji organicznej do wykonania pomiarów wieku za pomocą stosowanych liczników proporcjonalnych. Wartość wieku pozornego oszacowana z pomiarów T_{c} i T_{org} próbki R3 wynosi 4530 ± 310 lat. Frakcja organiczna próbki R2 pochodzi z poziomu humusowego w którym znajdowały się onkoidy. Duża różnica wartości T_{c} i T_{org} otrzymanych dla tej próbki spowodowana jest redepozycją onkoidów, co zostało udokumentowane późniejszymi pow-

tórnymi analizami sedymentologicznymi (Pazdur et al, 1987, w druku). Na redepozycję wskazuje również inwersja wieków T_C próbek R2 i R3. Porównanie wartości $T_{org}(R2)$ z wiekami frakcji węglanowej próbek R1 i R9, t.j. z wartościami $T_C(R1)$ i $T_C(R9)$, prowadzi do dwóch wartości wieku pozornego, wynoszących odpowiednio 3360 i 3810 lat. Wartości te zostały obliczone z dat ^{14}C stromatolitów znajdujących się nad i pod poziomem glebowym reprezentowanym przez próbkę R2, zatem pierwsza wartość T_{app} powinna być niższa, zaś druga wyższa od wartości prawdziwej. Uzasadnione jest zatem przyjęcie jednej średniej wartości wieku pozornego, wynoszącej 3900 ± 340 lat, dla całego profilu osadów. W obliczeniach $\langle T_{app} \rangle$ nie została uwzględniona wartość wieku pozornego próbki R2, wynosząca 6020 lat (enkoidy redeponowane).

Wartość wieku pozornego osadów z profilu w Rzerzusi określona została na podstawie siedmiu próbek pochodzących z różnych części profilu. W sekwencji dat T_C w profilu można zauważyć cztery znaczące inwersje wieku kolejnych próbek (Rz2/Rz3, Rz7/Rz8, Rz9/Rz10, oraz Rz11/Rz12). Inwersja wieków próbek Rz9/Rz10 jest spowodowana redepozycją próbki Rz10, pozostałe inwersje wynikają z postdepozycyjnych procesów diagenetycznych rozpuszczania i ponownego wytrącania $CaCO_3$ w strefie wadycznej wód gruntowych. Obecność tych procesów jest widoczna w osadach w postaci warstw wzbogaconych w tlenki żelaza (Pazdur et al, 1987, w druku).

Dla profilu Trzebienice udało się określić tylko jedną wartość wieku pozornego T_{app} z porównania wieku T_C wkładki martwicy w warstwie torfu w spagowej części profilu z wartościami T_{org} obejmujących je (od dołu i od góry) warstw torfu. Otrzymana w ten sposób wartość $T_{app} = 2100 \pm 160$ lat dobrze koresponduje z wartością wieku pozornego dla profilu Rzerzusi (2460 ± 200 lat). Obliczenia wartości T_{app} z porównania dat T_C dla próbki Trz5 i T_{org} próbki Trz1, pochodzącej z poziomu organicznego w stropie osadów, jest nieuzasadnione z powodu przerwy erozyjnej między poziomami Trz5 i Trz1.

Średnia wartość wieku pozornego osadów z profilu Sieradowice S3 wynosi 910 ± 120 lat, i została określona na podstawie pomiarów T_C i T_{org} próbek z pięciu poziomów znacznie wzbogaconych w substancję organiczną (humus). Podana wartość średnia została wykorzystana przy obliczeniach skorygowanego wieku radiowęglowego T_{cca} próbek z profilu S7, nie zawierających materii organicznej. Zauważyć można, że zarówno w profilu S3 jak i S7 nie obserwuje się inwersji wieku kolejnych próbek.

Z próbek ze stanowiska martwic w Gliczarowie nie udało się uzyskać wystarczającej do datowania ilości frakcji organicznej. Wiek poziomu torfowego G1-I (por. tabela 1) określa prawdopodobnie zakończenie procesu sedymentacji martwic, jednak nie można tej daty użyć do wyliczenia wartości T_{app} przez porównanie z wiekiem T_C próbki G1-Id. Według S. W. Alexandrowicza (1985), na podstawie analiz malakologicznych, sedymentacja martwic w Gliczarowie przypada na początek holocenu (to znaczy ok. 10 tys. lat temu).

5. WIEK RADIOWĘGLOWY A SKŁAD IZOTOPOWY WĘGLA MARTWIC WAPIENNYCH

Wydaje się, że obserwowany przez różnych autorów rozrzut wartości wieku pozornego T_{app} (lub q) dla martwic wapiennych można próbować wyjaśnić poszukując pewnych prawidłowości zmian T_{app} w zależności od rodzaju podłoża (będącego źródłem nieaktywnego węgla) oraz rodzaju martwicy wapiennej. Rodzaj osadu zależy w dużym stopniu od warunków hydrodynamicznych przepływu (por. rozdz. 2.2 i 2.3) i w badanych profilach martwic holocenskich można wyróżnić trzy grupy osadów martwicowych:

- A. Martwice źródłowe, wytrącające się w turbulentnym strumieniu przepływu. Należą tu onkoidy, stromatolity, i trawertyny mchowe reprezentowane przez osady występujące w profilu Raclawki i na stanowisku w Gliczarowie. Znikoma ilość frakcji organicznej w osadach tego typu na ogół uniemożliwia określenie wartości wieku pozornego T_{app} z porównania dat frakcji węglanowej i organicznej.
- B. Martwice (onkoidy, trawertyny mchowe oraz muły wapienne) wytrącające się z wód o niskiej lub zmiennej energii. Ten typ onkoidów i trawertynów mchowych występuje w osadach profili w Rzerzusni i Trzebienicach. Muły wapienne ze znaczną zawartością humusu umożliwiają określenie wieku pozornego T_{app} z pomiarów T_c i T_{org} .
- C. Muły wapienne wytrącające się w wodach o maksymalnie niskiej energii przepływu, w warunkach sedymentacji semilimnicznej. Osady tego typu występują w profilu Sieradowice.

Przytoczone uwarunkowania przebiegu procesów sedymentacji powinny znaleźć swoje odbicie w składzie izotopowym węgla w próbkach osadu, to znaczy w wartościach A_0 i $\delta_{c^{13}C}$, a zatem i w wartości wieku pozornego T_{app} . W szczególności na istotną rolę zależności $\delta_{c^{13}C}$ od turbulencji przepływu dla współczesnych martwic źródłowych zwracają uwagę modele, w których przebieg procesu sedymentacji uwarunkowany jest zmianą składu chemicznego wody na skutek dyfuzyjnej ucieczki CO_2 (Uzdowski et al, 1979; Dandurand et al, 1982; Michaelis et al, 1985).

5.1. Skład izotopowy węgla w badanych profilach martwic z południowej Polski oraz w profilach z południowej Anglii

Wielkościami mierzonymi bezpośrednio w metodzie radiowęglowej są aktywność węgla ^{14}C oraz wartość $\delta^{13}\text{C}$ w chwili obecnej. W cyklu procesów prowadzących do sedymentacji osadu izotop ^{14}C podlega naturalnemu frakcjonowaniu izotopowemu, przebiegającemu podobnie jak frakcjonowanie izotopu ^{13}C . Jeżeli w dalszej swojej historii osad nie podlega redepozycji i diagenecie, to znaczy późniejsze procesy nie wprowadzają dodatkowego frakcjonowania izotopów węgla, a zmiany koncentracji izotopu ^{14}C zachodzą wyłącznie pod wpływem procesu zaniku promieniotwórczego, to aktualnie mierzona wartość $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ w próbce osadu można przyjąć za miarę aktywności początkowej izotopu ^{14}C w osadzie. Poszukiwanie zatem zależności zmierzonego wieku próbki od wartości $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ powinno dostarczyć informacji o wpływie procesów frakcjonowania na wartość wieku pozornego osadu.

Na rysunku 12 przedstawione są wartości $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ frakcji węglanowej próbek w funkcji wieku T_{C} tej frakcji oraz w funkcji wieku frakcji organicznej T_{Org} dla poszczególnych badanych profili osadów z obszaru Polski południowej oraz dla profili z terenu Anglii, badanych przez Thorpego et al (1981). Dane liczbowe dla profili Folkestone oraz Thatcham Reedbeds zostały zaczerpnięte z cytowanej pracy, przy czym wartości T_{C} obliczono z podanych w niej zmierzonych aktywności ^{14}C w próbkach oraz unormowan ze względu na wartość $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$. Linie ciągłe na wykresach na rys. 12 przedstawiają proste o równaniach

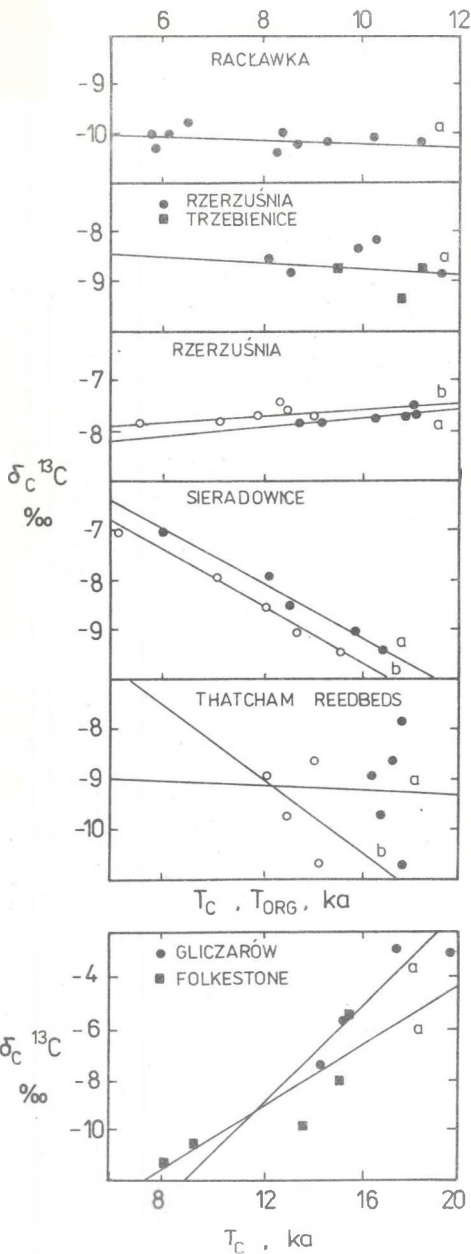
$$\delta_{\text{C}}^{13}\text{C} = a_{0\text{C}} + a_{1\text{C}}T_{\text{C}} \quad (18)$$

lub

$$\delta_{\text{C}}^{13}\text{C} = a_{0\text{R}} + a_{1\text{R}}T_{\text{Org}} \quad (19)$$

dopasowane do wyników doświadczalnych metodą najmniejszych kwadratów. Wartości $a_{0\text{C}}$, $a_{1\text{C}}$, $a_{0\text{R}}$, $a_{1\text{R}}$ oraz współczynniki korelacji r_{C} i liczby punktów doświadczalnych w każdej z grup są zestawione w tabeli 4. W wyszczególnionych w niej rodzajach martwic symbolem A oznaczone są muły wapienne, symbolem B - pozostałe typy martwic. W obliczeniach nie uwzględniono dwóch próbek o wyraźnie zawyżonych wartościach $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ (ok. -6.5‰) pobranych z zaburzonych fragmentów profilu w Rzerzusi w pobliżu przerw erozyjnych. Dane zamieszczone w tabeli 4 wskazują, że zależność $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ od wieku frakcji węglanowej T_{C} w profilach Raciawki, Rzerzusi, Trzebienic i Thatcham Reedbeds może być uważana za nieistotną. Dla profili tych w tabeli 4 podane są dodatkowo wartości średnie $\langle\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}\rangle$. Z danych przedstawionych w tej tabeli wynika, że zbliżone do siebie (w granicach błędów) średnie wartości $\langle\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}\rangle$ mają próbki martwic typu onkoidów i trawertynow mchowych z profili osadów z Rzerzusi i Trzebienic. Są to profile osadów wykształconych na tym samym podłożu wapiennym (wapień jurajski i kredowy) z wód o podobnej energii przepływu.

Równocześnie można zauważyć, że ten sam typ martwic (onkoidy, stromatolity, trawertyny mchowe) spotykany w profilach Rzerzusi i Trzebienic



oraz w profilu Raclawki posiada istotnie różniące się średnie wartości $\langle \delta_C^{13C} \rangle$. Profile tych osadów zostały wykształcone na różnych podłożach wapiennych (Rzerzusznia i Trzebieńnice - jak wyżej, Raclawka - wapień dolnego karbonu), z wód źródłowych o różnej energii przepływu. Osady onkoidów i stromatolitów z Raclawki wytrącone zostały z wód o przepływie silnie turbulentnym, zaś onkoidy i trawertyny mchowe z Rzerzuszni i Trzebieńnic - z wód o średniej energii. Istotna zależność δ_C^{13C} od energii przepływu widoczna jest na przykładzie pojedynczego profilu osadów z Rzerzuszni, gdzie próbki mułów wapiennych wytrączanych z wód o skrajnie niskiej energii przepływu posiadają wyższą wartość $\langle \delta_C^{13C} \rangle$ aniżeli onkoidy i trawertyny mchowe.

Brak jest, niestety, szczegółowych danych o rodzaju osadów z profili Folkestone i Thatcham Reedbeds (autorzy w cytowanej pracy nie wyróżniają typów martwic). Profil osadów z Thatcham Reedbeds wykształcił się na podłożu skalnym z okresu górnej jury i środkowej kredy, a więc na podłożu podobnym do podłoża wapiennego profilu osadów z Rzerzuszni i Trzebieńnic. Można również zauważyć, że średnia

Rys. 12. Wartości δ_C^{13C} w osadach martwic wapiennych w funkcji T_C i T_{ORG} . Linia a opisana równaniem (18), linia b opisana równaniem (19)
 Fig. 12. Values of δ_C^{13C} in calcareous tufa sediments in function of T_C and T_{ORG} . Line (a) is described by eq. (18), line (b) - by eq. (19)

Tabela 4

Parametry prostych najmniejszych kwadratów
opisywanych równaniami (18) i (19)

| Profil (podłoże) | Ta | O/Cb | a _{OC} ‰ (PDB) | a _{1C} ‰ (PDB)/Ka | r | n | <δ ¹³ C> ‰ (PDB) |
|--|----|------|----------------------------|-------------------------------|-------|----|--------------------------------|
| Sieradowice (Wapień dewonskie) | A | C | -3.71±0.41 | -0.45±0.05 | -0.99 | 5 | - |
| | A | O | -4.10±0.25 | -0.55±0.03 | -0.99 | 5 | - |
| Rzerzusnia (Jura, kreda) | A | C | -8.87±0.49 | 0.12±0.05 | 0.78 | 6 | -7.67±0.08 |
| | A | O | -8.25±0.38 | 0.07±0.05 | 0.61 | 6 | - |
| Rzerzusnia i Trzebieńce (jak wyżej) | B | C | -7.85±1.64 | -0.08±0.16 | -0.22 | 8 | -8.68±0.14 |
| Racławka (Dolny karbon, wapień) | B | C | -9.91±0.22 | -0.03±0.03 | -0.41 | 10 | -10.11±0.06 |
| Thatcham Reedbeds (Górna kreda) | B | C | -8.37±26.38 | -0.07±2.48 | -0.02 | 5 | -9.14±0.49 |
| | B | O | -3.01±11.30 | -0.74±1.29 | -0.38 | 4 | - |
| Gliczarów (Trzeciorzęd) | B | C | -20.7±1.9 | 1.0±0.3 | 0.92 | 4 | - |
| Folkestone (Górna kreda) | B | C | -16.6±2.3 | 0.62±0.18 | 0.88 | 5 | - |
| | B | O | -23.6±5.8 | 1.6±0.7 | 0.92 | 3 | - |

a) typ osadu: A - muły wapienne, B - pozostałe typy osadów martwicowych;
b) C - frakcja węglanowa, O - frakcja organiczna

wartość <δ¹³C> w tym profilu pokrywa się ze średnią wartością <δ¹³C> otrzymaną dla onkoidów i trawertynów mchowych z profili w Rzerzusni i Trzebieńcach. Powyższe fakty, jak również sporadyczna obecność frakcji organicznej w próbkach osadów z Thatcham Reedbeds, wskazują mogą na zakwalifikowanie większości próbek z tego profilu do typu osadów martwicowych wytrącanych z wód o średniej energii przepływu.

Obserwowane różne trendy zmian i różne korelacje między δ¹³C i T_C wydają się wskazywać na istotną zależność składu izotopowego w

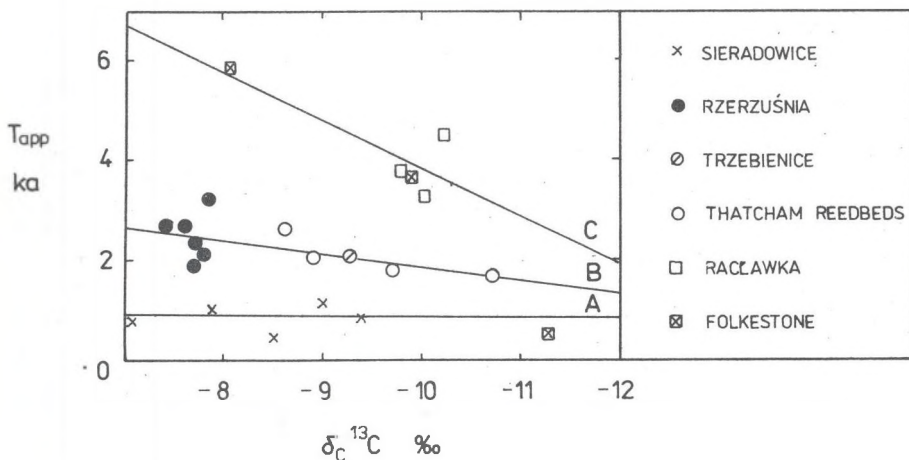
próbkach martwic od warunków sedymentacji osadu, to znaczy od rodzaju podłoża skalnego oraz warunków hydrodynamicznych przepływu (od energii wody).

5.2. Zależność wieku pozornego martwic wapiennych od składu izotopowego węgla

Zależność między eksperymentalnie określonymi (z równania 14) wartościami T_{app} a wartościami δ_C^{13C} dla pojedynczych próbek ze wszystkich badanych profili oraz profili Folkestone i Thatcham Reedbeds, jest przedstawiona na rys. 13. Punkty wykresu grupują się, jak łatwo zauważyć, w trzy w przybliżeniu liniowe zbiory. Do każdego zbioru punktów można zatem zastosować aproksymację liniową

$$T_{app} = a_0T + a_1T\delta_C^{13C} \quad (20)$$

przy stosunkowo wysokim poziomie istotności. Proste otrzymane metodą



Rys. 13. Zależność między eksperymentalnie określonymi wartościami T_{app} i δ_C^{13C} dla profili osadów martwic z południowej Polski i południowej Anglii (Folkestone, Thatcham Reedbeds; Thorpe et al, 1981)

Fig. 13. Dependence of experimentally determined values of T_{app} upon δ_C^{13C} values for profiles of calcareous tufa from southern Poland and southern England (Thatcham Reedbeds, Folkestone; Thorpe et al, 1981)

najmniejszych kwadratów są zaznaczone na rys. 13 w postaci linii oznaczonych literami A, B i C. Wartości a_0T , a_1T , współczynniki korelacji oraz liczby punktów eksperymentalnych n zestawione są w tabeli 5.

Tabela 5

Parametry prostych najmniejszych kwadratów (PNK) opisanych równaniem (20)

| Stanowisko | PNK | a_{OT} Ka | a_{1T} Ka/% | r | n | $\langle T_{app} \rangle$ Ka | $\Delta\delta^{13}C$ ‰(PDB) | ΔT_{app} Ka |
|-------------------------|-----|------------------|------------------|-------|----|---------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Sieradowice | A | 0.86 ± 1.40 | 0.006 ± 0.17 | -0.02 | 5 | 0.91 ± 0.12 | 2.40 | 0.02 |
| Rzeczusnia ^a | B | 4.41 ± 0.98 | 0.25 ± 0.11 | 0.59 | 11 | 2.46 ± 0.20 | 0.43 | 0.11 |
| Trzebieńce | | | | | | 2.10 ± 0.16^b | - | - |
| Thatcham Reedbeds | | | | | | 2.10 ± 0.20 | 2.90 | 0.72 |
| Racławka | C | 13.50 ± 3.27 | 0.96 ± 0.34 | 0.72 | 5 | 3.90 ± 0.34 | 0.50 | 0.48 |
| Folkestone | | | | | | | 5.90 | 5.68 |
| Trzebieńce ^c | - | | | | 8 | 2.28 ± 0.25 | 1.13 | 0.28 |
| Rzeczusnia | | | | | | | | |
| Gliczardów | - | | | | 4 | - | 4.72 | 4.53 |

a) muły wapienne;

b) pojedyncza wartość wieku pozornego;

c) pozostałe typy osadów martwic

Możliwość zastosowania trzech różnych aproksymacji liniowych do zależności wieku pozornego T_{app} od $\delta_c^{13}C$ wskazuje na zależność T_{app} od rodzaju martwicy i rodzaju podłoża. Przebieg zależności T_{app} od wartości $\delta_c^{13}C$ dla osadów z profilu w Sieradowicach (wykształconych na podłożu wapieni dewońskich) wskazuje na brak korelacji między T_{app} i $\delta_c^{13}C$, pomimo stosunkowo dużych zmian wartości $\delta_c^{13}C$ w profilu (obserwowana różnica $\Delta\delta_c^{13}C$ wynosi 2.40‰), zaś mała wartość wieku pozornego ($\langle T_{app} \rangle = 910 \pm 120$ lat) oraz rosnący trend zmian $\delta_c^{13}C$ z wiekiem rzeczywistym osadu (T_{org}) jest typowy dla sedymentacji limnicznej (Geyn, 1970b; 1983).

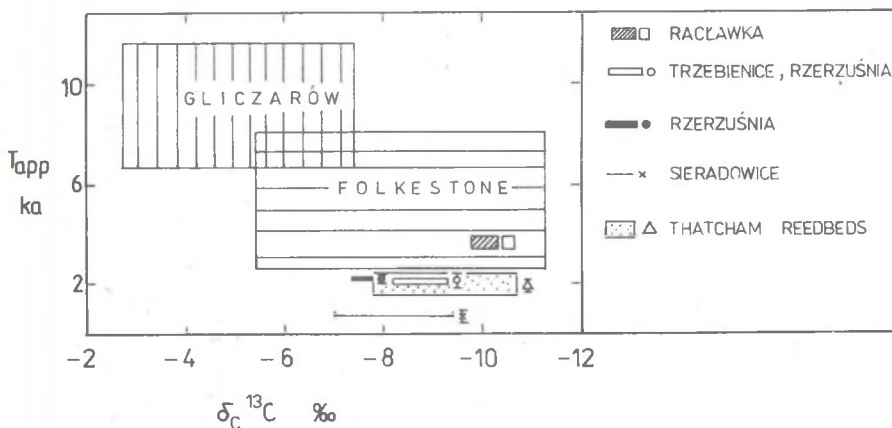
Prosta B na rys. 13 aproksymuje zależność T_{app} od wartości $\delta_c^{13}C$ dla osadów z profili Rzeczusni i Trzebieńce (podłoże - górna jura i środkowa kreda; niska energia wody) oraz osadów ze stanowiska Thatcham Reedbeds (podłoże - górna kreda). Muły wapienne z profilu Rzeczusni, zawierające znaczną ilość humusu rozłożone są w całym profilu, na przemian z osadami martwic, co umożliwiło stosunkowo dokładne określenie T_{app} . Wiek pozorny osadów ze stanowiska Thatcham Reedbeds został określony z porównania wartości T_c z wartościami T_{org} otrzymanymi dla znajdującego w osadach materiału detrytycznego (Thorpe et al. 1981).

Próbki martwic o dużej wartości T_{app} , niezależnie od rodzaju podłoża (Racławka - dolny karbon, wysoka energia wody; Folkestone - górna kreda) dają się opisać wspólną zależnością wieku pozornego T_{app} od wartości $\delta_c^{13}C$. Przy obliczeniu współczynników równania prostej C odrzucony został, jako ewidentnie odstający, wynik pomiaru próbki z profilu Folkestone, dla której wiek pozorny T_{app} , określony z pomiaru wieku T_{org} frakcji organicznej wynosi 580 lat.

W tabeli 5 podane są również średnie wartości wieku pozornego $\langle T_{app} \rangle$

wraz z błędem ($\langle \Delta T_{app} \rangle$ - średni błąd kwadratowy) dla tych profili osadów (z wyróżnieniem typu osadów występujących w profilu), dla których zależność wieku pozornego T_{app} od wartości $\delta_C^{13}C$ nie wydaje się istotna w obserwowanym przedziale zmian $\delta_C^{13}C$. Natomiast wartości $\Delta \delta_C^{13}C$ oznaczają maksymalne obserwowane zmiany $\delta_C^{13}C$ w danym profilu osadów (z wyróżnieniem typu osadów martwicowych), zaś ΔT_{app} - odpowiadające tym zmianom przedziały wartości wieku pozornego obliczone z równań prostych A, B lub C.

Związek między ΔT_{app} a $\Delta \delta_C^{13}C$ jest zilustrowany na rys. 14 za pomocą odpowiednich prostokątów. Obok prostokątów zaznaczone są wartości $\langle T_{app} \rangle \pm \langle \Delta T_{app} \rangle$. Dla martwic ze stanowiska w Gliczarowie (trawertyny mchowe i stromatolity), dla których brak eksperymentalnie określonej wartości T_{app} , przedział zmian ΔT_{app} został wyznaczony z równania prostej C (por. dane z tabeli 5). Uzasadnieniem tego kroku jest podobny trend zmian $\delta_C^{13}C$ z wartościami wieku T_C jak dla profilu osadów z Folkestone, oraz duży, jak i dla Folkestone, przedział zmian $\Delta \delta_C^{13}C$.



Rys. 14. Obserwowane średnie wartości wieku pozornego $\langle T_{app} \rangle$ oraz obserwowane maksymalne wartości zmian $\delta_C^{13}C$ i odpowiadające im przedziały ΔT_{app} oszacowane z równań prostych A, B i C

Fig. 14. Observed mean values of apparent age $\langle T_{app} \rangle$ and observed ranges of $\delta_C^{13}C$ change and corresponding intervals ΔT_{app} estimated from equations of straight lines A, B and C

Z przedstawionych rozważań i faktów doświadczalnych wynika możliwość wydzielenia dwóch grup profili osadów martwicowych: o stałej i o zmiennej wartości wieku pozornego T_{app} w profilu. W następnych dwóch rozdziałach

zostanie przeprowadzona szczegółowa dyskusja wyników dla tych właśnie dwóch zasadniczo różniących się grup profili.

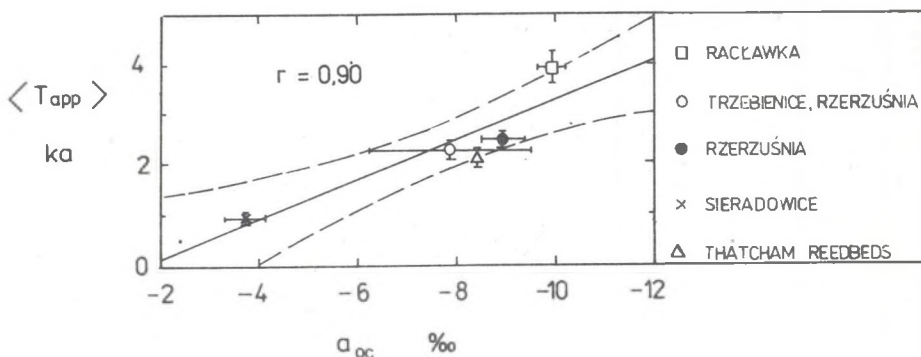
5.3. Profile osadów o stałej wartości wieku pozornego

Profile o stałej wartości wieku pozornego określić można jako profile, dla których przewidywany przedział zmienności wieku pozornego ΔT_{app} wyznaczony równaniami prostych A, B lub C, jest mniejszy od faktycznie obserwowanego rozrzutu $\langle \Delta T_{app} \rangle$ w próbkach z tego profilu, czyli

$$\Delta T_{app} < \langle \Delta T_{app} \rangle. \quad (21)$$

Warunek ten spełniają wszystkie profile osadów, przedstawione w tabeli 5 (por. również rys. 14), za wyjątkiem martwic ze stanowisk w Gliczarowie i Folkestone. Dla tych stanowisk przyjęcie stałej wartości wieku pozornego nie wydaje się uzasadnione.

Na rys. 15 przedstawiono średnie wartości wieku pozornego $\langle T_{app} \rangle$ w funkcji parametru a_{OC} prostych opisanych równaniem (18). Można zauważyć, że parametr a_{OC} prostych (18) jest równy ekstrapolowanej do $T_C = 0$ wartości δ_C^{13C} w profilu. W przypadku mułów wapiennych z profili w Sieradowicach i Rzerzuśni stwierdza się istotnie różne od zera współczyn-



Rys. 15. Zależność średniej wartości wieku pozornego $\langle T_{app} \rangle$ od wartości δ_C^{13C} ekstrapolowanej do $T_C=0$ zgodnie z równaniem (18) dla profili osadów ze stałą wartością T_{app} . Linia ciągła - prosta opisana równaniem (22), linia przerywana - granice błędów (1sigma) dla $\langle T_{app} \rangle$

Fig. 15. Dependence of mean value of apparent age $\langle T_{app} \rangle$ upon value of δ_C^{13C} (extrapolated to $T_C = 0$ according to eq. (18)) for profiles with constant value of T_{app} . Solid line denotes least squares line described by eq. (22); dashed lines denote $\pm 1\sigma$ limits for $\langle T_{app} \rangle$

niki korelacji między $\delta_{C^{13}}$ i T_C . w pozostałych przypadkach korelacja ta jest nieistotna. Pomimo tak zasadniczych różnic charakterystyk tych profili, na rys. 15 widoczny jest wyraźnie liniowy układ punktów, co uzasadnia zastosowanie aproksymacji liniowej. Dopasowana prosta najmniejszych kwadratów jest opisana równaniem

$$\langle T_{app} \rangle = (-0.78 \pm 1.63) - (0.40 \pm 0.20) a_{OC} \quad [ka]. \quad (22)$$

Współczynnik korelacji wynosi $r = -0.90$. Liniami przerywanymi zaznaczone zostały granice błędów przewidywanych wartości $\langle T_{app} \rangle$ dla zadanych wartości a_{OC} .

Jeżeli przyjąć opisywaną równaniem (22) zależność za istotną, to można stwierdzić, że niezależnie od rodzaju martwic wapiennych (muły wapienne, stromatolity, onkoidy, trawertyny mchowe) oraz rodzaju podłoża, skład izotopowy węgla w profilu osadów pozwala określić wartość wieku pozornego dla danego profilu. W świetle powyższych obserwacji stała wartość wieku pozornego w profilach osadów wykazują:

1) muły wapienne, wytrącające się w wodach stagnujących lub o niskiej energii (reprezentowane przez profile Sieradowic i Rzerzuśni); dla tych osadów istotną korelacją pomiędzy $\delta_{C^{13}}$ i T_C nie wpływa na wartość wieku pozornego T_{app} .

2) martwice wytrącające się w turbulentnym strumieniu przepływu (onkoidy, stromatolity, trawertyny mchowe), dla których stwierdza się brak istotnej korelacji pomiędzy $\delta_{C^{13}}$ a T_C . Osady takie reprezentowane są w profilach Raclawki, Rzerzuśni i Trzebień. W tym przypadku średnia wartość $\langle \delta_{C^{13}} \rangle$ dla danego profilu pokrywa się z wartością ekstrapolowaną a_{OC} .

5.4. Profile osadów o zmiennej wartości wieku pozornego

Podobny trend zmian oraz istotną korelację między $\delta_{C^{13}}$ i T_C obserwuje się dla martwic z Gliczarowa i Folkestone. Równocześnie, określone doświadczalnie dla profilu Folkestone wartości wieku pozornego T_{app} wykluczają możliwość przyjęcia stałej wartości T_{app} dla tego profilu. Trawertyny mchowe i stromatolity z Gliczarowa nie tworzą jednolitego profilu, lecz rozmieszczone są na stoku wzgórza w postaci pojedynczych gniazd martwic (rys. 11). Dla żadnej z badanych próbek ze stanowiska w Gliczarowie nie udało się określić eksperymentalnie wartości T_{app} .

W tabeli 6 zestawione są wyniki pomiarów T_C , T_{org} , $\delta_{C^{13}}$, oraz doświadczalnie wyznaczone wartości T_{app} dla osadów z powyższych stanowisk. Kolejność próbek w profilu Folkestone została podana za autorami (Thorpe et al, 1981) według ich ułożenia w profilu, poczynając od stropu osadów. Przez $T_{C_{app}}$ oznaczone są wartości wieku pozornego obliczone z równania (20) (prosta C, rys. 13) z błędami $\Delta T_{C_{app}}$ wynikającymi z dokładności zastosowanej aproksymacji liniowej, zaś podane w tabeli 6 różnice $(T_C - T_{C_{app}})$ są przewidywanymi wartościami wieku rzeczywistego

próbek (T_{pr}). Błąd tych wartości jest praktycznie równy ΔT_{Capp} . Mała wartość T_{app} dla pierwszej z próbek z profilu Folkestone (580 lat), oraz mała szybkość sedymentacji osadu w górnej części profilu (około 0.2 mm/rok) pozwala zakwalifikować ją do grupy mułów wapiennych wytrącających się w wodach o niskiej energii. W dolnej części profilu szybkość sedymentacji wynosi około 1.5 mm/rok, co jest wartością typową dla martwic wytrącających się w wodach o wyższej energii (Pazdur et al, 1987, w druku), również eksperymentalnie określony wiek pozorny T_{app} jest duży (3770 oraz 5920 lat). Powyższe fakty, jak również zachowanie prawidłowej sekwencji dat w profilu wskazuje, że do obliczeń T_{Capp} dla pierwszych dwóch próbek nie można stosować tej samej aproksymacji, co dla trzech próbek z dolnej części profilu osadów.

Tabela 6

Porównanie zmierzonych wartości wieku pozornego (T_{app})
z przewidywanymi wartościami teoretycznymi T_{Capp} ,
wyliczonymi według równania (20) prostej C

| Stanowisko | Próbka | Głęb. cm | T_c lat | Torg lat | $\delta_c^{13}C$ ‰ (PDB) | T_{app} lat | T_{Capp} lat | T_{pr} lat |
|------------------------|----------|-------------|--------------|-------------|-----------------------------|------------------|-------------------|-----------------|
| Folkestone Kent, UK | HAR-3987 | 91-95 | 8080 | 7500 | -11.3 | 580 | 2650±500 | 5430 |
| | HAR-3094 | 94-99 | 9320 | - | -10.5 | - | 3420±320 | 5900 |
| | HAR-3900 | 112-116 | 15,610 | - | -5.4 | - | 8320±1120 | 7280 |
| | HAR-3902 | 125-140 | 12,670 | 8900 | -9.9 | 3770 | 4000±230 | 8670 |
| | HAR-3690 | 160-185 | 15,220 | 9300 | -8.0 | 5920 | 5820±160 | 9000 |
| Gliczarów Podhale | G12/83 | | 15,280 | - | -5.56 | - | 8160±1080 | 7120 |
| | G11/83 | | 19,680 | - | -2.76 | - | 10,850±1800 | 8830 |
| | G115/83 | | 17,490 | - | -2.67 | - | 10,940±1830 | 6550 |
| | G1-Id | | 14,530 | - | -7.39 | - | 6410±610 | 8120 |

Widoczna w danych zawartych w tabeli 6 inwersja dat T_c próbek z głębokości od 112 do 116 cm i od 125 do 140 cm nie występuje dla wartości wieku skorygowanego ($T_c - T_{Capp}$), szacowanych na podstawie równania (20) prostej C. Oznacza to, że obserwowana inwersja dat T_c wynika z różnic w składzie izotopowym węgla w tych próbkach. Analogicznie wyznaczone wartości wieku skorygowanego martwic z Gliczarowa wskazują na ich powstanie we wczesnym i środkowym holocenie. Biorąc pod uwagę granice błędów, które wykraczają poza przedział czasowy holocenu, nie można wykluczyć nieco starszego wieku tych martwic. Stosunkowo duże błędy ΔT_{Capp} dla próbek z Gliczarowa wynikają z wysokich wartości $\delta_c^{13}C$ tych próbek i związanej z tym konieczności ekstrapolacji liniowej poza obserwowany doświadczalnie przedział zmian T_{Capp} w funkcji $\delta_c^{13}C$ w celu wyznaczenia wartości T_{Capp} . Oszacowane wartości wieku są zgodne z wynikami analizy malakofauny w próbce G1-Id (Alexandrowicz, 1985), wskazującymi na holocenijski wiek tych osadów.

Wysokie wartości $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$ dla martwic ze stanowiska w Gliczarowie nie znajdują odpowiednika w pozostałych stanowiskach martwic, tym bardziej że wartość $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$ dla skał podłoża jest równa $-3,48\text{‰}$, zaś najwyższa zmierzona wartość $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$ w badanych próbkach wynosi $-2,67\text{‰}$. Równocześnie wartości $\delta_{\text{C}}^{18\text{O}}$ w tych próbkach są zawarte w przedziale od $-10,85$ do $-8,89\text{‰}$ (względem standardu PDB, por. tab. 3). Są to wartości typowe dla martwic z pozostałych profili osadów, co wskazuje, że wytrącanie martwic następowało z wód opadowych. Stosunkowo wysokie wartości $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$ w próbkach mogą być powodowane rozpuszczaniem juweń ilnego CO_2 wydobywającego się ze skał podłoża podczas ruchów tektonicznych, w wodach opadowych infiltrujących skały podłoża.

5.5. Dyskusja i podsumowanie

Pomimo opublikowania licznych cytowanych wcześniej prac, przedstawiających uwarunkowania procesu sedymentacji martwic współcześniezych oraz próby modelowego opisu przebiegu tych procesów (w szczególności prace Usdowskiego et al), nie wydaje się na razie możliwe ilościowe (modelowe) ujęcie zależności między aktywnością początkową izotopu ^{14}C (lub wiekiem pozornym) a składem izotopowym i chemicznym złożonego układu otwartego, jaki tworzą: woda źródłowa, gleba (będąca źródłem aktywnego CO_2), podłoże skalne (będące źródłem starego, nieaktywnego węgla), rośliny wodne pobierające CO_2 z wody w procesach fotosyntezy, oraz nie wymienione elementy środowiska, określające przebieg procesu sedymentacji. Niemniej jednak obieg węgla w wymienionym układzie powinien znajdować swoje odbicie w końcowym składzie izotopowym węgla w badanej próbce osadu w postaci określonych wartości mierzonych parametrów (A_0 , $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$). Z tego powodu wydaje się celowym poszukiwanie pewnych zależności empirycznych w postaci korelacji pomiędzy mierzonymi bezpośrednio wielkościami (T_{C} , T_{org} , T_{app} i $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$) nawet bez szczegółowej geochemicznej i sedymentologicznej interpretacji przebiegu procesów fizykochemicznych prowadzących do takiej, a nie innej wartości wieku pozornego martwic wapiennych.

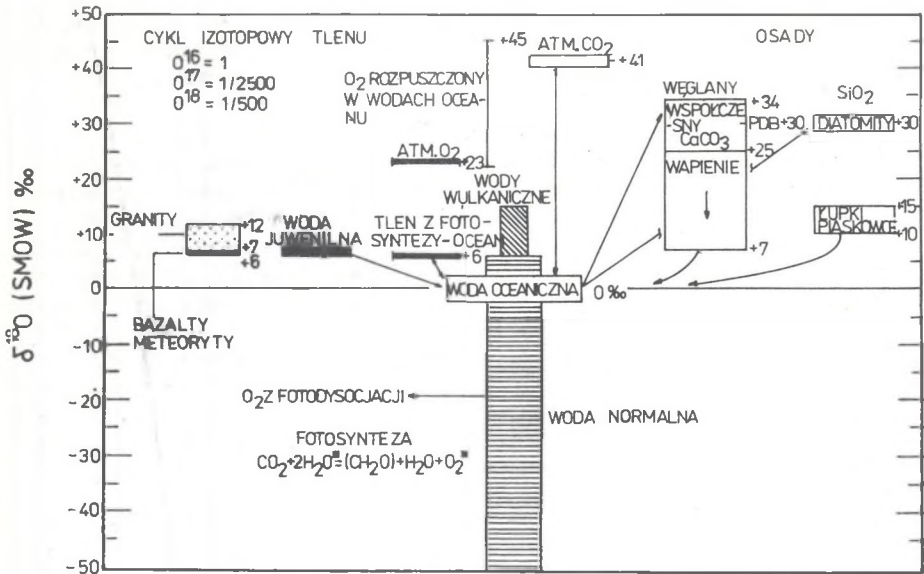
W kontekście modelowania przebiegu procesów sedymentacji martwic na szczególną uwagę zasługuje profil osadów występujących w Dolinie Racławki. Eksperymentalnie określona średnia wartość wieku pozornego T_{app} w tym profilu wynosi 3900 ± 350 lat, co odpowiada początkowej koncentracji izotopu ^{14}C w osadzie $A_0 = 62$ pmc. Wartość $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$ dla węglanów dolnego karbonu, na których wykształcony jest ten profil osadów wynosi $+2,42\text{‰}$, zaś średnia wartość $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$ w profilu martwic równa jest $-10,11\text{‰}$. Aktywność początkowa A_0 wyznaczona z równania modelu zamkniętego przy przyjęciu podanych wartości liczbowych (zakładając dodatkowo $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}} = -25\text{‰}$, por. równanie (10), rozdz. 3.2) wynosi 55 pmc. Zbliżone wartości A_0 uzyskane eksperymentalnie i obliczone z modelu układu zamkniętego wskazują między innymi na wierny zapis w osadzie składu izotopowego węgla zawartego w wodzie, jak też na znikomy udział zjawisk parowania podczas sedymentacji martwic w silnie turbulentnym przepływie. Dla mar-

twic z profili w Rzerzuśni i Trzebieńnicach doświadczalnie wyznaczone wartości $\langle \delta_{\text{C}}^{13\text{C}} \rangle$ i A_0 wynoszą odpowiednio -8.68 ‰ i 75 pmc. Pokrycie się doświadczalnej wartości A_0 z wartością uzyskaną z modelu układu zamkniętego wymagałoby wystąpienia dla skał podłoża wartości $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}} = + 400$ ‰, co jest wartością absurdalną. Dla mułów wapiennych Sieradowic stwierdza się stałą wartość A_0 w profilu, pomimo znacznych systematycznych zmian $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$, co również wyklucza możliwość stosowania modelu układu zamkniętego.

Nieadekwatny do obserwowanych wartości aktywności początkowej A_0 jest również model zaproponowany przez Mooka (1976, 1980), dyskutowany w rozdziale 3.3. Wartość A_0 określona według tego modelu z równania (12) nie jest zbyt czuła na zmiany wartości pH wody, natomiast silnie zależy od wartości $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$ jonów HCO_3^- w roztworze. Przy założeniu $\text{pH} = 7.5$ dla wody z której wytrąca się osad, i przyjęciu dla stałych dysocjacji wartości $K_1 = 4.14 \cdot 10^{-7}$ oraz $K_2 = 4.18 \cdot 10^{-11}$, obliczone wartości A_0 dla próbek martwic z Doliny Raciławki (przy wstawieniu do wzoru (12) otrzymanych doświadczalnie wartości $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$) zawierają się w granicach od 20 do 30 pmc. Analogiczne obliczenia dla martwic ze stanowisk w Rzerzuśni i Trzebieńnicach prowadzą do pozbawionych fizycznego sensu ujemnych wartości A_0 , sięgających nawet -21 pmc, przy czym najwyższe dodatnie wartości A_0 wynoszą 9 pmc (Malicki, 1985). Uzyskanie z tego modelu poprawnych wartości A_0 , zgodnych z wynikami eksperymentalnymi, wymagałoby przyjęcia dla martwic Raciławki wartości $\delta_{\text{C}}^{13\text{C}}$ równej około -170 ‰, a dla martwic z Rzerzuśni i Trzebieńnic około -150 ‰. Dla martwic z profilu w Sieradowicach wszystkie obliczone według modelu Mooka wartości A_0 są ujemne.

6. SKŁAD IZOTOPOWY TLENU MARTWIC WAPIENNYCH I PRÓBA REKONSTRUKCJI PALEOTEMPERATUR HOLOCENU

Cykl izotopowy tlenu w przyrodzie, przedstawiony na rys. 16 (według Craiga, 1963) prowadzi do różnic w składzie izotopowym tego pierwiastka w litosferze, hydrosferze, biosferze i atmosferze. Słodkowodne osady węglanowe (nacieki jaskiniowe, osady jeziorne, martwice wapienne) stanowią



Rys. 16. Cykl izotopowy tlenu w przyrodzie (Craig, 1963)

Fig. 16. Natural isotopic cycle of oxygen (Craig, 1963)

niewielkie, ale znaczące ogniwo tego cyklu. W osadach tych znajduje odbicie głównie skład izotopowy tlenu zawartego w hydrosferze i atmosferze. Zależność od temperatury składu izotopowego tlenu (rzadziej składu izotopowego węgla) w wodach oceanicznych i opadach zostaje stosunkowo

wiernie zapisana w osadach węglanowych morskich i lądowych, zarówno współczesnych, jak i kopalnych. Fakt ten pozwala na wykorzystanie tego zapisu do rekonstrukcji zmian paleoklimatycznych.

Spośród badanych osadów węglanowych niewątpliwie największe znaczenie mają badania składu izotopów stabilnych w rdzeniach głębokomorskich (Shackleton, Ópdyke, 1976; Berger et al, 1985), które stały się podstawą tak zwanej stratygrafii izotopowej czwartorzędu (Kukla, 1977), będącej równocześnie podziałem czwartorzędu na okresy ciepłe i zimne. Podobny cel mają stosunkowo liczne badania nacieków Jaskiniowych (Geyh, Schillath 1966; Geyh, 1970a,b; Hendy, Wilson, 1968; Thompson et al, 1974, 1976; Harmon et al, 1978; 1979; Harmon, 1979; Schwarcz et al, 1976; Hennig et al, 1983; Nakai, Shirai, 1977; Gaskoynne et al, 1980; Siegenthaler et al, 1984; Vogel, 1983). Bardziej dostępne, i tym samym częściej badane są osady jeziorne, jednak ze względu na większą złożoność procesów sedymentacji tych osadów, zależnych nie tylko od czynników fizykochemicznych, lecz także biologicznych, interpretacja tych wyników jest bardziej skomplikowana, i niekiedy możliwa dopiero w połączeniu z wynikami badań geochemicznych, paleontologicznych i paleobotanicznych (Stuiver, 1970; Covich, Stuiver, 1974; Eicher, Siegenthaler, 1976; 1981; Geyh, 1983; Müller, Wagner, 1978; Bischoff et al, 1985; Nakai, Shirai, 1977; Siegenthaler, Eicher, 1985; Abel et al, 1982; Hillaire-Marcel et al, 1983; Mörner, Wallin, 1977).

Badania izotopowe węglanów pedogenicznych (caliche, konkrecje, cementy) są przeważnie źródłem informacji o przebiegu procesów diagenetycznych związanych z krążeniem wód gruntowych (Allan, Matthews, 1982; Magaritz, 1983) i jedynie pośrednio umożliwiają uzyskanie informacji paleoklimatycznych. Natomiast skład izotopowy tlenu i węgla w wapiennych martwicach źródłowych, wytrącających się z normalnych wód powierzchniowych na obszarach krasowych wydaje się być czułym wskaźnikiem zmian paleoklimatycznych.

Prace poświęcone badaniu izotopów stabilnych w martwicach wapiennych i interpretacji paleoklimatycznej wyników są jednak dosyć nieliczne, ponadto dotyczą one głównie martwic wytrącających się w źródłach gorących oraz mineralnych (Savelli, Wedepohl, 1969; Friedman, 1970; Demovic et al, 1972; Gonfiantini et al, 1968; Buccino et al, 1978; D'Argenio et al, 1983). Wody te słabo reagują na zmiany środowiska zachodzące na powierzchni Ziemi, co powoduje, że osady z nich wytrącone nie mają większego znaczenia dla rekonstrukcji zmian klimatu.

Sedymentacja martwic wapiennych, wytrącających się z normalnych wód powierzchniowych jest w dużym stopniu zależna od warunków klimatycznych w danym regionie, w szczególności od temperatury i wilgotności oraz od intensywności wegetacji roślinnej. Znajduje to odbicie w składzie izotopowym tlenu i węgla w osadzie. Dotychczasowe badania składu izotopowego węgla i tlenu w martwicach wapiennych obejmowały głównie martwice współczesne (Usdowski et al, 1979; Dandurand et al, 1982; Michaelis et al, 1985; Thorpe et al, 1980) oraz sporadycznie martwice kopalne (Thorpe et al, 1981; Preece et al, 1986).

6.1. Zależność składu izotopowego tlenu wód opadowych od temperatury

Skład izotopowy tlenu w wodzie pochodzącej z opadów atmosferycznych zależy od przemian fizycznych, jakim podlega para wodna zawarta w atmosferze, i związanych z tymi procesami zjawisk frakcjonowania izotopowego. Cyrkulacja mas powietrza z zawartą w nim parą wodną powoduje zależność składu izotopowego tlenu w opadach od szerokości i długości geograficznej, jak też od wysokości nad poziomem morza. Zmiany temperatury powierzchni Ziemi powodują bowiem zmianę intensywności procesów parowania wody i kondensacji pary wodnej, co prowadzi do różnicowania koncentracji podstawowych izotopów tlenu (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) w wodach lądowych i oceanicznych oraz w śniegu i lodzie. Zależność składu izotopowego tlenu i wodoru w wodzie pochodzącej z opadów atmosferycznych od temperatury kondensacji pary wodnej daje się dosyć dobrze opisać na gruncie modeli (Craig, Gordon, 1965; Dansgaard, 1964; Merlivat, Coantic, 1975; Merlivat, Jouzel, 1979). Syntetyczne ujęcie rozważań wymienionych autorów zawiera praca Van der Straatena i Mooka (1983) o zmianach składu izotopów stabilnych tlenu w funkcji temperatury, zarówno w skali globalnej, jak i w skali zmian sezonowych.

Zmiany w skali globalnej można opisać poprzez rozważania procesów frakcjonowania izotopowego wywoływanych parowaniem wody w rejonach kuli ziemskiej z wysoką temperaturą powierzchni oceanu (obszar równikowy) oraz progresywnej kondensacji pary wodnej podczas jej transportu do wyższych szerokości geograficznych o niższej temperaturze.

W strefie równikowej, w zależności od wilgotności, część pary wodnej ulega kondensacji i w postaci opadów powraca do oceanu, część zaś jest transportowana do wyższych szerokości geograficznych, gdzie na skutek obniżania się temperatury następuje stopniowa jej kondensacja. W strefie równikowej izotopy ^{18}O oraz ^2H zawarte w opadach i w parze wodnej znajdują się w stanie równowagi izotopowej, a wartość kinetycznego współczynnika frakcjonowania α_{CO} jest określona przez temperaturę kondensacji w strefie parowania. Przebieg procesu kondensacji pary wodnej transportowanej do wyższych szerokości geograficznych zależy od ciśnienia pary nasyconej w powietrzu w danej temperaturze, przy czym zgodnie z modelem kondensacji Rayleigha, opad powstały wskutek kondensacji pary wodnej znajduje się w stanie równowagi izotopowej z parą wodną zawartą w atmosferze. Zakładając, że proces kondensacji przebiega izobarycznie, a związek między ciśnieniem pary wodnej p_v i temperaturą T jest opisany równaniem Clapeyrona

$$p_v = C \exp(-D/T), \quad (23)$$

gdzie C i D są pewnymi stałymi, zaś zależność współczynnika frakcjonowania α_c pary wodnej względem wody od temperatury ma postać

$$\alpha_c = A \exp(-B/T), \quad (24)$$

(gdzie A , B są pewnymi stałymi), zależność składu izotopowego tlenu (lub wodoru), określonego przez wartość $\delta^{18}\text{O}$ (lub $\delta^2\text{H}$) w opadzie

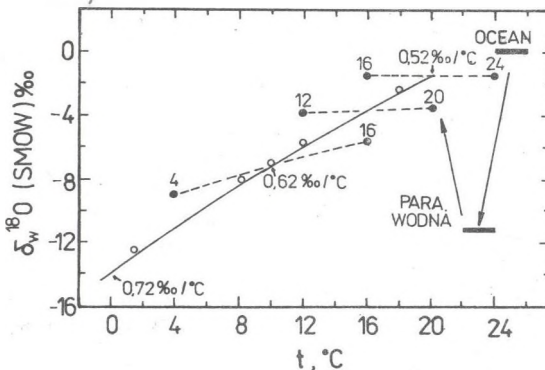
przyjmuje postać (Van der Straaten, Mook, 1983)

$$\delta_w^{18}O = [(1 + \delta_{V0}) / \alpha_c] \exp\{D[1/T - 1/T_0 - (1/\alpha_c - 1/\alpha_{c0})/B]\} - 1 \quad (25)$$

W powyższym równaniu $\delta_w^{18}O$ oraz $\delta_{V0}^{18}O$ (jest to wartość $\delta^{18}O$ dla pary wodnej w strefie równikowej) są określone względem standardu wody oceanicznej (SMOW), D oznacza stosunek molowego ciepła parowania do uniwersalnej stałej gazowej, zaś T_0 i T - odpowiednio temperaturę powierzchni oceanu w strefie równikowej i temperaturę kondensacji pary wodnej na danej szerokości geograficznej. Stałą B wyznacza się z eksperymentalnej zależności α_c od temperatury. Zależność ta ma postać

$$\alpha_c(18) = 1.0161 \exp(-7.545/T).$$

Obliczone według powyższego modelu globalne zmiany $\delta_w^{18}O$ w funkcji temperatury (dla średnich rocznych temperatur wód opadowych) oraz zmiany sezonowe są przedstawione na rysunku 17 (wg Van der Straaten i Mooka, 1983). Linia ciągła przedstawia zmiany globalne, wyliczone przy



Rys. 17. Globalne i sezonowe zmiany $\delta_w^{18}O$ w funkcji temperatury (Van der Straaten, Mook, 1983)

Fig. 17. Global and seasonal changes of $\delta_w^{18}O$ in function of temperature (Van der Straaten, Mook, 1983)

założeniu, że temperatura powierzchni oceanu w strefie równikowej wynosi 25°C, a kondensacja pary wodnej w tej strefie następuje w temperaturze 20°C. Zmiany sezonowe, zobrażowane liniami przerywanymi, zostały obliczone przy założeniu, że temperatury parowania i kondensacji są określone przez temperatury lata i zimy dla danego obszaru, na którym następuje opad (zaznaczono je jako liczby opisujące konce odcinków). Kółkami zaznaczono wyniki eksperymentalne, uzyskane dla Azorów, Walencji, Groningen, Bergen i Grenlandii. Widoczna jest dobra zgodność wyników obliczeń modelowych w danymi doświadczalnymi, choć dla małych i dużych szerokości geograficznych (temperatury wysokie i niskie) przy próbie porównania z większą ilością danych (Mook, 1982), można zauważyć istotne rozbieżności.

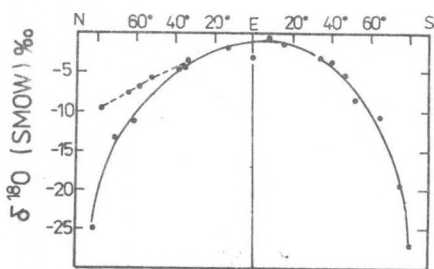
Model ten pozwala również obliczyć gradient temperaturowy $\delta_w^{18}O$

wody opadowej dla zależności średnich rocznych zmian $\delta_w^{18}O$ w funkcji temperatury (Van der Straaten, Mook, 1983)

$$(\delta_w^{18}O/dt) = 0.72 - 0.010t \text{ (}\text{‰}\text{/}\text{°C}\text{)} \quad (26)$$

Wyniki obliczeń dość dobrze zgadzają się z danymi doświadczalnymi, opisywanymi (dla przedziału temperatur od 0 do 18°C) równaniem

$$\delta_w^{18}O = (0.56 \pm 0.09)t - 12.7. \quad (27)$$



Rys. 18. Skład izotopowy tlenu w opadach atmosferycznych w zależności od szerokości geograficznej (stacje z obszarów przybrzeżnych Atlantyku, Vogel, 1983)

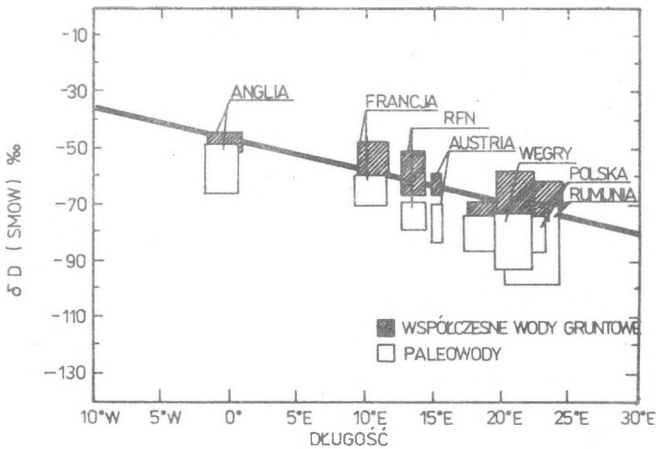
Fig. 18. Latitudinal changes of isotopic composition of oxygen in meteoric water (stations in Atlantic coastal area; Vogel, 1983)

z długością geograficzną. Obserwowana wielkość tego efektu dla wodoru we współczesnych wodach gruntowych i paleowodach z obszaru Europy jest przedstawiona na rys. 19 (Rożański, 1985). Dla tlenu efekt ten jest około osmiokrotnie mniejszy ($\delta_w^{18}O = 8.6\delta_w^2H + 17.2$; Rożański, 1985) i wynosi około 0.3‰ na 100 km.

Skład izotopowy opadów zależy od wysokości nad poziomem morza (zmiana $\delta_w^{18}O$ z wysokością wynosi od -0.25 do -0.5‰/100m) oraz od ilości opadów, w szczególności w strefie klimatu półpustynnego. Zmiana $\delta_w^{18}O$ z wielkością opadów wynosi około -1‰/100mmH₂O (Geyh, 1983). Na zawartość izotopów ¹⁸O i ²H w opadach ma również istotny wpływ zawartość tych izotopów w powierzchniowych wodach oceanicznych. Skład izotopowy tlenu i wodoru w oceanie ulega jednak zmianom tylko w okresach glacialnych i interglacialnych, a więc w skali czasowej 10⁵ lat. W czasie maksimum zlodowacenia woda izotopowo lżejsza jest gromadzona w lodzie

Pełny, eksperymentalnie określony przebieg zmian $\delta_w^{18}O$ z szerokością geograficzną, otrzymany ze stacji badawczych rozmieszczonych na wybrzeżu i wyspach Oceanu Atlantyckiego, jest przedstawiony na rys. 18 (Vogel, 1983). Wyższe wartości $\delta_w^{18}O$ dla stacji rozmieszczonych wzdłuż zachodnich wybrzeży Europy są powodowane wpływem ciepłego prądu zatokowego (Golfstromu).

Skład izotopowy tlenu i wodoru w opadach znajduje odbicie w składzie izotopowym wód gruntowych. Badania izotopowe paleowod pozwalają odtworzyć między innymi cyrkulację mas powietrza w przeszłości (Rożański, 1984; 1985; Sonntag et al, 1979; Bath et al, 1979). W dostępnych wynikach pomiarów znajduje wyraźne odbicie tak zwany efekt kontynentalny, polegający na zmianie składu izotopowego tlenu i wodoru



Rys. 19. Efekt kontynentalny dla deuteru we współczesnych wodach gruntowych i paleowodach (Różański, 1984)

Fig. 19. Continental effect for deuterium in recent groundwaters and paleowaters (Różański, 1984)

lodowców kontynentalnych, co powoduje wzrost wartości $\delta_w^{18}O$ wód oceanicznych. Stwierdzona przez Duplessy et al (1980) zmiana $\delta_w^{18}O$ w czasie ostatniego zlodowacenia w wodach Oceanu Atlantyckiego wynosi około 1.30‰

6.2. Różnicowanie geochemiczne składu izotopowego tlenu w procesie sedymentacji osadów węglanowych

Na ogół skład izotopowy tlenu w osadzie węglanowym różni się od składu izotopowego w roztworze, z którego został wytrącony osad. Zjawisko to może być powodowane przede wszystkim równowagowym wzbogaceniem osadu w cięższy izotop tlenu w procesie wymiany tlenu między wodą a kalcytem, ale też parowaniem wody z roztworu, oraz efektami kinetycznymi występującymi w trakcie reakcji wytrącania $CaCO_3$. Wszystkie wymienione zjawiska frakcjonowania izotopowego w istotny sposób zależą od temperatury sedymentacji. Dla reakcji wymiany tlenu w układzie kalcyt-woda



stała równowagi jest wprost równa współczynnikowi frakcjonowania izotopowego tlenu zawartego w kalcyście względem wody. Eksperymentalnie określona zależność stałej równowagi od temperatury ma postać O'Neil

et al, 1969)

$$10^3 \ln a_{CW} = 2.78 \cdot 10^6 T^{-2} - 2.89,$$

gdzie a_{CW} oznacza stosunek względnych koncentracji izotopów tlenu ^{18}O w kalcycie i w wodzie,

$$a_{CW} = \frac{[^{18}O/^{16}O]_C}{[^{18}O/^{16}O]_W},$$

zas T - temperaturę w skali bezwzględnej. Równowagowe wzbogacenie kalcytu w cięższy izotop tlenu wynosi 2.20‰ w temperaturze $25^\circ C$ i maleje ze wzrostem temperatury o $0.23\text{‰}/^\circ C$. Zależność stałej równowagi od temperatury umożliwia wyznaczanie temperatury sedymentacji, jeżeli znany jest skład izotopowy tlenu w wodzie i w kalcycie.

W warunkach zbliżonych do równowagi izotopowej w stanie naturalnym wytrącają się jedynie nieliczne kopalne i współczesne osady węglanowe. Do osadów tego typu należą nacieki jaskiniowe (stalagmity, stalaktyty i polewy naciekowe). Stosunkowo wolno przebiegający proces sedymentacji tych osadów (niekiedy szybkość sedymentacji wynosi około $1 \text{ mm}/1000 \text{ lat}$) oraz wysoka wilgotność powietrza w jaskiniach, sięgająca często 100‰ , zapewniają stan równowagi izotopowej w samym procesie sedymentacji, jak też brak (na ogół) zjawiska parowania. Doświadczalna weryfikacja tych warunków polega zwykle na stwierdzeniu braku korelacji pomiędzy $\delta_C^{18}O$ a $\delta_C^{13}C$ w warstwach nacieku oraz stałej wartości $\delta_C^{18}O$ w obrębie pojedynczej badanej warstwy (Hendy, 1971). Woda, z której wytrąca się osad $CaCO_3$, pochodząca z opadów na danym obszarze krasowym, zostaje częściowo zachowana w obrębie struktury krystalicznej nacieku w postaci tak zwanych inkluzji wodnych. Ponieważ temperatura powietrza w jaskini wykazuje niewielkie wahania sezonowe, i jest zbliżona do średniej rocznej temperatury powietrza w danym regionie geograficznym, równoczesne określenie koncentracji izotopu ^{18}O w kolejnych warstwach nacieku i w zawartej w nich wodzie inkluzyjnej, wraz z pomiarem wieku tych warstw, prowadzi do odtworzenia średnich rocznych temperatur powietrza w przeszłości na danym obszarze. Proces sedymentacji nacieków jaskiniowych trwa niekiedy setki tysięcy lat, skład izotopowy wody inkluzyjnej może więc ulec zmianie na skutek wymiany izotopu ^{18}O w układzie woda - $CaCO_3$. Dlatego też zawartość ^{18}O w wodzie wyznacza się pośrednio poprzez pomiar koncentracji deuteru, a następnie z zależności między koncentracją deuteru i tlenu ^{18}O w wodzie określa się wartość $\delta_W^{18}O$ w wodzie inkluzyjnej. Zależność ta w najprostszym przypadku ma postać (Dansgaard, 1964)

$$\delta_W^{2H} = 8\delta_W^{18}O + 10.$$

Przeważnie jednak lokalne warunki klimatyczne mogą zmieniać współczynniki powyższego równania. Stosując tę metodę Harmon et al (1978) odtworzyli z badań nacieków z obszaru krasowego Kentucky, USA, wartości temperatur dla okresu obejmującego ostatnie 200 tys. lat, zaś Schwarcz et al (1976) wyznaczyli, dla podobnego przedziału czasu, wartości temperatur na podstawie nacieków z Kentucky, Bermudów, Meksyku i Zachodniej Wirginii.

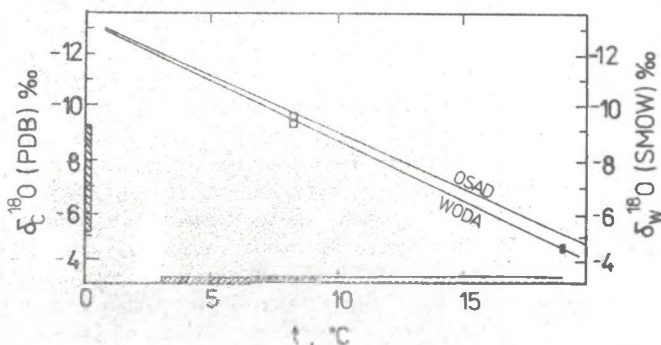
W przypadku węglanowych osadów jeziornych, na proces równowagowego wzbogacania osadu w cięższy izotop tlenu, nakłada się dodatkowe zjawisko frakcjonowania izotopowego tlenu, powodowane parowaniem wody. Wpływ zjawiska parowania na końcowy, mierzony skład izotopowy tlenu w osadzie jest stosunkowo trudny do określenia (Pearson, Coplen, 1978), i na przykład

wyznaczona dla Jeziora Gerzensee (Eicher, Siegenthaler, 1976) zmiana $\delta^{18}\text{O}$ wywołana parowaniem wynosi $0.18\text{‰}/\text{°C}$. Nie mniej jednak niektórzy badacze podejmowali próby rekonstrukcji paleotemperatur z pomiarów składu izotopowego tlenu, np. Mörner i Wallin (1977) wykonali pomiary składu izotopowego tlenu w kolejnych warstwach rdzenia osadów jeziornych z Jeziora Tingstäde Tråsk z Gotlandii (wyspa na Bałtyku w pobliżu wybrzeży Szwecji). Otrzymane wartości temperatur udało się skorelować z wiekiem osadu i uzyskać przebieg średniej temperatury lata za okres od 10700 do 1000 lat BP, to jest za okres prawie całego holocenu.

Z pomiarów sezonowych zmian $\delta_w^{18}\text{O}$ we współczesnej wodzie jeziora w funkcji temperatury autorzy wyznaczyli przewidywane zmiany $\delta_c^{18}\text{O}$ w osadzie w zależności od temperatury (rys. 20), korzystając z równania na zależność różnicy składu izotopowego tlenu w wodzie i węglanie (Craig, 1965)

$$t = 16.9 - 4.2(\delta_c^{18}\text{O} - \delta_w^{18}\text{O}) + 0.13(\delta_c^{18}\text{O} - \delta_w^{18}\text{O})^2 \quad (28)$$

gdzie $\delta_c^{18}\text{O}$ - względne odchylenie stosunku $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ od standardu PDB w węglanie osadu, zaś $\delta_w^{18}\text{O}$ - analogiczna wielkość dla wody, wyrażona względem standardu SMOW. Skonstruowana w ten sposób skala



Rys. 20. Sezonowe zmiany $\delta_w^{18}\text{O}$ w wodach jeziora Tingstäde Tråsk oraz przewidywane zmiany $\delta_c^{18}\text{O}$ w osadach jeziornych (Mörner, Wallin, 1977)

Fig. 20. Seasonal changes of $\delta_w^{18}\text{O}$ in Lake Tingstäde Tråsk and predicted changes of $\delta_c^{18}\text{O}$ in lake sediments (Mörner, Wallin, 1977)

$\delta_c^{18}\text{O}$ w funkcji temperatury posłużyła autorom do odczytania temperatury sedymentacji kolejnych warstw osadu na podstawie zmierzonych wartości $\delta_c^{18}\text{O}$ w tych warstwach. Równocześnie analiza intensywności procesów wegetacji roślinności jeziornej, posiadającej istotny udział w przebiegu sedymentacji osadów, w zależności od pory roku, pozwoliła określić wyznaczoną temperaturę jako średnią temperaturę lata.

Znane z literatury badania składu izotopowego tlenu w martwicach

wapiennych obejmują głównie współcześnie tworzące się martwice (por. rozdz. 3). W badaniach stanowisk martwic kopalnych (Thorpe et al, 1981; Srdoc et al, 1980; 1982; 1983) pomiary $\delta_{\text{C}}^{18\text{O}}$ nie były wykonywane. Wyjątek stanowi praca Müllera et al (1986), gdzie z pomiarów $\delta^{13\text{C}}$ i $\delta^{18\text{O}}$ w martwicach holocenijskich i we współczesnych wodach gruntowych autorzy wnioskuje o temperaturze sedymentacji osadu, określając ją na około 13°C. Pomiarom $\delta_{\text{C}}^{18\text{O}}$ w martwicach nie jest jednak przyporządkowana żadna skala czasowa. Informacje paleoklimatyczne na podstawie badań martwic, przyporządkowane nielicznym zresztą datom radiowęglowym, zawiera praca Preece et al (1986). Brak w niej jest jednak analiz izotopowych tlenu w osadach, a uzyskane informacje pochodzą ze skorelowania wieku martwic z badaniami malakofauny z odpowiednich poziomów stratygraficznych.

6.3. Skład izotopowy tlenu a temperatura sedymentacji holocenijskich martwic wapiennych

Wytrącana z wody martwica wapienna posiada skład izotopowy węgla i tlenu różny od składu izotopowego wody, przy czym różnica ta powodowana jest efektami kinetycznymi podczas procesu sedymentacji. Wynika to z faktu, że czas wytrącania kolejnych warstw osadu, w warunkach dużej szybkości sedymentacji, jest znacznie krótszy od czasu osiągania stanu równowagi izotopowej między wodą a martwicą (Usdowski et al, 1979; Thorpe et al, 1980; Dandurand et al, 1982; Michaelis et al, 1985).

Obliczone przez Usdowskiego et al, wartości temperatur dla stanowiska martwic współczesnych z Göttingen, RFN, przy założeniu stanu równowagi izotopowej, są zawyżone o około 6°C w stosunku do zmierzonej temperatury wody (wynoszącej ok. 10°C). Różnica składu izotopowego tlenu w osadzie i wodzie (wynosząca ok. -20/00), stwierdzona w pracy Thorpego et al dla martwic współczesnych z południowej Anglii, przy założeniu równowagowego wytrącania osadu, daje wartości temperatur ponad dwukrotnie większe od mierzonej temperatury wody (ok. 9°C).

Pomimo braku równowagi izotopowej w procesie sedymentacji martwic wapiennych wydaje się, że ze składu izotopowego tlenu w badanych martwicach holocenijskich można odtworzyć przybliżone warunki termiczne środowiska sedymentacji tych osadów, a ściślej temperaturę wody, z której wytrąca się osad. Wymaga to poczynienia znacznie upraszczających założeń:

1. Skład izotopowy tlenu w martwicach, wyrażony przez $\delta_{\text{C}}^{18\text{O}}$, nie zależy od rodzaju osadu (martwice biogeniczne i abiogeniczne, martwice różnych stref przepływu). Słuszność tego założenia potwierdzają w szczególności badania martwic współczesnych (Usdowski et al, 1979), z których wynika niemierzalnie mały efekt zmian $\delta_{\text{C}}^{18\text{O}}$ i $\delta_{\text{W}}^{18\text{O}}$ na skutek procesów fotosyntezy organizmów roślinnych biorących udział w procesie sedymentacji osadu, jak również na skutek zmian turbulencji przepływu.

2. W trakcie sedymentacji osadu nie ulega zmianie gradient temperaturowy tlenu ^{18}O . Oznacza to, że gradient temperaturowy tlenu ^{18}O w osadzie ($\delta_c^{18}\text{O}/dt$) jest taki sam, jak w wodzie z której osad się wytrąca ($\delta_w^{18}\text{O}/dt$). Założenie to mogłoby być spełnione, gdyby można było całkowicie zaniedbać zjawisko parowania wody oraz osiągnięcie stanu równowagi izotopowej pomiędzy wytrąconym osadem a roztworem, z którego osad się wytrąca. Na znikomą obecność parowania w wodach biejących wskazują badania zmian koncentracji deuteru w wodzie w trakcie sedymentacji współczesnych martwic źródłowych (Friedman, 1970).
3. Efekt kinetyczny, powodujący różnicę składu izotopowego tlenu w wodzie i wytrąconym osadzie, jest stały i nie zależy od temperatury. Obserwowane wielkości efektu kinetycznego dla martwic współczesnych (Udowski et al, 1979; Thorpe et al, 1980; Dandurand et al, 1982) nie potwierdzają tego założenia. Należy jednak dodać, że liczbowe oceny wielkości tego efektu, oparte na wynikach pomiarów różnych autorów, różnią się co do rzędu wielkości.
4. Wody źródłowe zachowują skład izotopowy tlenu wód opadowych na danym obszarze. Słuszność tego założenia potwierdzają w szczególności badania (Harmon et al, 1978; Harmon, 1979) wykonane w rejonie Krasowym Kentucky (USA). Nie można jednak wykluczyć wpływu infiltracji (Różański, 1984; Mook et al, 1974).
5. Powyższe założenia są spełnione w całym przedziale wieków badanych osadów martwic wapiennych, to znaczy od ok. 9500 lat BP do chwili obecnej. Założenie to może być spełnione w odniesieniu do gradientu temperaturowego tlenu w wodach opadowych, ponieważ w okresie całego holocenu na badanym obszarze cyrkulacja mas powietrza nie podlegała istotnym zmianom (Różański, 1985).

W danym regionie geograficznym skład izotopowy tlenu w opadach zależy od temperatury kondensacji T pary wodnej (przy założeniu stałej temperatury parowania wody na obszarze źródłowym, t.j. oceanicznym). Temperatura ta jest równa średniej rocznej temperaturze powietrza na danym obszarze przy ustalonej cyrkulacji mas powietrza (por. rozdz. 6.1). Stwierdzenie to jest słuszne jednak dla obszarów przybrzeżnych, położonych w strefie klimatu oceanicznego. Na obszarach położonych w głębi kontynentów wartość temperatury parowania i temperatury kondensacji jest określana głównie przez temperatury lata i zimy na danym terenie. Dlatego w celu odtworzenia zmian paleotemperatur dla obszarów położonych w strefie klimatu kontynentalnego symulowanie przebiegu zmian $\delta_w^{18}\text{O}$ w funkcji temperatury powinno być oparte na badaniach zmian sezonowych $\delta_w^{18}\text{O}$ (Stuiver, 1970; Van der Straaten, Mook, 1983; Różański, Dulinski, 1986).

Wyznaczona z pomiarów wieloletnich średnich miesięcznych wartość sezonowego gradientu temperaturowego $\delta_w^{18}\text{O}$ dla opadów na obszarze Wyżyny Krakowskiej wynosi (Różański, 1984)

$$d\delta_w^{18}\text{O}/dt = (0.37 \pm 0.04) \text{‰/°C}$$

zaś pełna zależność $\delta_w^{18}\text{O}$ od temperatury ma postać (Różański, informacja prywatna)

$$\delta_w^{18}O = (0.37 \pm 0.04)t - (13.04 \pm 0.4). \quad (29)$$

Oznaczając przez Δ różnicę składu izotopowego tlenu w osadzie i w wodzie z której wytrąca się osad

$$\Delta = \delta_c^{18}O(\text{PDB}) - \delta_w^{18}O(\text{SMOW}), \quad (30)$$

zależność składu izotopowego tlenu od temperatury w badanych martwicach holocenskich można, przy powyższych założeniach, zapisać równaniem

$$\delta_c^{18}O = 0.37t - 13.0 + \Delta. \quad (31)$$

Przedstawione na rysunku 21a wartości $\delta_c^{18}O$ w martwicach z różnych badanych profili osadów w funkcji wieku osadu wydają się być konsyistentne. Rysunek 21b przedstawia wartości $\delta_c^{18}O$ wysredniowane w umownie przyjętych pięcsetletnich przedziałach czasu. Przedziały temperatur na rys. 21c (krzywa A) w pięcsetletnich przedziałach czasu zostały obliczone z równania (31) dla maksymalnej i minimalnej wartości efektu kinetycznego martwic współczesnych z Göttingen (por. tabela 2):

$$\Delta_{\text{max}} = +0.26\text{‰},$$

$$\Delta_{\text{min}} = -0.04\text{‰}.$$

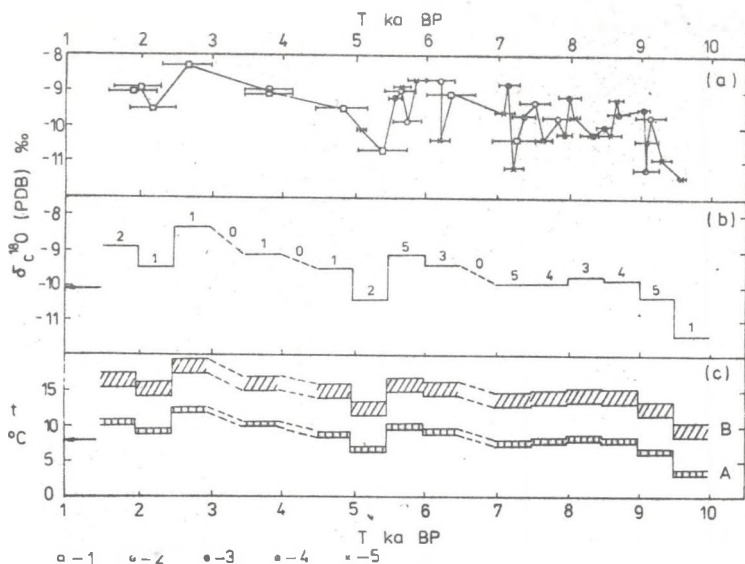
Analogicznie obliczone zostały przedziały temperatur dla obserwowanych skrajnych wartości efektu kinetycznego martwic współczesnych z południowej Anglii (Thorpe et al, 1980, por. tabela 1),

$$\Delta_{\text{max}} = -1.7\text{‰},$$

$$\Delta_{\text{min}} = -2.5\text{‰},$$

przedstawione na rys. 21c (krzywa B).

Założone w obliczeniach wartości efektu kinetycznego według pracy Usdowskiego et al są wartościami obserwowanymi w pomiarach składu izotopowego tlenu w martwicach i wodzie wzdłuż strumienia przepływu dla miesiąca sierpnia (temperatura wody równa w przybliżeniu ok. 10°C). Wartości Δ przyjęte według pracy Thorpego et al (1980) pochodzą z trzech różnych punktów pomiarowych, lecz wyznaczone zostały z różnic $\delta_c^{18}O$ pojedynczych próbek martwicy (dwóch oraz jednej) i średnich wartości $\delta_w^{18}O$ za okres ponad jednego roku (9 oraz 11 próbek wody, por. tabela 1). Stąd też wartości Δ wyliczone z pomiarów Usdowskiego et al (1979) wydają się bardziej reprezentatywne dla podjętych oszacowań temperatury. Stanowisko martwic współczesnych w pobliżu Göttingen jest również najbardziej reprezentatywnym stanowiskiem do porównań z badanymi profilami martwic z południowej Polski ze względu na podobną szerokość geograficzną i strefę klimatyczną. Dla przykładu, sezonowy gradient temperaturowy $\delta_w^{18}O$ dla Stuttgartu wynosi 0.35‰/°C (Rożański, 1984). Przedstawione wyżej obliczenia temperatury sedymentacji martwic holocenskich nie są oparte na szczegółowych rozważaniach przebiegu fizykochemicznych procesów sedymentacji tych osadów. Obliczone wartości liczbowe temperatury należy traktować jako wartości szacowane z dokładnością około $\pm 2^\circ\text{C}$. Podana wartość błędu jest określona przez dokładność pomiaru $\delta_c^{18}O$, wynoszącą dla pojedynczego pomiaru ok. $\pm 0.5\text{‰}$. Błąd ten jest prawie dwukrotnie większy od błędu wynikającego z nieokreśloności efektu kinetycznego (według danych Usdowskiego et al, 1979). Nie można również wykluczyć elementu przypadkowości w odtworzeniu równania (31), które mimo to pozwala oszacować stosunkowo realne wartości temperatur sedymentacji w okresie od ok. 9500 BP do 2000 BP.



Rys. 21.a). Zmierzone wartości $\delta_{C^{18}O}$ w próbkach martwic z wszystkich badanych stanowisk w funkcji wieku radiowęglowego. Dla próbek martwic pozbawionych frakcji organicznej wiek osadu określono jako $T - T_C - \langle T_{app} \rangle$ (por. rozdz. 4.5), w pozostałych przypadkach przyjęto wiek osadu martwicy jako równy wiekowi stowarzyszonej materii organicznej ($T = T_{org}$). Oznaczenia stanowisk: 1 - Raclawka, 2 - Rzerzusnia (onkoidy, trawertyny mchowe), 3 - Rzerzusnia (muły wapienne), 4 - Trzebienice, 5 - Sieradowice. 21.b) Wartości $\delta_{C^{18}O}$ usrednione w przyjętych umownie pięcioletnich przedziałach czasu. Cyfry nad przedziałami oznaczają liczby pomiarów w odpowiednich przedziałach. 21.c) Zrekonstruowane wartości temperatur z zaznaczeniem przedziałów błędów, wynikających z przyjęcia skrajnych wartości efektu kinetycznego: A - wg Usdowskiego et al, 1979; B - wg Thorpego et al, 1980. Strzałkami zaznaczono aktualną wartość średniej rocznej temperatury na obszarze Wyżyny Krakowskiej oraz odpowiadającą jej wartość $\delta_{W^{18}O}$ w opadach

Fig. 21.a). Measured values of $\delta_{C^{18}O}$ in tufa samples from studied sites in function of radiocarbon age. ^{14}C age of tufa samples not containing organic fraction was determined as $T = T_C - \langle T_{app} \rangle$ (see chapter 4.5); in other case ^{14}C age of tufa sample was taken equal to ^{14}C age associated organic matter ($T = T_{org}$). Site designations: 1 - Raclawka, 2 - Rzerzusnia (oncooids, moss travertine), 3 - Rzerzusnia (calcareous muds), 4 - Trzebienice, 5 - Sieradowice. 21.b) Values of $\delta_{C^{18}O}$ averaged in arbitrarily chosen 500-yr time intervals. Digits denote numbers of measurements in corresponding intervals. 21.c) Reconstructed values of temperature with estimated error limits, determined by extreme values of kinetic effects: A - acc. to Usdowski et al, (1979); B - acc. to Thorpe et al, (1980). Arrows indicate present mean annual temperature in Cracow Upland and corresponding value of $\delta_{W^{18}O}$ in meteoric water

Obserwowana duża dynamika zmian δ_C^{18O} w badanych martwicach holocenских może być spowodowana wiernym zachowaniem składu izotopowego tlenu wód opadowych w martwicy, w szczególności gradientu temperaturowego δ_w^{18O} . Wody meteoryczne reagują aktywniej na zmiany temperatury środowiska na danym obszarze (temperatura parowania wody - miesiące letnie, temperatura kondensacji pary wodnej - miesiące zimowe), aniżeli wody dużych zbiorników (na przykład jezior), w których sedimentacja osadu (po uwzględnieniu zjawiska parowania) jest zbliżona do równowagowej.

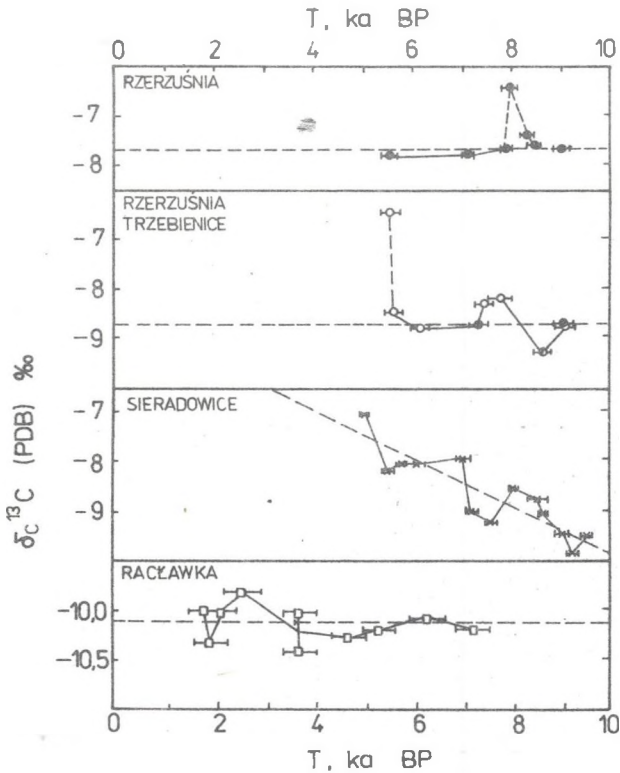
Słódkowodne osady węglanowe cechuje często wyraźna sezonowość przyrostu kolejnych warstw osadu. W przypadku osadów kredy jeziornej sedymentacja a warstw zawierających głównie frakcję węglanową następuje późną wiosną i wczesnym latem, w okresie wzmożonej wegetacji roślin wodnych, które w procesach fotosyntezy asymilują CO_2 rozpuszczony w wodzie. Sedymentacja warstw zawierających znaczne ilości substancji organicznej zachodzi głównie późną jesienią i zimą (Kelts, Hst, 1978; Sly, 1978; Barnes, Barnes, 1978). W przypadku biogenicznych źródłowych martwic wapiennych cykliczność procesu sedimentacji jest bardziej złożona i zależy również od gatunków glonów uczestniczących w wytrącaniu $CaCO_3$. Przeważnie jednak, w przypadku martwic biogenicznych, większa część masy węglanu zostaje wytrącona wiosną, zaś latem i jesienią przyrosty masy są nieznaczne, a zimą praktycznie sedimentacja $CaCO_3$ zanika, lub nawet mogą być usuwane warstwy uprzednio wytrącone (Szulc, 1984; A. Pazdur et al, 1987, w druku).

Pobrane zatem do pomiarów próbki zawierają głównie osad martwicowy wytrącony w okresie wiosny. Ponieważ w warunkach klimatu Wyżyny Krakowskiej, skąd pochodzi większość badanych próbek, temperatura wody w źródłach jest praktycznie równa średniej rocznej temperaturze powietrza, zrekonstruowane wartości temperatur sedimentacji martwic wapiennych można traktować jako średnie roczne temperatury w okresie holocenu na tym obszarze.

6.4. Wiekowe zmiany składu izotopowego węgla w badanych profilach osadów

Badane profile martwic wapiennych różnią się średnim składem izotopowym węgla (δ_C^{13C}). Występujące w poszczególnych profilach wartości δ_C^{13C} zmieniają się od około -7.70‰ (muły węglanowe Rzerzuśni) do około -10.10‰ (stromatolity i onkoidy Raclawki). Przedstawione na rys. 22 przebiegi zmian wartości δ_C^{13C} w funkcji wieku osadów wykazują wyraźne krótkookresowe odchylenia od wartości średniej, przy czym dla profilu Sieradowice odchylenia te nakładają się na stały systematyczny trend wiekowy, określony współczynnikiem szybkości zmian, równym $0.460\text{‰}/1000$ lat. Zawyżone znacznie w stosunku do średniej wartości δ_C^{13C} próbek z profilu w Rzerzuśni (równe ok. -6.50‰) zawierają stary nieaktywny węgiel (por. rozdz. 4.5). Dodatni trend zmian wiekowych δ_C^{13C} obserwowany w profilu Sieradowice jest typowy dla osadów lim-

nicznych (Geyh, 1983) i wiązany jest z wyplycaniem basenu sedymentacyjnego, w konsekwencji czego następuje zmiana stosunku objętości zbiornika do jego powierzchni.



Rys. 22. Wiekowe zmiany $\delta_{C^{13}C}$ w badanych profilach martwic

Fig. 22. Secular changes of $\delta_{C^{13}C}$ in investigated tufa profiles

Dla martwic z profili w Sieradowicach i Racławce występuje wyraźna dodatnia korelacja $\delta_{C^{13}C}$ i $\delta_{C^{18}O}$, dla trawertynow mchowych i onkoidów w profilach z Rzerzusni i Trzebieńic korelacja ta jest bliska zera, zaś dla mułów węglanowych z Rzerzusni - ujemna. Współczynniki korelacji podane są w tabeli 7. Badania składu izotopowego węgla we współcześnie wytrącających się źródłowych martwicach wapiennych (por. rozdz. 3.4) wskazują na wzbogacenie osadu $CaCO_3$ w izotop ^{13}C w stosunku do węgla rozpuszczonego w roztworze (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}), przy czym na ogół nie jest to wzbogacenie równowagowe. Modelowanie procesu sedymentacji prowadzi do wniosku, że naruszenie stanu równowagi roztworu powoduje

Tabela 7

Współczynniki korelacji r między $\delta_{C^{13}C}$ i $\delta_{C^{18}O}$ w poszczególnych profilach i typach osadów

| Profil | Typ osadu | r |
|--------------------------------|-----------------------------|-------|
| Racławka | onkoidy i stromatolity | 0.50 |
| Rzerzusnia i Trzebienice | onkoidy i trawertyny mchowe | 0.01 |
| Rzerzusnia | muły wapienne | -0.78 |
| Sieradowice | muły wapienne | 0.53 |

wane jest obniżeniem ciśnienia parcjalnego CO_2 w roztworze na skutek dyfuzji CO_2 powodowanej turbulencją przepływu, zaś wpływ procesów fotosyntezy roślin wodnych na zmianę składu izotopowego węgla rozpuszczonego w wodzie i w osadzie jest pomijalny (Usdowski et al, 1979). Wniosek ten autorzy wysuwają między innymi na podstawie badań zmienności ciśnienia parcjalnego CO_2 w wodzie w przebiegu dobowym (por. rys. 4), które to zmiany są bardzo nieznaczne. Wydaje się jednak, że nie jest to wniosek w pełni uzasadniony (Szulc, 1984; Pazdur et al, 1987, w druku). Asymilacja CO_2 z wody w procesie fotosyntezy przez rośliny wodne nie jest jedynym sposobem pobierania CO_2 przez te rośliny. Istnieje również tak zwana ciemna faza asymilacji (Kimball, 1978) oraz wiązanie CO_2 przez pewne gatunki bakterii (chemo- i heterotroficzne), towarzyszące licznie roślinom higrofilnym. Łączny efekt tych procesów może spowodować ubytek CO_2 z wody w porze nocnej, który będzie porównywalny z ubytkiem w ciągu dnia wskutek fotosyntezy.

Wydaje się więc, że wzbogacenie martwic w cięższy izotop węgla w okresach cieplejszych można związać z intensywniejszą vegetacją roślin. Fakt ten uzasadniałby dodatnią korelację między $\delta_{C^{13}C}$ i $\delta_{C^{18}O}$. Ujemna korelacja $\delta_{C^{13}C}$ i $\delta_{C^{18}O}$ obserwowana dla mułów wapiennych w profilu Rzerzusni (ze znaczną zawartością humusu), może być powodowana wzbogaceniem roztworu, z którego wytrącał się osad, w lekki izotopowo CO_2 (o wartości $\delta^{13}C$ zbliżonej do -25‰), pochodzący z rozkładu substancji organicznej, który nasilającego się w okresach cieplejch.

6.5. Porównanie uzyskanej krzywej paleotemperatur z wynikami innych metod

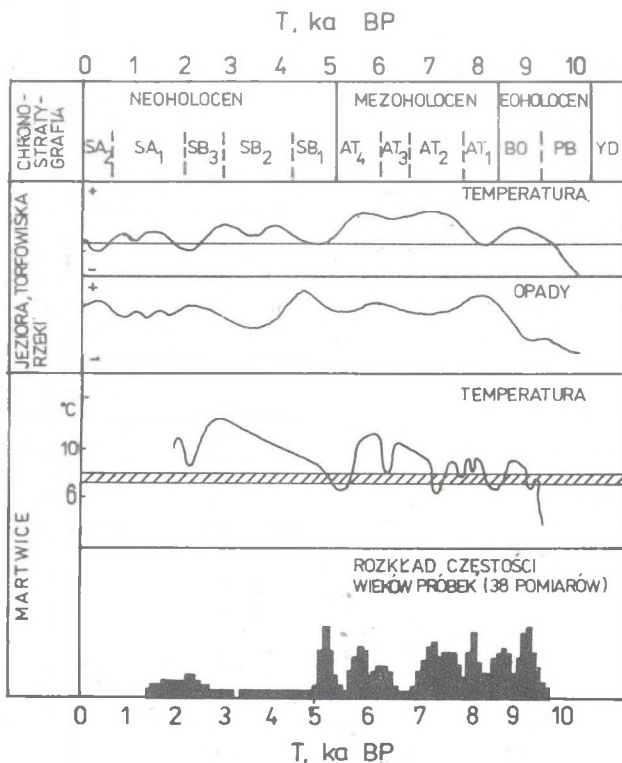
Podstawowym procesem klimatotwórczym jest transport ciepła dostarczanego do całego systemu klimatycznego (atmosfera, hydrosfera, kriosfera, litosfera, i biosfera), którego źródłem jest energia słoneczna (Brad-

ley, 1985; Lockwood, 1984). Transport ciepła odbywa się głównie poprzez cyrkulację mas powietrza w atmosferze. Fluktuacje w dopływie energii słonecznej do systemu klimatycznego oraz wzajemne oddziaływanie poszczególnych składowych systemu przejawiają się w przebiegu zjawisk natury fizycznej, chemicznej i biologicznej, jakie zachodzą na powierzchni Ziemi. Rekonstrukcja zmian klimatu w przeszłości wymaga odtworzenia pełnego ciągu tych zjawisk i przyporządkowania im odpowiedniej skali czasowej. Różne dyscypliny wiedzy, zajmujące się badaniami zjawisk zachodzących na powierzchni Ziemi współcześnie i w przeszłości, niekiedy nawet bardzo odległej (geologia, paleogeografia, paleobotanika) coraz częściej stosują metody ilościowego opisu tych zjawisk, korzystając z wyników nauk ścisłych (matematyki, fizyki i chemii). Zastosowanie podejścia modelowego do rekonstrukcji zmian cyrkulacji atmosfery pozwoliło odtworzyć między innymi zmiany temperatury powierzchni Ziemi na początku holocenu na półkuli północnej i południowej (Kutzbach, Guetter, 1984).

Szczególną pozycję zajmują tu metody fizyczne badań. Badania zmian natężenia pola magnetycznego Ziemi i położenia biegunów geomagnetycznych dostarczają pośrednio informacji o cyrkulacji mas powietrza w atmosferze (Bucha, 1983; Bradley, 1985). Skali czasowej przebiegu różnorodnych zjawisk mających wpływ na klimat dostarczają metody chronometrii izotopowej. Ze względu na poważne ograniczenia eksperymentalne metod chronometrycznych, jak również skomplikowany przebieg procesów zachodzących w przyrodzie, uzyskiwane skale czasowe są trudne do skorelowania ze sobą, jak również z astronomiczną skalą czasu. Dla okresu holocenu uprzywilejowaną metodą chronometryczną jest metoda radiowęglowa, ze względu zarówno na dokładność określenia wieku zdarzeń w tym przedziale czasu, jak również powszechną dostępność materiału zawierającego węgiel organiczny i nieorganiczny, skorelowany wiekowo z badanymi zdarzeniami.

Przykład rekonstrukcji podstawowych czynników warunkujących klimat, jak temperatura i opady, w okresie holocenu przedstawiono na rys. 23. Odtworzenie względnych zmian temperatury i opadów za okres ostatnich 10 tysięcy lat na obszarze Polski, przedstawionych krzywymi w górnej części rysunku (Ralska-Jasiewiczowa, Starkel, 1986), jest możliwe dzięki określeniu metodą radiowęglową chwili czasowej wystąpienia pewnych zjawisk, badanych przez paleogeografię i paleobotanikę, a stymulowanych głównie ilością opadów i temperaturą powietrza. Do zjawisk tych należą oscylacje poziomu wód w jeziorach, oscylacje poziomu wód gruntowych w torfowiskach, zmiany w przepływach rzek, relacje między ewapotranspiracją i opadami. Chronologia tych zjawisk oparta jest na setkach datowanych metodą ^{14}C próbek organicznych z dolin rzecznych (Pazdur et al, 1983) oraz profili torfowych (Pazdur et al, 1985).

Obserwowanym obecnie przejawem tych zjawisk są ślady dawnych koryt rzecznych (paleomeandry), terasy rzeczne i jeziorne, zmiany litofacjalne osadów obserwowane w wielu profilach, zmiany szybkości sedymentacji osadów oraz zmiany szaty roślinnej i świata zwierzęcego (Kordos, 1978; Starkel, 1977; 1983; 1985; Birks, 1986; Ralska-Jasiewiczowa, Starkel, 1986; Zurek, 1986; Pazdur et al, 1987, w druku), zapisane w profilach osadów czwartorzędowych. Obserwowane trendy względnych zmian temperatury i opadów, odtworzone na podstawie badań całego kompleksu wymienionych



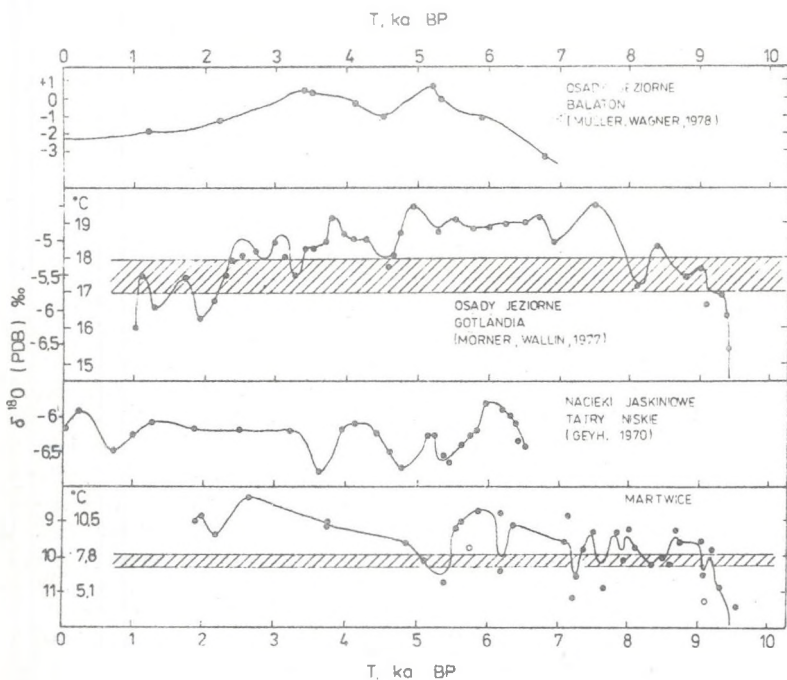
Rys. 23. Zmiany temperatury i opadów w holocenie na obszarze Polski, odtworzone na podstawie badań jezior, torfowisk i rzek (Ralska-Jasiewiczowa, Starkel, 1986) oraz średnie roczne temperatury wyznaczone na podstawie pomiarów $\delta C^{18}O$ w osadach martwic wapiennych z Polski południowej. Rozkład częstości próbek martwic w funkcji wieku został skonstruowany z uwzględnieniem wag statystycznych określonych przez błędy pomiarów wieku poszczególnych próbek. Zakreskowany pas poziomy na wykresie temperatur izotopowych oznacza aktualnie obserwowany przedział zmian średnich rocznych temperatur na Wyżynie Krakowskiej (7-8°C)

Fig. 23. Changes of temperature and precipitation on the territory of Poland during Holocene, reconstructed from studies of lakes, mires and river valleys (Ralska-Jasiewiczowa, Starkel, 1986) and mean annual temperatures estimated from $\delta C^{18}O$ values in calcareous tufa samples from S Poland. In construction of the frequency distribution of ages of tufa samples individual dates were weighed according to their errors. Dashed area denotes present range of mean annual temperature in Cracow Upland (7-8°C)

zjawisk, dają się skorelować z przebiegiem zmian średnich rocznych temperatur w holocenie, zrekonstruowanych na podstawie pomiarów składu izotopowego tlenu w martwicach (rozdz. 6.3), oraz z częstotliwością występowania próbek martwic wapiennych o danym wieku (rys. 23). Sedymentacji martwic wapiennych sprzyjają okresy ciepłe i wilgotne. W tych też okresach można zauważyć pojawienie się maksimów w rozkładzie częstotliwości. Szczególnie dużą intensywność procesów sedymentacji martwic obserwuje się w okresach: preborealnym (PB), borealnym (BO) oraz całym mezoholocenie, obejmującym okres atlantycki (AT, Starkel, 1977). Lokalne minima w rozkładzie częstotliwości są skorelowane z okresami o mniejszej ilości opadów nawet w przypadku okresów o stosunkowo wysokiej temperaturze bądź z okresami chłodnymi, w których opady mogą być stosunkowo wysokie (przełom okresów PB/BO, BO/AT₁, podokresy AT₂ i AT₄). W czasie całego neoholocenu (obejmującego okresy subborealny SB i subatlantycki SA) sedymentacja martwic na obszarze Polski praktycznie zamiera, czego wyrazem jest brak osadów tego wieku na wszystkich badanych stanowiskach, z wyjątkiem stanowiska w Racławce, gdzie sedymentacja osadów martwic trwa przez cały okres subborealny. Wymienione uwarunkowania klimatyczne przebiegu procesu sedymentacji martwic powodują, że uzyskana krzywa paleotemperatur dla holocenu z badań składu izotopowego tlenu w martwicach, odtwarza niepełny przebieg zmian w okresie od 0 do około 5 tysięcy lat wstecz.

Korelacje rozkładu częstotliwości próbek z warunkami klimatycznymi procesu sedymentacji martwic były badane między innymi przez Srdoca et al (1980) dla obszaru Krasowego Jugosławii za okres holocenu, oraz przez Henniga et al (1983) dla martwic i nacieków jaskiniowych ze strefy klimatu umiarkowanego i ciepłego za okres ostatnich 350 tysięcy lat. Wymienieni autorzy stwierdzają szczególnie duże nasilenie procesu sedymentacji w okresach ciepłych. Analogiczne zestawienie, wykonane przez Głazka (1986) dla nacieków z terenu Polski, pomimo bardzo małej liczby danych, w zasadzie oddaje podobną strukturę wiekową.

Znacznie pełniejszy przebieg zmian składu izotopowego w opadach znajduje odbicie w składzie izotopowym tlenu w osadach jeziornych i naciekach jaskiniowych. Przedstawione na rys. 24 krzywe izotopowe zmian $\delta_{18}O$ ilustrują przebieg zmian temperatury w okresie ostatnich 9500 lat w strefie klimatu umiarkowanego na obszarze Europy Środkowej. Porównanie krzywych, w sensie skorelowania odpowiednich ekstremów i przypisania im współrzędnych czasowych, jest bardzo trudne, ze względu na odbicie w składzie izotopowym tlenu lokalnych warunków klimatycznych, jak również, różnych metod konstrukcji skal czasu, stosowanych przez różnych autorów. Krzywa izotopowa dla osadów jeziornych z Niziny Węgierskiej (Jezioro Balaton, Müller, Wagner, 1978) zawiera zaledwie 10 punktów doświadczalnych, zaś skala czasowa została odtworzona na podstawie dwóch dat radiowęglowych oraz analizy pyłkowej osadów. W podobny sposób, z uwzględnieniem analizy szybkości sedymentacji osadu, została skonstruowana skala czasu dla krzywej izotopowej zmian $\delta_{18}O$ w osadach jeziornych Tingstäde Tråsk (Gotlandia; Mörner, Wallin, 1977). Pełny przebieg krzywej obejmuje okres od około 10700 lat do 1000 lat BP; zawiera 49 punktów doświadczalnych i jest najpełniejszą ilustracją trendu zmian temperatur w holocenie ze wszystkich opisanych w literaturze przykładów. Badania



Rys. 24. Skład izotopowy tlenu w osadach jeziornych, naciekach jaskiniowych i martwicach wapiennych ze stanowisk na terenie Europy środkowej. Zakresowane pasy dla osadów jeziornych z Gotlandii i martwic oznaczają aktualnie obserwowane przedziały zmian średnich temperatur lata (Gotlandia) i średnich temperatur rocznych (Wyżyna Krakowska). Punkty oznaczone pustymi kółkami zostały odrzucone przy numerycznym wygładzaniu wyników pomiarów.

Fig. 24. Isotopic composition of oxygen in lake sediments, speleothems, and calcareous tufa from sites in Central Europe. Dashed areas denote corresponding present ranges of mean summer temperature (Gotland) and mean annual temperature (Cracow Upland). Experimental results indicated with open circles were rejected as outliers in numerical smoothing of data.

$\delta_{C^{18}O}$ w warstwach pojedynczego nacieku (stalagmitu) z jaskini na terenie Słowacji (Geyh, 1970a) odtwarzają przebieg zmian temperatury w okresie od 6500 lat BP do chwili obecnej. Wiek poszczególnych warstw stalagmitu został wyznaczony metodą ^{14}C , przy założeniu aktywności początkowej ^{14}C w węglanie, równej 85 pmc (wartość umowna, por. rozdz. 4.3).

Stosunkowo duży rozrzut punktów doświadczalnych w porównaniu do krzywej ciągłej, obserwowany dla martwic wapiennych, może być spowodowany zarówno przyjętą metodą numeryczną średniowania i filtrowania danych

(filtr rekursywny drugiego rzędu, Otnes, Enochson, 1978), jak również faktem, że badane próbki osadów reprezentują różne typy martwic, o zróżnicowanym niekiedy mechanizmie sedymentacji (omówionym szczegółowo w rozdz. 2 oraz 4.4), pochodzące z podobnych rejonów geograficznych, lecz z możliwością wystąpienia ściśle lokalnych warunków klimatycznych. Na rozrzut punktów doświadczalnych mają również wpływ błędy pomiarów $\delta_{C^{18}O}$ oraz wieku T. Błąd pojedynczego pomiaru $\delta_{C^{18}O}$, wynikający z powtarzalności wyników pomiarów wynosi 0.50‰, jest porównywalny z błędem określonym przez powtarzalność wyników $\delta_{C^{18}O}$ w osadach jeziornych z Gotlandii (Möner, Wallin, 1977). Błędy wieku próbek martwic są stosunkowo duże dla próbek pozbawionych frakcji organicznej, i sięgają wartości 360 lat dla próbek martwic z Doliny Racławki, zaś dla pozostałych próbek są zbliżone do błędów laboratoryjnych pomiaru wieku (wynoszących 100-200 lat, por. tabela 3).

Badania składu izotopowego tlenu w rdzeniach osadów jeziornych z obszaru Polski północnej (Rożański, Ralska-Jasiewiczowa, 1986) nie dają się porównać z przedstawionymi na rys. 24 wynikami badań zarówno martwic, jak i pozostałych osadów węglanowych, ze względu na brak skali czasowej. Wyniki pomiarów $\delta_{C^{18}O}$ w kolejnych warstwach osadu są przedstawiane w funkcji głębokości zalegania warstw osadu, zaś nieliczne daty uzyskane metodą ^{14}C lub określone z analiz pyłkowych stanowią jedynie punkty odniesienia w przedstawieniu wyników pomiarów $\delta_{C^{18}O}$ w funkcji głębokości.

Duże nadzieje na uzyskanie krzywej izotopowej paleotemperatur dla obszaru Polski budzą badania nad składem izotopowym tlenu w naciekach z Jaskin tatrzańskich. Badania te, prowadzone metodą inkluzji wodnych (Rożański, Dulinski, 1986) wraz z równocześnie rozwijaną metodą uranowotorową datowania (Dulinski, Rożański, 1986) powinny doprowadzić do rekonstrukcji paleotemperatur w przedziale czasu obejmującym ostatnie 350 tys. lat.

7. PODSUMOWANIE

Problem wyznaczania wieku bezwzględnego różnych typów osadów węglanowych występujących w przyrodzie jest ciągle otwarty, i to zarówno w metodzie radiowęglowej, obejmującej swoim zakresem przedział czasu do około 50,000 lat BP (przy zastosowaniu metod wzbogacania izotopowego - do ok. 70,000 lat BP), jak również w metodzie uranowo-torowej, obejmującej przedział czasowy do 350 tys. lat. W ostatnich latach czynione są próby zastosowania metody termoluminescencyjnej do datowania kalcytu nacieków (Grün, 1985; Hercman et al, 1987; Goslar, Hercman, 1987), co teoretycznie mogłoby powiększyć zasięg datowania do około miliona lat. Zarówno poszukiwania metod zwiększenia dokładności pomiarów wieku osadów węglanowych, jak również próby stosowania metod o coraz większym zasięgu, są stymulowane szczególnie bogatą informacją o warunkach środowiska sedymentacji i paleoklimatu, zapisaną w tych osadach. Określenie wieku zmian środowiska przyrodniczego oraz zmian klimatu prowadzi do rekonstrukcji przemian środowiska przyrodniczego na Ziemi.

Głównym zamierzeniem niniejszej pracy jest próba określenia metodyki datowania radiowęglowego jednego z typowych naturalnych osadów węglanowych jakimi są źródłowe martwice wapienne, i to w stosunkowo niewielkim przedziale czasu w dziejach Ziemi, obejmującym zaledwie ostatnie 10 tysięcy lat. Jest to więc zamierzenie bardzo skromne w porównaniu do potrzeb chronometrycznych. Zarówno w Europie (np. NRD, Czechosłowacja, Jugosławia), jak i na innych kontynentach znane są liczne stanowiska martwic o znacznie większym wieku niż te, które są przedmiotem rozważań obecnej pracy. Sedymentacja martwic następowała w ciepłych okresach interglacjalnych i interstadialnych, a stwierdzone przypadki występowania martwic wapiennych obejmują nie tylko pełny przedział stosowalności metody ^{14}C , lecz wykraczają nawet poza zakres metody uranowo-torowej. Stanowiska martwic o takim wieku są praktycznie niedostępne na terenie Polski. Dlatego też rozszerzenie rozważanej metodyki datowania na osady o wieku przekraczającym 10^4 lat, aczkolwiek teoretycznie możliwe, nie zostało podjęte. Wydaje się, że próba określenia ograniczeń metody ^{14}C , jak również podjęta na gruncie statystycznym próba poszukiwania korelacji pomiędzy wiekiem martwic wapiennych a składem izotopowym węgla w osadzie, przyniosła pewne pozytywne rezultaty.

1. Z punktu widzenia uzyskania wiarygodnych wyników pomiarów wieku ważna jest odpowiednia selekcja próbek poddawanych datowaniu. Selekcja ta powinna zmierzać do wyeliminowania próbek, w których mogły

nastąpić istotne zmiany postdepozycyjne, to znaczy próbek wykazujących ślady procesów redepozycji i diagenety. Wymienione procesy mogą spowodować intarsję węgla obcego pochodzenia o wieku bądź młodszym, bądź starszym niż rzeczywisty wiek węgla w badanej próbce. Zmiany diagenetyczne i redepozycja prowadzą do inwersji dat sąsiednich warstw w profilu, co widoczne jest na przykład w profilu osadów z Rzerzuśni.

2. Pomiarowi koncentracji izotopu węgla ^{14}C w datowanym osadzie powinien zawsze towarzyszyć pomiar zawartości izotopu ^{13}C . W badanych profilach martwic holocenских stwierdza się stosunkowo wysokie wartości $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$. Zawierają się one przeważnie w przedziale od około -7‰ do -12‰ , a w wyjątkowych przypadkach mogą osiągać wartości dochodzące do $-2,5\text{‰}$, co stwierdzono w martwicach ze stanowiska w Gliczarowie. W porównaniu z wartościami $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ obserwowanymi dla próbek zawierających węgiel organiczny są one znacznie wyższe i wprowadzają naturalne poprawki do konwencjonalnego wieku radiowęglowego, wynoszące od 200 do 300 lat, a w przypadku wspomnianych martwic z Gliczarowa poprawki te sięgają 400 lat, i są kilkukrotnie większe od błędów laboratoryjnych pomiaru wieku.
3. Określenie wartości wieku poszczególnych warstw osadu w profilu jest znacznie ułatwione w przypadku występowania nawet nielicznych poziomów humusowych. Wówczas wiek frakcji węglanowej poszczególnych warstw osadu oraz wiek frakcji organicznej w poziomach humusowych można skorelować ze składem izotopowym węgla nieorganicznego. Istotność tych korelacji, bądź ich brak, w przypadku martwic wapiennych wytrąconych w przepływach turbulentnych (stromatolity, onkoidy, trawertyny mchowe) wskazuje na stały, lub zmienny, udział starego węgla w profilu osadów. Stała wartość $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ w kolejnych warstwach osadu wskazuje na stałą wartość wieku pozornego i zapewnia uzyskanie prawidłowej sekwencji dat w profilu (por. martwice z doliny Raciawki). Dla martwic wytrącających się z wód o skrajnie niskiej energii (np. muły wapienne ze stanowiska w Sieradowicach) nie stwierdza się istotnej korelacji wieku pozornego i składu izotopowego węgla, pomimo wyraźnego trendu zmian wartości $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ w profilu osadów.
4. Badanie korelacji między wartościami $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ i wiekiem frakcji węglanowej próbek martwic pozwala stwierdzić prawidłowości umożliwiające, w niektórych szczególnych przypadkach, wyznaczenie wieku pozornego dla profili osadów pozbawionych całkowicie warstw zawierających substancję organiczną. Dla rozważanych w obecnej pracy profili martwic wytrącających się z wód o średniej i wysokiej energii, średnie wartości wieku pozornego w poszczególnych profilach, a także średnie wartości $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ różnią się istotnie. Związek między średnimi wartościami wieku pozornego i średnimi wartościami $\delta_{\text{C}}^{13}\text{C}$ daje się opisać zależnością liniową, omówioną w rozdziale 5.3. Ta sama zależność obejmuje również średnie wartości wieku pozornego w

profilach osadów wytrąconych z wód o skrajnie niskiej energii (muły wapienne). W tym przypadku jednak, zamiast średniej wartości $\delta_{C^{13}}$ w profilu, należy uwzględnić ekstrapolowane do $T_C = 0$ wartości $\delta_{C^{13}}$, to znaczy wartości a_{0C} parametru prostej zdefiniowanej równaniem (18). Co prawda liczebność punktów opisywanych tą zależnością nie jest duża, jednak wysoka wartość współczynnika korelacji ($r = 0.90$) świadczy o jej istotności.

Wyznaczenie zatem średniej wartości wieku pozornego dla badanego profilu martwic, pozbawionego warstw zawierających substancje organiczną, wymaga:

- a) określenia i rozróżnienia typu osadów występujących w profilu (martwice wytrącone w przepływach turbulentnych lub muły wapienne);
 - b) sprawdzenia istotności korelacji między wartościami $\delta_{C^{13}}$ i wartościami wieku węgla martwic z kolejnych warstw profilu;
 - c) w przypadku braku istotnej korelacji między $\delta_{C^{13}}$ i T_C dla martwic wytrąconych w przepływach turbulentnych wyliczenia średniej wartości $\delta_{C^{13}}$ w profilu, zaś w przypadku mułów wapiennych wyznaczenia wartości a_{0C} ;
 - d) wyznaczenia z równania prostej (22) średniej wartości wieku pozornego w profilu, odpowiadającej określonej wartości $\delta_{C^{13}}$ lub a_{0C} .
5. W przypadku istotnie różnej od zera korelacji wieku węgla nieorganicznego i wartości $\delta_{C^{13}}$ dla martwic wytrąconych w przepływach turbulentnych (charakteryzujących się zmienną wartością wieku pozornego w profilu) można niekiedy wyznaczyć wiek rzeczywisty martwic pomimo braku substancji organicznej, równoległej z osadem martwicowym (stanowisko w Gliczarowie).
6. Wyznaczenie poprawnej wartości wieku rzeczywistego pojedynczych wkładek martwic pozbawionych substancji organicznej, występujących niekiedy na różnych badanych stanowiskach, nie wydaje się możliwe, nawet gdy znana jest wartość $\delta_{C^{13}}$ w próbce. Ze stwierdzonych w obecnej pracy zależności wartości wieku pozornego od $\delta_{C^{13}}$ wynika, że ten sam typ osadów, o takich samych wartościach $\delta_{C^{13}}$, może posiadać znacznie różniące się wartości wieku pozornego. Fakt ten jest zilustrowany możliwością aproksymacji zależności T_{app} od $\delta_{C^{13}}$ za pomocą trzech prostych o różnych parametrach.

Pomiar koncentracji izotopu tlenu ^{18}O w martwicach o znanym wieku umożliwił rekonstrukcję zmian średnich rocznych temperatur w okresie od około 9500 lat BP do 2000 lat BP na podstawie odniesienia do wyników badań warunków sedymentacji martwic współczesnych. Dyskusja uzyskanego przebiegu paleotemperatur oraz rozkładu częstości występowania martwic o zmierzonym wieku, przeprowadzona w nawiązaniu do innych metod, zarówno fizycznych, jak i przyrodniczych, wskazuje na zbieżność niektórych charakterystycznych zmian temperatury i opadów dla obszaru Polski i Europy środkowej.

LITERATURA

- Abel P., Awramik S. M., Osborne R. H., Tomellini S., 1982, Plio-Pleistocene lacustrine stromatolites from Lake Turkana, Kenya: morphology, stratigraphy and stable isotopes; *Sedimentary Geology*, 1, 1-26.
- Alexandrowicz S. W., 1985, Malacofauna of the Holocene calcareous tufa from Podhale and Pieniny Mts. [w:] 13th Congress, Carpatho-Balkan Association, Proceedings Reports, Instytut Geologiczny, Kraków, s. 7-10.
- Allan J. R., Matthews R. K., 1982, Isotope signatures associated with early meteoric diagenesis; *Sedimentology*, 29, 797-817.
- Barnes M. A., Barnes W. C., 1978, Organic Compounds in Lake Sediments. [w:] Lerman A. (red.) *Lakes - chemistry, geology, physics*; Springer, Berlin.
- Bath A. H., Edmunds W. M., Andrews J. N., 1979, Palaeoclimatic trends deduced from the hydrochemistry of a Triassic sandstone aquifer, United Kingdom. [w:] *Isotope Hydrology 1978*; IAEA, Vienna, s. 545-568.
- Benson L. V., 1978, Fluctuation in the level of pluvial Lake Lahontan during the last 40,000 years; *Quaternary Research*, 9, 300-318.
- Berger W. H., Killingsley J. S., Metzler C. V., Vincent E., 1985, Two-step deglaciation: ^{14}C -dated high-resolution $\delta^{18}\text{O}$ records from the tropical Atlantic Ocean; *Quaternary Research*, 23, 258-271.
- Birks H. J. B., 1985, Late-Quaternary biotic changes in terrestrial and lacustrine environments, with particular reference to north-west Europe. [w:] Berglund B. E. (red.) *Handbook of Holocene Palaeoecology*; Wiley, London, s. 3-65.
- Bischof J. L., Rosenbauer R. J., Smith J., 1985, Uranium-series of sediments from Searles Lake: Differences between continental and marine records; *Science*, 227, 1222-1224.
- Bowler J. M., Polach H. A., 1971, Radiocarbon analyses of soil carbonates: an evaluation from paleosols in Southeastern Australia. [w:] Yaalon D. H. (red.) *Paleopedology - Origin, Nature and Dating of Paleosols*, Internatl. Soc. Soil Sci., Jerusalem.
- Bradley R. S., 1985, *Quaternary Paleoclimatology. Methods of Paleoclimatic Reconstruction*. Allen, London.
- Buccino G., D'Argenio B., Ferreri V., Brancaccio L., Ferreri M., Panichi C., Stanzione D., 1978, Il travertini della Bassa Valle del Tanagro (Campania): Studio geomorfologico, sedimentologico et geo-

- chimico. Boll. della Societa Geologica Italiana, 97, 617-646.
- Bucha V., 1977, Causes of glaciations, climate and weather changes (Possible mechanisms of Solar-Terrestrial Processes). [w:] IGCP Project 73/1/24, Report 4, Prague, s. 8-38.
- Covich A., Stuiver M., 1974, Changes in oxygen 18 as measure of long-term fluctuations in tropical lake levels and molluscan populations; Limnology and Oceanography, 19, 682-691.
- Craig H., 1957, Isotopic standards for carbon and oxygen and correction for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide; Geochim. Cosmochim. Acta, 12, 133-140.
- Craig H., 1963, The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. [w:] Proc. Spoleto Conf. "Nuclear Geology on Geothermal Areas", Pisa 1963, s. 17-53.
- Craig H., 1965, The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. [w:] Proc. Spoleto Conf. "Stable Isotopes in Oceanographic Studies", Paleotemperatures, Pisa 1965, s. 3-24.
- Craig H., Gordon L. I., 1965, Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. [w:] Proc. Spoleto Conf. "Stable Isotopes in Oceanographic Studies", Pisa 1965.
- Dandurand J. L., Gout R., Hoefs J., Menschel G., Schott J., Usdowski E., 1982, Kinetically controlled variations of major components and carbon and oxygen isotopes in calcite-precipitating spring; Chemical Geology, 36, 299-315.
- Dansgaard W., 1964, Stable isotopes in precipitation; Tellus, 16, 436-468.
- D'Argenio B., Ferreri V., Stanzione D., Brancaccio L., Ferreri M., 1983, Il travertini di Pontecagnano (Campagna): Geomorfologia, sedimentologia, geochimica; Boll. Soc. Geol. Italiana, 102, 123-136.
- Delibrias G., Guillier M. T., Labeyrie J., 1969, Gif natural radiocarbon measurements III; Radiocarbon, 11, 327-344.
- Delibrias G., Guillier M. T., Labeyrie J., 1974, Gif natural radiocarbon measurements VIII; Radiocarbon, 16, 15-94.
- Demovic R., Hoefs J., Wedepohl K. H., 1972, Geochimische Untersuchungen an Travertinen der Slowakei; Contributions of Mineralogy and Petrology, 31, 15-38.
- Dörr H., Münnich K. O., 1980, Carbon-14 and carbon-13 in soil CO₂; Radiocarbon, 22, 909-918.
- Dreimanis A., 1977, Correlation of Wisconsin glacial events between the Eastern Great Lakes and the St. Lawrence Lowlands; Geogr. phys. Quat., 31, No. 1-2, 37-51.
- Dulinski M., Rożanski K., 1986, Datowanie kontynentalnych osadów węglanowych metoda stosunków ²³⁰Th/²³⁴U, ²³¹Pa/²³⁵U, ²³⁴U/²³⁸U - uwagi metodyczne; Zesz. Nauk. Pol. Sl., Ser. Mat.-Fiz., Z. 47, Geochronometria Nr 2, 67-76.
- Duplessy J. C., Moyes J., Payol C., 1980, Deep water formation in the North Atlantic Ocean during the last ice age; Nature, 286, 479-482.
- Eicher U., Siegenthaler U., 1976, Palynological and oxygen isotope investigations on Late-Glacial sediment cores from Swiss Lakes; Boreas,

- 30 Eicher U., Siegenthaler U., 1981, Palynological and oxygen isotope investigations on Late- and Post-Glacial sediments of Tourbierre de Chirens (Dauphine, France); *Quaternary Research*, 15, 160-170.
- Eichinger L., 1983, A contribution to the interpretation of ^{14}C ground-water ages considering the example of a partially confined aquifer; *Radiocarbon*, 25, 347-356.
- Evans G. V., Otlet R. L., Wassell L. L., Bath A. H., 1984, Verification of the presence of carbon-14 in secondary carbonates within a sandstone aquifer and its hydrological implications. [w:] *Isotope Hydrology 1983*, IAEA, Vienna, s. 577-590.
- Franke H. W., Geyh M. A., 1971, ^{14}C -Datierungen von Kalksinter aus slovenischen Höhlen; *Aufschluss*, 22, 235-237.
- Friedman I., 1970, Some investigations of the deposition of travertine from hot springs. I. The isotopic chemistry of a travertine depositing spring. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 1303-1315.
- Gascoyne M., Schwarcz H. P., Ford D. C., 1980, A palaeotemperature record for the mid-Wisconsin in Vancouver Island; *Nature*, 285, 474-476.
- Geyh M. A., 1970a, Isotopenphysikalische Untersuchungen an Kalksinter, ihre Bedeutung für die ^{14}C -Alterbestimmung von Grundwasser und die Erforschung des Paläoklimas; *Geol. Jahrbuch*, 88, 149-159.
- Geyh M. A., 1970b, Zeitliche Abgrenzungen von Klimaänderungen mit ^{14}C - Daten von Kalksinter und organischen Substanzen; *Geol. Jahrbuch*, 88, 15-22.
- Geyh M. A., 1983, Use of stable isotopes for reconstruction of paleoclimatic conditions; *Quaternary Studies in Poland*, 4, 61-71.
- Geyh M. A., Merkt J., Müller H., 1971, Sediment-, Pollen-, und Isotopenanalysen an jahreszeitlich geschichteten Ablagerungen im zentralen Teil des Schleinsees; *Arch. Hydrobiol.*, 69, 366-399.
- 43 Geyh M. A., Schillath B., 1966, Messung der Kohlenstoff-Isotopenhäufigkeit von Kalksinterproben aus der Langenfelder Höhle; *Aufschluss*, 12, 315-323.
- Głazek J., 1986, Wyniki datowań nacieków jaskiniowych z terenu Polski metodą $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$; *Zesz. Nauk. Pol. Śląskiej, Ser. Mat.-Fiz.*, Z. 47, *Geochronometria* Nr 2, 55-65.
- Gonfiantini R., Panichi C., Tongiorgi E., 1968, Isotopic disequilibrium in travertine deposition; *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 55-58.
- Goslar E., Goslar T., Pazdur M. F., 1986, Datowanie metodą ^{14}C kości i muszli - problemy metodyki i interpretacji wyników; *Zesz. Nauk. Pol. Śląskiej, Ser. Mat.-Fiz.*, Z. 46, *Geochronometria*, Nr 1, 71-82.
- Goslar T., Hercman H., 1987, TL and ESR dating of speleothems and radioactive disequilibrium in the uranium series; *Ancient TL* (w druku)
- Goslar T., Pazdur M. F., 1985a, Contamination studies on mollusk shell samples, *Radiocarbon*, 27, 33-42.
- Goslar T., Pazdur M. F., 1985b, Datowanie muszli mięczaków metodą ^{14}C ; *Kwartalnik Geol.*, 29, 459-472.
- Grabczak J., Zuber A., Małoszewski P., Różański K., Weiss W., Sliwka I., 1982, New mathematical models for the interpretation of environmental tracers in groundwaters and the combined use of tritium, C-14,

- Kr-85, He-3 and freon-11 for groundwater studies; *Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie*, Bd. 28 II, s. 395-406.
- Grün R., 1985, Beiträge zur ESR-Datierung; Univ. Köln, Geol. Inst., Sonderveröffentlichungen Nr 59.
- Haas H., Fisher D. W., Thorstenson D. C., Weeks E. P., 1983, $^{13}\text{C}\text{O}_2$ and $^{14}\text{C}\text{O}_2$ measurements on soil atmosphere sampled in the subsurface unsaturated zone in the Western Great Plains of the US; *Radiocarbon*, 25, 301-314.
- Hałas S., Lis J., Szaran J., Trembaczowski A., Wołacewicz W., Zuk W., 1979, Skład izotopowy węgla i tlenu wapieni Wyżyny Lubelskiej; *Przegląd Geol.*, 27, 162-163.
- Hałas S., Lis J., Szaran J., Zuk W., 1973, Skład izotopowy węgla wapieni dewonskich i trzeciorzędowych; *Przegląd Geol.*, 21, 279-280.
- Harkness D. D., 1983, The extent of natural ^{14}C deficiency in the coastal environment of the United Kingdom; *PACT*, 8, 351-364.
- Harmon R. S., 1979, An isotopic study of groundwater seepage in the central Kentucky karst; *Water Resources Research*, 15, 476-480.
- Harmon R.S., Schwarcz H.P., Ford D.C., Koch D.L., 1979, An isotope paleotemperature record for the late Wisconsinian time in northeast Iowa; *Geology*, 7, 430-433.
- Harmon R.S., Thompson P., Schwarcz H.P., Ford D.C., 1978, Late Pleistocene paleoclimates of North America as inferred from stable isotope studies of speleothems; *Quaternary Research*, 9, 54-70.
- Hendy C. H., 1971, The isotope geochemistry of speleothems. I. The calculation of the effect of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimatic indicators; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 801-824.
- Hendy C. H., Rafter T. A., MacIntosh N. W. G., 1972, The formation of carbonate nodules in the soils of the Darling Downs, Australia, and the dating of the Talgai Cranium. [w:] *Proc. 8th Internatl. Conf. on Radiocarbon Dating*, Wellington, New Zealand, s. 107-126.
- Hendy C.W., Wilson A.T., 1968, Paleoclimatic data from speleothems; *Nature*, 198, 48-51.
- Hennig G. J., Grün R., Brunnacker K., 1983, Speleothems, travertines, paleoclimates; *Quaternary Research*, 20, 1-29.
- Hercman H., Pazdur M. F., Wysoczanski-Minkowicz T., 1987, Reconstruction of climatic changes in the Tatra Mts (S. Poland) based on datings of deposits from selected caves; *Acta geomorphologica Carpatho-Balcanica* (w druku).
- Hilaire-Marcel C., Riser J., Rognon P., Petit-Maire N., Rosso J. C., Soulie-Marche J., 1983, Radiocarbon chronology of Holocene hydrologic changes in northeastern Mali; *Quaternary Research*, 20, 145-164.
- Ingerson E., Pearson F. J., 1964, Estimation of age and rate of movement of groundwater by the ^{14}C method. [w:] *Recent Researches in the Field of Hydrosphere, Atmospheric and Nuclear Chemistry*, Maruzen Tokyo, s. 263-283.
- Jersak J., Klatka T., Snieszko Z., 1983, Późnowistulianskie i holoceneskie osady w rejonie Sieradowic (Góry Świetokrzyskie).[w:] *Późnowistul-*

- lianskie i holocenske zmiany srodowiska geograficznego na obszarach lessowych, Przewodnik Konferencji, Uniw. Śląski, Katowice, s. 84-92.
- Keith M. L., Anderson G. M., 1963, Radiocarbon dating: fictitious results with mollusk shells; *Science*, 141, 634-636.
- Keith M. L., Weber J. N., 1964, Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils; *Geochim. Cosmichim. Acta*, 28, 1787-1816.
- Kelts K., Hsü K.J., 1978, Freshwater carbonate sedimentation. [w:] Lerman A., (red), *Lakes - chemistry, geology, physics.*, Springer, Berlin, s. 295-394.
- Kimball I. P., 1978, *Biology*. Wesley, London, 4th Ed.
- Kordos L., 1978, Changes in the holocene climate of Hungary reflected by the "vole-thermometer" method; *Kőltönnkohat a Földrajzi Kölemanyek*, Evi 1-3, Szabol, s. 222-227.
- Kukla G. J., 1977, Pleistocene land-sea correlations. I. Europe; *Earth Science Rev.*, 13, 307-374.
- Kutzbach J. E., Guetter P. J., 1984, The sensitivity of monsoon climates to orbital parameter changes for 9000 years BP: Experiments with the NCAR general circulation model. [w:] Berger A. L., (red.), *Milankovitch and Climate*, Part 2, Reidel Publ. Comp., s. 801-820.
- Labeyrie J., Duplessy J. C., Delibrias G., Letolle R., 1967, Etude des temperatures des climats anciens par la mesure ^{18}O , ^{13}C , ^{14}C dans les concrections des cavernes. [w:] *Radioactive dating and methods of low-level counting.*, IAEA, Vienna, s. 143-159.
- Lerman J. C., 1972, Carbon-14 dating: origin and corrections of isotope fractionation errors in terrestrial living matter. [w:] *Proc. 8th Internatl. Conf. on Radiocarbon Dating*, Wellington, New Zealand, s. 612-624.
- Lokwood J. G., 1984, *Procesy klimatotwórcze*. PWN, Warszawa.
- Magaritz M., 1983, Carbon and Oxygen Isotope Composition of Recent and Ancient Coated Grains. [w:] Peryt T.M., (red.), *Coated Grains*, Springer, Berlin, s. 27-37.
- Malicki J., 1985, Badanie zjawisk frakcjonowania izotopów węgla i tlenu w układzie $H_2O-HCO_3^-CO_2-CaCO_3$ w warunkach naturalnych; praca dyplomowa magisterska, Politechnika Śląska, Gliwice.
- Manfra L., Masi U., Turi B., 1976, La composizione isotopica del travertini del Lazio; *Geologia Romana*, 15, 127-174.
- Mangerud J., 1972, Radiocarbon dating of marine shells, including a discussion of apparent age of recent shells from Norway; *Boreas*, 1, 143-172.
- Merlivat L., Coantic M., 1975, Study of mass transfer at the air-water interface by an isotopic method; *Journ. Geophys. Res.*, 80, 3455.
- Merlivat L., Jouzel J., 1979, Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation; *Journ. Geophys. Res.* 84, 5029-5033.
- Michaelis J., Usdowski E., Menschel G., 1985, Partitioning of ^{13}C and ^{12}C on the degassing of CO_2 and the precipitation of calcite - Rayleigh-type fractionation and a kinetic model; *Amer. Journ. Sci.*, 285, 318-327.

- Mook W. G., 1976, The dissolution - exchange model for dating groundwater with ^{14}C . [w:] Interpretation of Environmental and Isotope Data in Groundwater Hydrology, IAEA, Vienna, s. 213-225.
- Mook W. G., 1980, Carbon-14 in hydrogeological studies. [w:] Fritz P., Fontes J. C., (red.), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. V. 1, The Terrestrial Environment, Elsevier, Amsterdam, s. 49-74.
- Mook W. G., 1982, The oxygen-18 content of rivers. [w:] SCOPE/UNEP Sonderband, Mitt. Geol. Paläont. Inst. Hamburg, Heft 52, s. 565-570.
- Mook W. G., Bommerson J. C., Staverman W. H., 1974, Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonates and gaseous carbon dioxide; Earth Planet. Sci. Lett., 22, 169-176.
- Mook W. G., Groeneveld D. J., Brouwn A. E., Van Ganswijk A. J., 1974, Analysis of run-off hydrograph by means of natural ^{18}O ; Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, IAEA, Vienna, s. 145-155.
- Mörner N. A., Wallin B., 1977, A 10 000-year temperature record from Gotland, Sweden; Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 21, 113-138.
- Muller A. B., Mayo A. L., 1983, Ground-water circulation in the Meade thrust allochthon evaluated by radiocarbon techniques; Radiocarbon, 25, 357-372.
- Müller G., Botz R., Linz E., 1986, Oxygen and carbon isotope composition of calcareous tufa and speleothems from the Schwäbische Alb, SW Germany; N. Jb. Miner. Mh., Jg. 1986, H. 7, 289-296.
- Müller G., Wagner F., 1978, Holocene carbonate evolution in Lake Balaton (Hungary): a response to climate and impact of man. [w:] Matter A., Tucker M. E., (red.), Modern and Ancient Lake Sediments, Blackwell, Oxford, s. 55-80.
- Münnich K. O., Vogel J. C., 1959, ^{14}C -Alterbestimmung von Süßwasser-⁹⁰ Kalkablagerungen; Naturwiss., 46, Heft 5, s. 168-169.
- Nakai N., Shirai Y., 1977, Paleotemperature variations in central Japan based on the stable isotope studies of Lake Biwa sediments and speleothems. [w:] Paleolimnology of Lake Biwa and the Japanese Pleistocene, 5, 149-164.
- Netterberg F., 1969, Ages of calcretes in Southern Africa; South Afr. Archaeol. Bull., 24, Pt 3/4, 88-92.
- Netterberg F., 1978, Dating and correlation of calcretes and other pedo-cretes; Trans. Geol. Soc. South Africa, 81, 379-391.
- Olsson I. U., El-Daoushy M. F. A. F., Vasari Y., 1983, Säynäjälampi and the difficulties inherent in dating of sediments in hard-water lake; Hydrobiologia, 103, 5-14.
- O'Neil J. R., Clayton R. M., Mayeda T., 1969, Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates; Journ. Chem. Phys., 30, 5547-5558.
- Otlet R. L., 1977, Harwell radiocarbon measurements II; Radiocarbon, 19, 400-423.
- Otnes R. K., Enochson L., 1978, Analiza numeryczna szeregów czasowych. WNT, Warszawa.
- Page P., Oullet M., Hillaire-Marcel C., Dickman M., 1984, Isotopic analyses (^{18}O , ^{13}C , ^{14}C) of two meromictic lakes in the Canadian

- Arctic Archipelago; *Limnol. Oceanogr.* 29, 564-573.
- Parry W. T., Reeves C. C., Jr., Leach J. W., 1970, Oxygen and carbon isotopic composition of West Texas lake carbonates; *Geochim. Cosmochim. Acta.* 34, 825-830.
- Pazdur A., 1987, On a relation between isotopic composition of carbon and ^{14}C apparent age of fresh-water calcareous tufa sediments; *Radiocarbon* (w druku).
- Pazdur A., Awsiuik R., Goslar T., Pazdur M. F., 1986, Spalanie próbek organicznych i oczyszczanie CO_2 przeznaczonego do pomiarów radiowęglowych; *Zesz. Nauk. Pol. Śląskiej, Ser. Mat.-Fiz., Z. 17, Geochronometria* Nr 2, 109-115.
- Pazdur A., Pazdur M. F., 1982, Skład izotopowy węgla we współczesnych stalagmitach i stalaktytach; *Kwart. Geol.*, 26, 675-684.
- Pazdur A., Pazdur M. F., 1986a, ^{14}C dating of calcareous tufa from different environments; *Radiocarbon*, 28, 534-538.
- Pazdur A., Pazdur M.F., 1986b, Aparatura pomiarowa Laboratorium ^{14}C w Gliwicach. Doświadczenia konstrukcyjne i eksploatacyjne; *Zesz. Nauk. Pol. Śląskiej, Ser. Mat.-Fiz., Z. 16, Geochronometria* Nr 1, 55-69.
- Pazdur A., Pazdur M. F., Starkel L., Szulc J., 1987, Stable isotopes of the Holocene calcareous tufa in southern Poland as paleoclimatic indicators; *Quaternary Research* (w druku)
- Pazdur A., Pazdur M.F., Szulc J., 1987, Radiocarbon dating of Holocene calcareous tufa sediments: general problems and specific results from selected sites in southern Poland; *Radiocarbon* (w druku).
- Pazdur A., Pazdur M. F., Wiciak B., Więckowski K., 1987, Radiocarbon chronology of annually laminated sediments from the Gosciaz Lake; *Bull. Acad. Pol. des Sci., Ser. Sci. Terre* (w druku).
- Pazdur M. F., 1982, Badanie dokładności datowania metodą ^{14}C późnoplejstocenskich i holocenskich osadów organogenicznych; *Zesz. Nauk. Pol. Śląskiej, Ser. Mat.-Fiz., Z. 11, s.1-81.*
- Pazdur M. F., Awsiuik R., Bluszcz A., Goslar T., Pazdur A., Walanus A., Zastawny A., 1985, Gliwice radiocarbon dates X; *Radiocarbon*, 27, 52-73.
- Pazdur M. F., Awsiuik R., Bluszcz A., Pazdur A., Walanus A., Zastawny A., 1983, Gliwice radiocarbon dates IX; *Radiocarbon*, 25, 843-866.
- Pazdur M. F., Pazdur A., 1980, Radiocarbon dating of calcareous gyttja sediments from north Polish lakes; *Pol. Arch. Hydrobiol.*, 27, 25-36.
- Pazdur M. F., Pazdur A., Awsiuik R., Goslar T., 1986, Metody preparatyki wstępnej próbek przeznaczonych do pomiarów radiowęgla; *Zesz. Nauk. Pol. Śląskiej, Ser. Mat.-Fiz., Z. 17, Geochronometria* Nr 2, 101-107.
- Pearson F. J., Jr., 1965, Use of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios to correct radiocarbon ages of materials initially diluted by limestones. [w:] *Proc. 6th Internatl Conf. Radiocarbon Dating*, Pullman, Wash., USA, s. 357-366.
- Pearson F. J., Jr., Hanshaw B. B., 1970, Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating. [w:] *Isotope Hydrology*, IAEA, Vienna, s. 271-286.
- Pearson F. J., Jr., Coplen T. B., 1978, Stable isotopes in lakes. [w:] *Lerman A., (red.), Lakes - chemistry, geology, physics*, s. 325-339.

- Pearson J. F., Noronka C. J., Andrews R. W., 1983, Mathematical modelling of the distribution of natural ^{14}C , ^{234}U , and ^{238}U in a regional ground-water system; *Radiocarbon*, 25, 291-300.
- Preece R. C., Thorpe P. M., Robinson J. E., 1986, Confirmation of an interglacial age for the Condat tufa (Dordogne, France) from biostratigraphic and isotopic data; *Journ. Quaternary Sci.*, 1, 57-65.
- Ralska-Jasiewiczowa M., Starkel L., 1986, Record of the hydrological changes during the Holocene in the lake, mire, and fluvial deposits of Poland; *Folia Quaternaria* (w druku).
- Rożański K., 1984, Temporal and spatial variations of deuterium and oxygen-18 in European precipitation and groundwaters. [w:] 3.Arbeitstagung "Isotope in der Natur", AdW der DDR, Leipzig, s. 341-353.
- Rożański K., 1985, Deuterium and oxygen-18 in European groundwaters - links to atmospheric circulation in the past; *Chemical Geology - Isotope Geoscience Section*, 52, 349-363.
- Rożański K., Duliński M., 1986, Badania izotopowe form naciekowych w jaskiniach tatrzańskich dla celów paleoklimatologii; *Zesz. Nauk. Pol. Śląskiej, Ser. Mat.-Fiz.*, Z. 47, *Geochronometria* Nr 2, 77-88.
- Rożański K., Ralska-Jasiewiczowa M., 1986, Izotopy O-18 i C-13 w badaniach osadów jeziornych dla celów paleoklimatologii (referat, II Konferencja "Metody Chronologii Bezwzględnej", Gliwice, 13-14 marca 1986 r.)
- Rubin M., Taylor D. W., 1963, Radiocarbon activity of shells from living clams and snails; *Science*, 141, 637.
- Savelli C., Wedepohl K.H., 1969, Geochimische Untersuchungen an Sinterkalken (Travertinen); *Contrib. Mineralogy Petrology*, 21, 238-256.
- Szwarcz H. P., Harmon R. S., Thompson P., Ford D. C., 1976, Stable isotope studies of fluid inclusions in speleothems and their paleoclimatic significance; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 657-665.
- Shackleton N. J., Opdyke N. D., 1976, Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of Pacific core V28-238, Late Pliocene to latest Pleistocene; *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 145, 449-464.
- Siegenthaler U., Eicher U., 1985, Stable oxygen and carbon isotope analyses. [w:] Berglund B. E. (red.), *Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology*, Wiley, London, s. 407-422.
- Siegenthaler U., Eicher U., Oeschger H., 1984, Lake sediments as continental $\delta^{18}\text{O}$ records from the glacial/post-glacial transition; *Ann. Glaciology*, 5, 149-152.
- Silar J., 1980, Radiocarbon activity measurements of oolithic sediments from the Persian Gulf; *Radiocarbon*, 22, 655-661.
- Sly P. G., 1978, *Sedimentary Processes in Lakes*. [w:] Lerman A., (red.), Lakes - chemistry, geology, physics. Springer, Berlin, s. 66-85.
- Sonntag C., Klitzsch E., Löhnert E. P., El-Shazly E. M., Männich K. O., Junghans C., Thorwehe U., Weistroffer K., Swailem F. M., 1979, Palaeoclimatic information from deuterium and oxygen-18 in carbon-14-dated north Saharian groundwaters; [w:] *Isotope Hydrology*, vol. II, IAEA, Vienna, s. 569-581.

- Srdoc D., Horvatincic N., Obelic B., Sliepcevic A., 1982, Rudjer Boskovic Institute radiocarbon measurements VII; Radiocarbon, 24, 352-371.
- Srdoc D., Horvatincic N., Obelic B., Sliepcevic A., 1983, Radiocarbon dating of tufa in paleoclimatic studies; Radiocarbon, 25, 421-427.
- Srdoc D., Obelic B., Horvatincic N., Sliepcevic A., 1980, Radiocarbon dating of calcareous tufa: How reliable results can we expect? Radiocarbon, 22, 858-862.
- Staniaszek P., Halas S., 1986, Mixing effects of carbonate dissolving waters on chemical and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ composition; Nordic Hydrology, 17, 93-114.
- Starkel L., 1977, Paleogeografia holocenu. PWN, Warszawa.
- Starkel L., 1983, The reflection of hydrologic changes in the fluvial environment of the temperate zone during the last 15 000 years. [w:] Gregory K. J., Wiley J., (red.), Background to Palaeohydrology: A Perspective, vol. 2, 3-235.
- Starkel L., 1985, The reflection of the Holocene climatic variations in the slope and fluvial deposits and forms in the European mountains; Ecologia Mediterranea, 11, 91-97.
- Stuiver M., 1970, Oxygen and carbon isotope ratios of fresh-water carbonates as climatic indicators; Journ. Geophys. Res., 75, 5247-5257.
- Stuiver M., 1975, Climate versus changes in ^{13}C content of the organic component of lake sediments during the Late Quaternary; Quaternary Research, 5, 251-262.
- Stuiver M., Polach H. A., 1977, Discussion. Reporting of ^{14}C data; Radiocarbon, 19, 355-363.
- Szaran J., 1983, Eksperymentalne badanie frakcjonowania izotopów węgla między HCO_3^- i gazowym CO_2 ; Ann. UMCS, Sec. AAA, vol. 38, Nr 10, 115-130.
- Szulc J., 1983, Geneza i klasyfikacja wapiennych osadów martwicowych; Przegląd Geol., 31, Nr 4, 231-237.
- Szulc J., 1984, Sedymentacja czwartorzędowych martwic wapiennych Polski Południowej; Praca dokt., ING PAN, Kraków
- Szulc J., 1986, Holocene travertine deposits of the Cracow Upland. [w:] IAS 7th European Meeting. Excursion Guidebook, Kraków, s. 185-189.
- Talma A. S., Vogel J. C., Heaton T. H. E., 1984, The geochemistry of the Vitenhage artesian aquifer. [w:] Isotope Hydrology 1983, IAEA, Vienna, s. 481-497.
- Thompson P., Schwarcz H. P., Ford C. D., 1974, Continental Pleistocene climatic variations from speleothem age and isotopic data; Science, 184, 893-895.
- Thompson P., Schwarcz H. P., Ford D. C., 1976, Stable isotope geochemistry, geothermometry, and geochronology of speleothems from west Virginia; Bull. Geol. Soc. Am., 87, 1730-1738.
- Thorpe P. M., Holydak D. T., Preece R. C., Willing M. J., 1981, Validity of corrected ^{14}C dates from calcareous tufa. [w:] Formations carbonates externes, tufs et travertins. Actes du Colloque de IZA.G.F.,

Paris, s. 151-156.

Thorpe P. M., Otlet R. L., Sweeting M. M., 1980, Hydrological implications from ^{14}C profiling of UK tufa; Radiocarbon, 22, 897-908.

Thorstenson D. C., Weeks E. P., Haas H., Fisher D. W., 1983, Distribution of gaseous $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ and $^{14}\text{CO}_2$ in the sub-soil unsaturated zone of the Western US Great Plains; Radiocarbon, 25, 315-346.

Troughton J. H., 1972, Carbon isotope fractionation by plants. [w:] Proc. 8th Internatl. Conf. on Radiocarbon Dating, Wellington, New Zealand, s. 420-438.

Turner J. V., Fritz P., Karrow P. F., 1983, Isotopic and geochemical composition of marl lake waters and implications for radiocarbon dating of marl lake sediments; Can. Journ. Earth Sci., 20, 599-615

Uzdowski E., Hoefs J., Menschel G., 1979, Relationship between ^{13}C and ^{18}O fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring: a model of chemical variations with inorganic CaCO_3 precipitation; Earth Planet. Sci. Lett., 42, 267-276.

Van der Straaten C. M., Mook W. G., 1983, Stable isotopic composition of precipitation and climatic variability. [w:] Palaeoclimates and Palaeowaters: A collection of environmental isotope studies. IAEA, Vienna, s. 53-64.

Vita-Finzi C., 1983, First-order ^{14}C dating of Holocene molluscs; Earth Planet. Sci. Lett., 65, 389-392.

Vogel J. C., 1959, Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süßwasser-Kalkablagerungen; Geochim. Cosmochim. Acta, 16, 236-249.

Vogel J. C., 1970, Carbon-14 dating of groundwater. [w:] Isotope Hydrology, IAEA, Vienna, s. 225-239.

Vogel J. C., 1983, Isotopic evidence for the past climates and vegetation of southern Africa; Bothalia, 14, No. 3/4, 391-394.

Walanus A., 1986, ^{14}C electronic measurement system with small microcomputer; Radiocarbon, 28, No. 2A, 569-570.

Walanus A., Bluszcz A., 1986, Rejestracja pomiaru w Laboratorium ^{14}C w Gliwicach; Zesz. Nauk. Pol. Śląskiej, Ser. Mat.-Fiz., Z. 47, Geochronometria Nr 2, 149-153.

Wigley T. L. M., 1976, Effect of mineral precipitation on isotopic composition and ^{14}C dating of groundwater; Nature, 263, 219-221.

Williams G. E., Polach H. A., 1969, The evaluation of ^{14}C ages for soil carbonate from the arid zone; Earth Planet. Sci. Lett., 7, 240-242.

Willkomm H., Erlenkeuser H., 1973, ^{14}C measurements on water plants and sediments of lakes. [w:] Proc. 8th Internatl. Conf. on Radiocarbon Dating, Wellington, New Zealand, s. 312-323.

Zurek S., 1986, Szybkość akumulacji torfu i gytji w profilach torfowisk i Jezior Polski (na podstawie danych ^{14}C); Przegląd Geogr., 56, Z. 3, 459-477.

SKŁAD IZOTOPOWY WĘGLA I TLENU HOLOCENSKICH MARTHIC WAPIENNYCH

STRESZCZENIE

Słodkowodne osady węglanowe, a w szczególności martwice wapienne, należą do osadów dla których brak dotychczas całkowicie pewnej i określonej do końca metodyki datowania, wykorzystującej izotop ^{14}C .

Węgiel nieorganiczny, wchodzący w skład martwic wapiennych, jest mieszaniną starego, nieaktywnego węgla pochodzącego ze skał podłoża, oraz węgla pochodzenia biogenicznego o aktywności ^{14}C zbliżonej do aktywności współczesnej biosfery w momencie sedymentacji osadu. Udział nieaktywnego i aktywnego węgla w osadzie zależy od rodzaju skał podłoża i całego cyklu zjawisk frakcjonowania izotopów węgla, zachodzących podczas rozpuszczania glebowego CaCO_3 przez nasycone biogenicznym ^{14}C wody opadowe infiltrujące glebę. Dodatkowym źródłem frakcjonowania izotopowego jest sam proces sedymentacji martwicy w chwili wypływu wody gruntowej na powierzchnię, zachodzący na skutek ubytku CO_2 rozpuszczonego w wodzie, spowodowanego dyfuzyjną ucieczką CO_2 jak również jego fotosyntezą przez rośliny higrofilne. W zależności od przebiegu procesu sedymentacji możliwe jest wykształcenie różnych odmian litologicznych osadów martwicowych, co zostało przedstawione w rozdziałach 2.1 - 2.3.

Wymienione procesy frakcjonowania izotopowego węgla prowadzą do trudnej do jednoznacznego określenia wartości aktywności izotopu ^{14}C w osadzie węglanowym w momencie jego sedymentacji. Wartość ta jest z reguły znacznie niższa od koncentracji izotopu ^{14}C w roślinności lądowej i jest przyczyną powstawania tak zwanego wieku pozornego osadu węglanowego (rozd. 4.3). Ilościowych informacji o wielkości frakcjonowania izotopowego dostarczają między innymi modele geochemiczne, przedstawione w rozdziałach 3.1 - 3.3, jednakże zastosowanie tych modeli ograniczone jest do procesów zachodzących w wodach gruntowych. Badania stanowisk martwic współczesnych (rozd. 3.4) dostarczają informacji o wielkości frakcjonowania izotopowego węgla jak również tlenu.

Pomiary składu izotopowego węgla i tlenu (obejmujące aktywność ^{14}C , $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$) zostały wykonane dla próbek martwic pobranych z pięciu stanowisk holocenckich martwic kopalnych z obszaru Polski południowej. Opisy badanych stanowisk oraz wyniki pomiarów są przedstawione w rozdziałach 4.4 i 4.5. Ze względu na skomplikowany charakter układu fizycznego, jakim jest naturalne środowisko sedymentacji martwic, opisywane wieloma wzajemnie ze sobą powiązаныmi i trudnymi do liczbowego

ujęcia parametrami geochemicznymi i biologicznymi, podjęto na gruncie statystycznym próbę poszukiwania zależności między typem osadu martwicowego, wartością wieku pozornego oraz składem izotopowym węgla w poszczególnych profilach osadów (rozdział 5).

W badanych profilach martwic wapiennych obserwuje się stałą bądź zmienną wartość wieku pozornego w profilu. Analiza korelacji wieku osadów i względnej koncentracji izotopu ^{13}C wskazuje, że stała wartość wieku pozornego posiadają profile martwic o stałej (w granicach błędów pomiarów) wartości $\delta^{13}\text{C}$ w profilu. Profile osadów o zmiennej wartości $\delta^{13}\text{C}$ wykazują zmienną wartość wieku pozornego.

Uzyskana na drodze analizy statystycznej zależność wieku pozornego od wartości $\delta^{13}\text{C}$ nie jest określona jednoznacznie, lecz uwarunkowana jest typem osadu martwicowego. Stwierdzona korelacja między średnią wartością wieku pozornego a średnim składem izotopowym węgla w profilach o stałej wartości wieku pozornego pozwoliła sformułować kryteria, przy spełnieniu których możliwe jest datowanie profili martwic pozbawionych warstw zawierających substancję organiczną (rozdział 5.3).

Dla profili osadów o zmiennej wartości wieku pozornego a pozbawionych jakiegokolwiek substancji organicznej równowiekowej z osadem, możliwe jest niekiedy określenie wieku pozornego poszczególnych warstw osadu w profilu przez analogię do profili o podobnym składzie izotopowym węgla i znanej wartości wieku pozornego poszczególnych warstw (rozdział 5.4).

Przedstawione w rozdziale 6 rozważania nad składem izotopowym tlenu we współcześnie wytrącających się martwicach wskazują na silnie nierównowagowy izotopowo przebieg procesu sedymentacji. Określona eksperymentalnie wielkość efektu kinetycznego dla tego procesu oraz aktualnie obserwowana zależność temperaturowa składu izotopowego tlenu w opadach z obszaru Wyżyny Krakowskiej umożliwiły rekonstrukcję zmian średnich rocznych temperatur dla obszaru Polski południowej w okresie od około 9500 BP do 2000 BP (rozdział 6.3). Rekonstrukcja ta wymagała sformułowania szeregu upraszczających założeń. Pomimo to oszacowane wartości średnich rocznych temperatur, jak również uzaskany przebieg zmian temperatury, stosunkowo poprawnie oddaje charakterystyczny trend zmian termicznych w holocenie. Jest to widoczne w szczególności przy porównaniu uzyskanej krzywej paleotemperatur z wynikami innych metod.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА ГОЛОЦЕНОВЫХ ИЗВЕСТНЯКОВЫХ ТУФОВ

Р Е З Ю М Е

Карбонатные осадки поверхностных пресных вод, особенно известняковые туфы, принадлежат классу осадков, для которого методику радиоуглеродного датирования до сих пор не можно считать разработанной и окончательно проверенной.

Неорганический радиоуглерод известняковых туфов представляет собой смесь неактивного углерода, источником которого являются подстилающие известняковые породы, и биогенного углерода о активности изотопа ^{14}C приблизительно равной активности современной биосферы во время осадконакопления. Относительное содержание активного и неактивного углерода в осадке зависит от типа подстилающих известняковых пород и целого цикла процессов изотопного фракционирования углерода. Эти процессы происходят прежде всего во время растворения почвенного карбоната кальция инфильтрирующими водами, насыщенными биогенной двуокисью углерода. Другим источником изотопного фракционирования является собственно процесс осадконакопления во время выхода грунтовых вод на поверхность происходящий вследствие уменьшения содержания растворенного в воде CO_2 , вызванного диффузионным избежением CO_2 и фотосинтезом гигрофитов. В зависимости от механизма осадконакопления имеет место образование разных литологических видов известняковых туфов. Эти процессы и их следствия подробно оговорены в разделах 2.1-2.3.

Представленные процессы изотопного фракционирования углерода ведут к трудной к однозначному определению начальной активности радиоуглерода в образованном карбонатном осадке, которая значительно меньше концентрации радиоуглерода в биосфере. Непосредственным следствием этого различия является так называемый кажущий возраст карбонатных осадков (раздел 4.3). Количественные оценки эффектов изотопного фракционирования можно сделать используя геохимические модели, проанализированные в разделах 3.1-3.4, но эти модели, учитывающие только процессы происходящие в грунтовых водах, непригодны для оценки полного эффекта изотопного фракционирования углерода. Оценки эффектов изотопного фракционирования возможны по результатам геохимических исследований современных процессов осадконакопления известняковых туфов (раздел 3.4).

Измерения изотопного состава углерода и кислорода (активности ^{14}C , $\delta\text{C}^{13}\text{C}$, $\delta\text{C}^{18}\text{O}$) были проведены на образцах голоценовых известняковых туфов из пяти избранных стоянок из южной Польши. Геологические характеристики исследованных разрезов известняковых туфов и результаты измерений приведены в разделах 4.4 и 4.5.

Имея в виду чрезвычайную сложность рассматриваемой физической системы, обусловленную множеством взаимодействующих и трудных для количественной оценки геохимических и биологических факторов, в настоящей работе предпринята попытка определить зависимости между типом известнякового туфа, значением кажущегося возраста и изотопным составом углерода, путем статистического анализа экспериментальных данных.

В исследованных разрезах известняковых туфов наблюдается постоянное или непостоянное значение кажущегося возраста. Анализ зависимости возраста осадков от значения $\delta\text{C}^{13}\text{C}$ свидетельствует о том, что постоянное значение кажущегося возраста проявляют разрезы туфов с постоянными (в пределах экспериментальных ошибок) значениями $\delta\text{C}^{13}\text{C}$. Разрезы в которых наблюдается изменения $\delta\text{C}^{13}\text{C}$ характеризуются непостоянными значениями кажущегося возраста. Найдена этим путем зависимость кажущегося возраста от изотопного состава углерода оказывается неоднозначной, и определяется литологическим видом известнякового туфа. Установлена в настоящей работе взаимосвязь между средним значением кажущегося возраста и средним изотопным составом углерода в разрезах с постоянными значениями кажущегося возраста привела к формулировке критериев, при которых возможно радиоуглеродное датирование разрезов известняковых туфов вообще не содержащих слоев органического вещества.

В разрезах не содержащих органического вещества и обладающих непостоянным значением кажущегося возраста можно в некоторых специальных случаях определить фактический возраст слоев известняковых туфов в разрезе, исходя из анализа аналогичных разрезов, для которых значение кажущегося возраста определено независимо.

Проведенный в разделе 6 анализ результатов исследований изотопного состава кислорода современно образующихся осадков известняковых туфов свидетельствует о том, что в процессе осадконакопления имеет место сильное нарушение изотопного равновесия. Экспериментально определенное значение кинетического эффекта для этого процесса и зависимость изотопного состава кислорода от температуры в современных атмосферных водах Краковской Возвышенности привела к восстановлению изменений средних годовых температур в области южной Польши за время от приблизительно 9500 до 2000 лет тому назад (раздел 6.3). Для реконструкции палеотемператур голоцена необходимо было принять несколько упрощающих предположений. Сравнение полученных изотопных палеотемператур голоцена с результатами других методов, приведенное в разделе 6.5, ведет к заключению, что предложенный метод оценки температур правильный.

ISOTOPIC COMPOSITION OF CARBON AND OXYGEN IN HOLOCENE CALCAREOUS TUFA SEDIMENTS

SUMMARY

Freshwater carbonate sediments, and particularly calcareous tufa, belong to the class of deposits for which the radiocarbon method of dating cannot be till now regarded as completed and finally verified.

Inorganic carbon of calcareous tufa consists of a mixture of old, inactive carbon from bedrock carbonates, and of biogenic carbon with ^{14}C activity close to mean ^{14}C activity of contemporary biosphere at the moment of sedimentation. Abundance of active and inactive carbon in tufa sediment depends upon a kind of bedrock and the whole course of isotopic fractionation of carbon, which occurs mainly during dissolving of soil carbonates in infiltrating meteoric water, saturated with biogenic CO_2 . An additional isotopic fractionation occurs during precipitation of carbonate at the moment of outflow of groundwater on surface, resulting from decrease of the amount of dissolved CO_2 caused by both diffusional escape of CO_2 and its assimilation by hygrophytes. Depending on the mechanism of sedimentation different types of tufa sediments are formed, as is described in details in Chapters 2.1 - 2.3.

Above mentioned processes of fractionation of carbon isotopes lead to serious difficulties in determining initial ^{14}C activity of tufa sediment at the moment of deposition, which, as a rule, is significantly lower than corresponding ^{14}C activity in land vegetation. This difference results in appearance of the so called apparent age of carbonate sediments (Chapter 4.3). Quantitative estimates of the magnitude of effect caused by isotopic fractionation may be done using geochemical models discussed in Chapters 3.1 - 3.3. These models, unfortunately, take into account only the processes occurring in groundwater, and their applicability to carbonate sediments is seriously limited. However, final effects of isotopic fractionation may be estimated from results of geochemical studies on recently deposited tufa sediments (Chapter 4.3).

Measurements of isotopic composition of carbon and oxygen (including ^{14}C activity, $\delta\text{C}^{13}\text{C}$ and $\delta\text{C}^{18}\text{O}$) were performed on tufa samples from five sites in southern Poland. Geological descriptions of investigated sites and the results of measurements are presented in Chapters 4.4 and 4.5.

Because of complexity of investigated physical system, which is described by a great number of correlated geochemical and biological factors, an attempt to determine the relations between the value of apparent age and the isotopic composition of carbon and the type of calcareous tufa sediment is based simply on statistical analysis of experimental data.

Investigated profiles of calcareous tufa sediments are characterized by either constant or variable value of the apparent age. Analysis of correlations between ^{14}C age of tufa sediments and measured values of $\delta\text{C}^{13}\text{C}$ in the studied profiles indicate that constant value of apparent age is observed in profiles with constant (within limits of experimental errors) values of $\delta\text{C}^{13}\text{C}$. In profiles with variable value of $\delta\text{C}^{13}\text{C}$ the value of apparent age cannot be regarded constant.

It was found that the relation between the value of apparent age and isotopic composition of carbon is not equivocal, and is finally determined by the type of tufa sediment. On the basis of obtained relation between mean value of apparent age and mean composition of carbon in calcareous tufa profiles with constant value of apparent age, definite criteria have been formulated, which specify conditions of ^{14}C dating of tufa profiles without organic matter (Chapter 5.3).

Age of calcareous tufa from profiles which reveal variable value of apparent age and do not contain layers with organic matter may be, in certain specific cases, estimated by comparison with profiles with known value of apparent age and similar isotopic composition of carbon (Chapter 5.4).

Results of investigations of isotopic composition of oxygen in recently deposited calcareous tufa, discussed in details in Chapter 6, indicate serious violation of isotopic equilibria during the process of tufa sedimentation. Taking into account experimentally determined magnitude of the kinetic effect and actually observed dependence of isotopic composition of oxygen in meteoric water in the Cracow Upland area upon temperature, the changes of mean annual temperatures in southern Poland were estimated in time interval from about 9500 BP to 2000 BP (Chapter 6.3). Reconstruction of Holocene paleotemperatures is based on several simplifying assumptions. Comparison of estimated oxygen isotopic paleotemperatures with the results of other methods leads to conclusion that both the estimated values of mean annual temperatures and their time changes reflect characteristic thermal changes during the Holocene, confirming therefore the validity of this approach.