ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

TOMASZ GOSLAR

NATURALNE ZMIANY ATMOSFERYCZNEJ KONCENTRACJI RADIOWĘGLA W OKRESIE SZYBKICH ZMIAN KLIMATU NA PRZEŁOMIE VISTULIANU I HOLOCENU

MATEMATYKA – FIZYKA z. 81

GEOCHRONOMETRIA 15

GLIWICE 1996

POLITECHNIKA ŚLĄSKA



TOMASZ GOSLAR

NATURALNE ZMIANY ATMOSFERYCZNEJ KONCENTRACJI RADIOWĘGLA W OKRESIE SZYBKICH ZMIAN KLIMATU NA PRZEŁOMIE VISTULIANU I HOLOCENU

> Pamięci mego Nauczyciela i Mistrza Profesora Mieczysława F. Pazdura poświęcam tę pracę

GLIWICE

OPINIODAWCY Prof. dr hab. inż. Tadeusz Florkowski Prof. dr hab. Stanisław Hałas

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY	 Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski
REDAKTOR DZIAŁU	 Dr inż. Piotr Gawron
SEKRETARZ REDAKCJI	 Mgr Elżbieta Lesko

AJROU SZAMUT

REDAKCJA Mgr Kazimiera Rymarz

REDAKCJA TECHNICZNA Alicia Nowacka

W OLDERE SAVELLE MALLAND FILLENDO W

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0072-470X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Naki, 210+83 Ark, wyd, 14 Oddano do druku 02,08,96 Podp Zam, 299/96

I. 14 Ark. druk. 12,25 Podpis. do druku 02.08.96

Papier offset. kl. 111 70x100, 80 g Druk ukończ. w sierpniu 1996 Cena zł 14.00 (140.000,....)

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

Od autora 11 1. Wprowadzenie. Podstawy obiegu węgla i radiowęgla na Ziemi 15 1.1. Główne rezerwuary węgla na Ziemi 16 1.2. Różnicowanie składu izotopowego węgla na Ziemi 19 1.3. Produkcja radiowęgla na Ziemi 20 1.4. Cyrkulacja węgla w atmosferze 24 1.5. Wymiana węgla między atmosferą a oceanem 28 1.6. Cyrkulacja węgla w oceanie 32 1.7. Wymiana wegla między atmosferą a biosferą lądową 39

2. Znaczenie obiegu węgla na Ziemi dla współczesnych globalnych zmian klimatu w wyniku spalania paliw kopalnych

3. Globalne zmiany klimatu w przeszłości 47 3.1. Cykliczne zmiany klimatu w czwartorzędzie i zmiany w obiegu Ziemi wokół 47 3.2. Zmiany klimatu w vistulianie 48 3.2.1. Zdarzenia Heinricha 54 3.3. Nagłe zmiany klimatu na przełomie vistulianu i holocenu 56 3.4. Inne globalne zmiany środowiska w okresie deglacjacji 60 3.4.1. Podniesienie poziomu oceanów 60 3.4.2. Zmiany koncentracji CO₂ w atmosferze na przełomie vistulianu i holocenu 60 3.5. Zmiany pionowej cyrkulacji wody w oceanie jako przyczyna globalnych szybkich zmian klimatu 65 3.5.1. Rekonstrukcje zmian tempa wentylacji głębokiego oceanu w przeszłości 68 4. Kalibracja radiowęglowej skali czasu i zmiany atmosferycznej koncentracji 68

Spis treści

4.1. Źródła skal kalendarzowych dla kalibracji radiowęglowej skali czasu.	76
4.2. Dotychczasowy stan kalibracji radiowęglowej skali czasu	79
4.3. Kalibracja radiowęglowej skali czasu na podstawie osadu laminowanego Jeziora	
Gościąż	82
4.3.1. Chronologia warwowa osadu laminowanego Jeziora Gościąż	82
4.3.2. Separacja i identyfikacja szczątków makroskopowych roślin lądowych z osadu	
Jeziora Gościąż	84
4.3.3. Przygotowanie próbek makroszczątków roślinnych do datowania	
radiowęglowego metodą akceleratorową	87
4.3.4. Datowanie bezwzględne pływającej chronologii warwowej osadów Jeziora	
Gościąż	88
4.4. Rekonstrukcja zmian klimatu i kalibracja radiowęglowej skali czasu na przełomie	
vistulianu i holocenu na podstawie osadu laminowanego Jeziora Gościąż	93
4.4.1. Wskaźniki zmian klimatu na przełomie vistulianu i holocenu w osadzie Jeziora	
Gościąż	93
4.4.2. Kalibracja radiowęglowej skali czasu na przełomie vistulianu i holocenu	97
4.5. Zagadnienie jednoczesności ochłodzenia klimatu w młodszym dryasie w rejonie	
północnego Atlantyku	101
4.6. Zmiany atmosferycznej koncentracji radiowęgla na przełomie późnego glacjału i	
holocenu	110
5. Modele obiegu węgla na Ziemi dła rekonstrukcji przyczyn zmian koncentracji	
radiowęgla w atmosferze	13
5.1. Typy istniejących modeli i ich charakterystyka	13
5.2. Adaptacja i kalibracja modeli obiegu węgla dla rekonstrukcji przyczyn zmian	
atmosferycznej koncentracji radiowęgla. 1	14
5.2.1. Model pudełkowo-dyfuzyjny	14
5.2.2. Model PANDORA	18
5.3. Szczególne zagadnienia globalnego obiegu węgla, istotne dla modelowania zmian	
5.3. Szczególne zagadnienia globalnego obiegu węgla, istotne dla modelowania zmian atmosferycznej koncentracji ¹⁴ C w przeszłości.	24
 5.3. Szczególne zagadnienia globalnego obiegu węgla, istotne dla modelowania zmian atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w przeszłości. 5.3.1. Wpływ zmian masy biosfery na przełomie vistulianu i holocenu na zmiany 	24
 5.3. Szczególne zagadnienia globalnego obiegu węgla, istotne dla modelowania zmian atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w przeszłości. 5.3.1. Wpływ zmian masy biosfery na przełomie vistulianu i holocenu na zmiany koncentracji radiowęgla w atmosferze. 	24 25
 5.3. Szczególne zagadnienia globalnego obiegu węgla, istotne dla modelowania zmian atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w przeszłości. 5.3.1. Wpływ zmian masy biosfery na przełomie vistulianu i holocenu na zmiany koncentracji radiowęgla w atmosferze. 5.3.2. Oddziaływanie oceanu na zmiany koncentracji dwutlenku węgla i radiowęgla 	24 25
 5.3. Szczególne zagadnienia globalnego obiegu węgla, istotne dla modelowania zmian atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w przeszłości. 5.3.1. Wpływ zmian masy biosfery na przełomie vistulianu i holocenu na zmiany koncentracji radiowęgla w atmosferze. 5.3.2. Oddziaływanie oceanu na zmiany koncentracji dwutlenku węgla i radiowęgla w atmosferze na przełomie vistulianu i holocenu. 	24 25 27
 5.3. Szczególne zagadnienia globalnego obiegu węgla, istotne dla modelowania zmian atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w przeszłości. 5.3.1. Wpływ zmian masy biosfery na przełomie vistulianu i holocenu na zmiany koncentracji radiowęgla w atmosferze. 5.3.2. Oddziaływanie oceanu na zmiany koncentracji dwutlenku węgla i radiowęgla w atmosferze na przełomie vistulianu i holocenu. 1 5.3.3. Tempo przejmowania przez ocean dwutlenku węgla emitowanego do 	24 25 27
 5.3. Szczególne zagadnienia globalnego obiegu węgla, istotne dla modelowania zmian atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w przeszłości. 5.3.1. Wpływ zmian masy biosfery na przełomie vistulianu i holocenu na zmiany koncentracji radiowęgla w atmosferze. 5.3.2. Oddziaływanie oceanu na zmiany koncentracji dwutlenku węgla i radiowęgla w atmosferze na przełomie vistulianu i holocenu. 1 5.3.3. Tempo przejmowania przez ocean dwutlenku węgla emitowanego do atmosfery w okresie industrialnym. 	24 25 27 31

holocenie	139
6.1. Długookresowe zmiany szybkości produkcji izotopu ¹⁴ C	139
6.1.1. Dane o zmianach momentu dipolowego ziemskiego pola magnetycznego w	
przeszłości	140
6.1.2. Zmiany atmosferycznej koncentracji radiowęgla w ostatnich 15 tysiącach lat	
spowodowane wahaniami pola geomagnetycznego.	142
6.2. Wpływ zmiennej aktywności Słońca na krótkookresowe zmiany szybkości	
produkcji izotopu ¹⁴ C w holocenie	146
6.3. Zmiany w globalnym obiegu węgla jako przyczyna szybkich zmian	
atmosferycznej koncentracji radiowęgla na przełomie vistulianu i holocenu	148
6.3.1. Zmiany koncentracji CO ² w atmosferze	148
6.3.2. Zmiany szybkości wymiany węgla między rezerwuarami	150
6.3.3. Zmiany szybkości wentylacji oceanu światowego jako przyczyna wzrostu	
atmosferycznej koncentracji ¹⁴ C w młodszym dryasie	152
Podsumowanie	157
Dodatek 1. Podstawy chemii węgla nieorganicznego w wodzie morskiej	161
Dodatek 2. Równania wymiany w modelu pudełkowo-dyfuzyjnym globalnego	
obiegu węgla	165
Dodatek 3. Równania wymiany w modelu PANDORA globalnego obiegu węgla	167
Literatura	169
Streszczenia	193

Contents

.....

. 11

Preface					

1. Introduction. Basic elements of the global carbon and radiocarbon cycle	15
1.1. Main reservoirs of carbon on the Earth	16
1.2. Differentiation of isotopic composition of carbon on the Earth	19
1.3. Production of radiocarbon on the Earth	20
1.4. Circulation of carbon in the atmosphere.	24
1.5. Exchange of carbon between atmosphere and ocean.	
1.6. Circulation of carbon in the oceans.	
1.7 Exchange of carbon between atmosphere and terrestrial biosphere	

-	
3. Global climatic changes in the past	47
3.1. Periodical climatic changes during the Quaternary and changes of parameters of	
the Earth's orbit	47
3.2. Climatic variations during the Last Glacial	48
3.2.1. Heinrich events	54
3.3. Abrupt climatic changes at the boundary between Late Glacial and Holocene	56
3.4. Other global environmental changes during the last deglaciation	60
3.4.1. Sea level rise	60
3.4.2. Changes of atmospheric CO ₂ concentration	60
3.5. Variations of water circulation in deep oceans as a mechanism of abrupt climatic	
changes	65
3.5.1. Reconstructions of changes of the deep ocean ventilation rates in the past	68

4.1. Sources of calendar time scales used for calibration of the radiocarbon time scale	76
4.2. Hitherto status of calibration of the radiocarbon time scale.	79
4.3. Calibration of the radiocarbon time scale based on laminated sediments of Lake	
Gosciąz	82
4.3.1. Varve chronology of the Lake Gosciaz sediments.	82
4.3.2. Separation and identification of terrestrial plant macrofossils from the Lake	
Gościąż sediments.	84
4.3.3. Preparation of plant macrofossil samples for radiocarbon dating by the	
accelerator mass spectrometry.	87
4.3.4. Absolute dating of the floating varve chronology of the Lake Gosciaz	
sediments	88
4.4. Reconstruction of climatic variations and calibration of the radiocarbon time scale	
at the Late Glacial/Holocene boundary based on the Lake Gosciaz laminated	
sediments	93
4.4.1 Indicators of the Late Glacial/Holocene climatic changes in the Lake Gosciaz	
sediments	
4.4.2. Calibration of the radiocarbon time scale at the Late Glacial/Holocene	
boundary	97
4.5 Question of synchronism of climatic cooling during the Younger Dryas over the	
North Atlantic region	101
4.6 Variations of atmospheric radiocarbon concentration at the Late Glacial/Holo-	
cene houndary	110
cone obundary.	110
5. Models of global carbon cycle to reconstruct the causes of atmospheric radiocarb	on
concentrations in the past	113
5.1. Characteristic of existing carbon cycle models.	113
5.2. Adaptation and calibration of carbon cycle models for reconstruction of factors	
controlling the variations of atmospheric radiocarbon concentration	114
5.2.1. The Box-diffusion model.	114
5.2.2. The PANDORA model	118
5.3. Specific aspects of the global carbon cycle, significant for modelling of changes of	
atmospheric ¹⁴ C concentration in the past.	124
5.3.1. Influence of Late Glacial/Holocene changes of the biosphere mass on	
atmospheric radiocarbon concentration.	125
5.3.2. Influence of the oceans on the variations of atmospheric radiocarbon	
concentration at the Late Glacial/Holocene boundary.	127
5.3.3. Rate of interception of the industrially induced excess of atmospheric CO_2 by	
the oceans.	131
5.3.4. The absolute rate of radiocarbon production in the atmosphere.	132

6. Mechanisms of changes of atmospheric radiocarbon concentrations in the Late C	Glacial
and Holocene	139
6.1. Long-term changes of the ¹⁴ C production rate	139
6 1.1. Data on variations of geomagnetic dipole moment in the past	140
6.1.2. Geomagnetically-induced changes of atmospheric radiocarbon concentration	
during the last 15,000 years	142
6.2 Influence of changing solar activity on the short-term variations of ¹⁴ C	
production rate in the Holocene.	146
6.3. Variations in the global carbon cycle as a factor controlling abrupt changes of	
atmospheric ¹⁴ C concentration at the Late Glacial/Holocene boundary	148
6.3.1 Changes of atmospheric CO ₂ concentration	148
6.3.2 Variations of carbon exchange rates among reservoirs.	150
6.3.2. Changes of deep ocean ventilation as a reason for the increase of atmospheric	
14C concentration in the Younger Dryas.	152
	157
Conclusions	1.57
the seawater.	161
Appendix 1. Introduction to chemistry of morganic carbon cycle	165
Appendix 2. Equations of the DANDOR A model of the global carbon cycle	167
Appendix 3. Equations of the PAINDOKA model of the global caroon systematic	
Ribliography	169
Summary	193
Summary	

Od autora

Niniejsza monografia została poświęcona roli, jaką badania obiegu węgla na Ziemi odgrywają w poznaniu mechanizmów globalnych zmian klimatycznych w przeszłości a przez to w przewidywaniu przyszłych wahań klimatu. Doskonałym znacznikiem pozwalającym śledzić zmiany cyrkulacji węgla w skali od dziesiątek do dziesiątek tysięcy lat jest radiowęgiel radioaktywny izotop węgla.

Wykorzystanie radiowęgla w badaniach przeszłości datuje się od opracowania w 1946r podstaw chronometrii radiowęglowej, metody pozwalającej określać wiek obumarłych szczątków organicznych. Mój pierwszy kontakt z problematyką datowań radiowęglowych, w roku 1980, zawdzięczam doktorowi Mieczysławowi F. Pazdurowi, ówczesnemu kierownikowi Laboratorium ¹⁴C Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej.

Zastosowanie radiowęgla w poznaniu współczesnej globalnej cyrkulacji mas powietrza w atmosferze i mas wód w oceanie rozpoczęło się w latach sześćdziesiątych, w okresie szczególnego nasilenia prób z bronią jądrową. W tym samym mniej więcej czasie rozpoczęto prace nad kalibracją radiowęglowej skali czasu, to znaczy określeniem związku między wiekiem określanym metodą radiowęglową a wiekiem kalendarzowym. Umożliwiły one poznanie przeszłych zmian koncentracji radiowęgla w atmosferze i stały się podstawą rozważań na temat możliwych zmian natężenia promieniowania kosmicznego w przeszłości. Niewielki wkład w tę dziedzinę wniosła moja praca doktorska, dotycząca wahań atmosferycznej koncentracji radiowęgla w krótkim, trzystuletnim okresie sprzed około dziesięciu tysięcy lat.

Rosnące zainteresowanie oddziaływaniem człowieka na klimat Ziemi sprawiło, że w latach osiemdziesiątych rozpoczęto szczegółowe badania szybkich zmian klimatu, jakie dokonały się u schyłku okresu ostatniego złodowacenia. Doskonałym materiałem badawczym okazał się odkryty w 1985r. rocznie laminowany osad Jeziora Gościąż. Jezioro Gościąż, jedno z niewielu stanowisk na świecie umożliwiających rekonstrukcję zmian środowiska pod koniec epoki lodowej z roczną rozdzielczością czasową, stało się obiektem interdyscyplinarnych badań wieloosobowego zespołu, koordynowanych przez Prof. dr hab. M. Ralską-Jasiewiczową. Było ono również obiektem mojej pracy badawczej w ciągu ostatnich ośmiu lat.

Zasadnicze wyniki badań osadu Jeziora Gościąż zostały opublikowane w wielu zespołowych artykułach w periodykach o zasięgu światowym W przygotowaniu jest również publikacja opracowania: "Lake Gościąż, central Poland, A Monographic Study",

podsumowującego dotychczasowy dorobek całego zepołu. Celem niniejszej monografii, pomyślanej jako rozprawa habilitacyjna, było pokazanie mojego osobistego wkładu w tych badaniach i uwypuklenie ich aspektu fizycznego. Z tego też względu do monografii włączyłem niepublikowane dotąd szczegółowe rozważania na temat modelowania zmian atmosferycznej koncentracji radiowęgla w przeszłości. Moją intencją było również napisanie polskojęzycznej publikacji podsumowującej współczesny stan wiedzy o kalibracji radiowęglowej skali czasu i zmianach atmosferycznej koncentracji radiowęgla w przeszłości, zmianach klimatu na początku holocenu i zagadnieniu oddziaływania atmosfera-ocean na cyrkulację węgla i kształtowanie klimatu. Mam nadzieję, że monografia stanie się podręcznikiem źródłowym dla studentów kierunku "fizyka środowiska" i wszystkich rozpoczynających pracę związaną z paleoklimatem, z modelowaniem obiegu węgla i z radiowęglem.

Uwazny Czytelnik monografii spostrzeże, że obok jednostek układu SI uzywam jednostek spoza układu. Było to podyktowane chęcią bezpośredniego nawiązania do współczesnych światowych publikacji z danej dziedziny, stosujących takie właśnie jednostki. Są nimi: 1 Gt (1 gigatona = 10^{12} kg) w odniesieniu do mas węgla w różnych środowiskach na Ziemi, 1 yr (1 rok $\approx 3.15 \ 10^7$ s) w odniesieniu do procesów czasowych zmian środowiska na Ziemi, 1 Sv (1 Sverdrup = 10^6 m^3 /s) w odniesieniu do strumieni mas wód cyrkulujących w oceanie i 1 µatm (≈ 0.1013 Pa) w odniesieniu do ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla w powietrzu i w wodzie oceanicznej. Zawartość CO₂ w powietrzu zwykle wyrażałem w ppm (= 10^{-6} mol/mol), jednak w zagadnieniach wymiany CO₂ między atmosferą i oceanem konieczne było operowanie ciśnieniem cząstkowym, które przedstawione w µatm jest liczbowo równe odpowiedniej koncentracji atmosferycznej wyrażonej w ppm.

Niniejsza monografia zapewne nigdy by nie powstała, gdyby nie pomoc wielu życzliwych mi osób. Przede wszystkim chcę wyrazić wdzięczność przewcześnie zmarłemu Profesorowi dr hab. Mieczysławowi F. Pazdurowi, który był moim nauczycielem i opiekunem naukowym od czasu studiów. Profesor M. F. Pazdur pierwszy dostrzegł możliwość wykorzystania osadu Jeziora Gościąż w badaniach zmian koncentracji radiowęgla i przez cały czas prowadzenia badań wspierał je organizacyjnie i finansowo. Duże znaczenie dla osobistego przekonania mnie o wartości podjętego tematu miał entuzjazm i zaangażowanie Doktora Adama Walanusa. Wprowadzenie w zagadnienia związane z badaniami zmian środowiska w przeszłości zawdzięczam Pani Profesor dr hab. Magdalenie Ralskiej-Jasiewiczowej z Instytutu Botaniki PAN w Krakowie.

Składam wyrazy podziękowania Panom Doktorom Kazimierzowi Więckowskiemu z Instytut Geografii i Przestrzennego Zagospodarowania PAN w Warszawie i Instytutu Geografii Uniwersytetu Warszawskiego za odkrycie osadu Jeziora Gościąż i dokonanie odpowiednich wierceń Dziękuję Panu Doktorowi Josephowi Merktowi z Niedersachsisches Landesamt fur Bodenforschung w Hannoverze (Niemcy) za nauczenie mnie rozpoznawania cykliczności rocznych w osadzie jeziornym. Nauczenie mnie identyfikacji podstawowych typów makroskopowych szczątków roślinnych w osadzie zawdzięczam Prof. M. RalskiejJasiewiczowej i Doktorowi Dieterowi Demske z Instytut Botaniki PAN w Krakowie. Panu Doktorowi Maurice Arnoldowi z Centre des Faibles Radioactivites w Gif-sur-Yvette (Francja) dziękuję za umożliwienie wykonania datowań radiowęglowych szczątków metodą akceleratorową. Panu Profesorowi dr. Edouardowi Bardowi z University of Aix-Marseille III (Francja) składam podziękowanie za liczne dyskusje zagadnień dotyczących roli oceanu w kształtowaniu klimatu i w globalnym obiegu węgla. Panu Doktorowi Kazimierzowi Różańskiemu z Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu dziękuję za możliwość przeprowadzenia dyskusji, które pomogły mi zrozumieć zagadnienia dotyczące składu izotopów stabilnych tlenu i węgla w środowisku naturalnym.

Od strony technicznej wykonanie pracy było wspomagane działaniami specjalistów z wielu dziedzin m. in. mgr Ewy Madeyskiej, Danuty Moszyńskiej-Moskwa, Zofii Tomczyńskiej i Małgorzaty Zurzyckiej z IB PAN w Krakowie. Ogromnej pomocy w przygotowaniu próbek do datowań akceleratorowych udzielała mi Nadine Tisnerat z CFR w Gif-sur-Yvette. Kilka datowań wykonała Pani Doktor Irena Hajdas w Eidgenossische Technische Hochschule w Zürichu (Szwajcaria).

Osobne podziękowanie kieruję pod adresem Pani Doktor hab. Anny Pazdur, kierownika Zakładu Zastosowań Radioizotopów i Laboratorium ¹⁴C w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej i wszytkich kolegów - pracowników Zakładu za stworzenie życzliwej atmosfery podczas wykonywania badań i redagowania niniejszej pracy.

Na końcu słowa podziękowania kieruję do mojej żony Ewy, której wyrozumiałość umożliwiała mi wykonywanie pracy naukowej czasami kosztem zaniedbywania obowiązków domowych.

1. WPROWADZENIE. PODSTAWY OBIEGU WĘGLA I RADIOWĘGLA NA ZIEMI

Zasoby węgla na Ziemi oceniane są na ok. 10²⁰kg (Polański, 1988). Większość tego pierwiastka występuje w pobliżu powierzchni: w biosferze, atmosferze, hydrosferze i w skorupie ziemskiej. Węgiel jest podstawowym pierwiastkiem struktury związków organicznych, będących budulcem wszelkiej materii żywej. W atmosferze węgiel występuje głównie w formie dwutlenku węgla (CO₂). W hydrosferze, w oceanie światowym, większość węgla obecna jest w formie jonów węglanowych i wodorowęglanowych. W skorupie ziemskiej węgiel tworzy istotny składnik skał osadowych. Szczególne znaczenie ekonomiczne mają pokłady paliw kopalnych, będących nadal głównym źródłem energii w gospodarce.

Węgiel, jako jeden z nielicznych pierwiastków na Ziemi, podlega ciągłej cyrkulacji w skali globalnej. Wymiana węgla i tlenu między biosferą i atmosferą w procesach fotosyntezy i oddychania jest procesem niezbędnym dla podtrzymania życia na Ziemi. Wymiana węgla między atmosferą i oceanem jest istotna dla bilansu koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze. Bilans ten ma zasadnicze znaczenie dla rozmiarów wzrostu atmosferycznej koncentracji CO₂, spowodowanego spalaniem paliw kopalnych na potrzeby energetyczne. Wzrost ten, będący przyczyną globalnych zmian klimatu, tzw. efektu cieplarnianego, jest jednym z podstawowych współczesnych problemów ludzkości.

Węgiel w przyrodzie występuje w formie trzech izotopów. Najbardziej rozpowszechniony jest izotop ¹²C, atomy węgla ¹³C stanowią ok. 1% całego węgla, a koncentracja izotopu ¹⁴C jest znikoma (stosunek liczby atomów ¹⁴C/¹²C w atmosferze ~10⁻¹²). Izotop ¹⁴C jest radioaktywny i jest potocznie zwany radiowęglem. Naturalna aktywność właściwa radiowęgla jest bardzo mała i w żyjącej biosferze wynosi ok. 14dpm/gC (rozpadów na minutę na gram czystego węgla). Dla globalnej cyrkulacji węgla jego skład izotopowy nie ma praktycznie znaczenia, jednak badania składu izotopowego są bardzo istotne dla poznania, rekonstrukcji i prognozowania cyrkulacji.

Szczególną uwagę poświęca się obecnie przewidywanemu antropogenicznemu ociepleniu klimatu związanemu bezpośrednio ze wzrostem koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze. Historia klimatu Ziemi w ciągu ostatnich kilkuset tysięcy lat uczy jednak, że szybkie zmiany klimatu o zasięgu globalnym mogą również zachodzić bez ingerencji człowieka. Zmianom tym towarzyszyły zmiany w obiegu węgla. Można oczekiwać, że zmiany klimatyczne w niedalekiej przyszłości będą wynikiem nałozenia efektu cieplarnianego i uruchomionych przezeń

mechanizmów "naturalnych". Jednym z narzędzi poznania naturalnych mechanizmów rządzących szybkimi zmianami klimatu jest badanie zmian koncentracji izotopów ¹³C i ¹⁴C w różnych środowiskach w przeszłości.

Bezpośredni aspekt wykorzystania tych narzędzi wynika z zależności składu izotopowego węgla w różnych środowiskach od zmian w obiegu węgla na Ziemi. Pośredni aspekt wiaże się z tym, że w rekonstrukcjach zmian środowiska za ostatnie kilkadziesiat tysięcy lat powszechnie wykorzystywane sa datowania metodą 14C, które nie określają wieku w skali lat astronomicznych. Określenie kalendarzowej skali czasu dla rekonstrukcji zmian klimatu w przeszłości, niezbędne dla efektywnego wykorzystania wiedzy o dynamice procesów klimatotwórczych, wymaga poznania związku między wiekiem kalendarzowym a radiowęglowym. Znajomość tego związku, tzw. kalibracja radioweglowej skali czasu, jest równoznaczna znajomości zmian koncentracji radiowegla w atmosferze w przeszłości. Niniejsza praca jest poświęcona problematyce kalibracji radioweglowej skali czasu i rekonstrukcji możliwych przyczyn zmian atmosferycznej koncentracji radiowegla w okresie szybkich globalnych zmian klimatu u schyłku najmłodszej epoki lodowej.

1.1. Glówne rezerwuary wegla na Ziemi

Poglądowy schemat obiegu wegla na Ziemi przedstawia rysunek 1. Zasadniczym środowiskiem spajającym obieg jest atmosfera. Szczególnie intensywna wymiana węgla ma miejsce między atmosferą i oceanem oraz atmosferą i biosferą. Powrót wegla od biosfery do atmosfery następuje w wyniku oddychania oraz w wyniku uwalniania się gazów (zwłaszcza CO₂ i CH₄) w procesach rozkładu substancji organicznej w glebie. Część biogenicznego CO₂ rozpuszcza się w wodzie gruntowej. Woda ta, przesiakając przez skały weglanowe, może rozpuszczać weglany. Procesem "odwrotnym" do uwalniania wegla ze skał jest osadzanie się węglanów na dnie oceanów. Część wegla z obumarłej substancji organicznej tworzy osady organiczne. W pewnym sensie procesem "odwrotnym", obecnie wielokrotnie szybszym od osadzania, jest wydobycie i spalanie paliw kopalnych.

W ilościowym opisie cyrkulacji przez pojęcie rezerwuaru rozumie się środowisko, w obrębie którego pewna własność danej substancji (skład mineralogiczny, skład chemiczny, skład izotopowy, koncentracja, stan skupienia itp.) jest mniej więcej jednorodna, istotnie różna od obserwowanej w innych środowiskach. Stopień jednorodności zależy od szybkości mieszania danej substancji w obrębie rezerwuaru, która winna być znacznie większa od szybkości zmian w cyrkulacji. Z tego względu wyszczególnienie rezerwuarów wegla na Ziemi nie jest jednoznaczne. Z reguły opis szybkich zmian cyrkulacji wymaga rozpatrzenia większej liczby rezerwuarów. Zasadnicze rezerwuary węgla, wystarczające do opisu zmian zachodzących wskutek spalania paliw kopalnych, wyszczególniono w tabeli 1. Trzeba podkreślić, że wielkości rezerwuarów podawane w różnych opracowaniach są nieco różne.



= Dissolved Organic Carbon

carbon

scheme



abala	
1 aucia	

Główne globalne rezerwuary węgla (według Siegenthalera, 1986, 1993)

Rezerwuary	Forma występowania	Masa C
Atmosfera:	CO2 przed 1850 ok. 280ppm CO2 w 1980 338ppm CH4 1.5ppm CO 0.1ppm	<u>110t=1012kg</u> 594 717 4
Troposfera: 80% masy Stratosfera: 20% masy		
Oceany:	Węgiel nieorganiczny (ΣCO ₂) Rozpuszczona materia organiczna Biomasa	39,000 ok. 1,600
Biosfera lądowa:	Żyjąca Gleby, humus	550 1 500
Wody gruntowe:		1,500
Osady. Paliwa kopalne:	Węgiel nieorganiczny Węgiel organiczny	450 ok. 60,000,000 ok. 12,000,000 ok. 5,500
Czasy przebywania: Atmosfera (przed 1850)	całkowity względem wymiany z oceanem względem wymiany z biosferą	[lat] 4 8 9
Żyjąca biosfera lądowa Całkowita biosfera lądowa	fotosynteza, oddychanie j.w. + rozkład substancji organicznej	11
Biosfera morska	fotosynteza, oddychanie	40
Oceany Atmosferathiesfort	względem wymiany z atmosferą względem tworzenia osadów	490 180,000
Autostela+biostera+oceany	względem tworzenia osadów	210,000

Szybkość wymiany węgla między rezerwuarami *i* oraz *j* można określać bezwzględnie przez podanie strumieni $\Phi_{i,j}$ (np. w GtC/rok) lub względem ilości w danym rezerwuarze (N_i) w formie tzw. czasu przebywania lub jego odwrotności:

$$h_{i,j} = \frac{N_j}{\Phi_{i,j}}$$
 [lat]; $k_{i,j} = \frac{1}{\tau_{i,j}}$ [lat⁻¹] (1.1)

Wypadkowy czas przebywania w i-tym rezerwuarze daje się zapisać wzorem:

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j \frac{1}{\tau_{l,j}}} \tag{1.2}$$

W globalnym obiegu węgla najszybsza wymiana (τ <5lat) zachodzi wewnątrz atmosfery w wyniku mieszania się mas powietrza oraz między atmosferą, oceanem i biosferą (τ <10lat). Nieco wolniejsze jest odnawianie węgla w całkowitej biosferze (τ -40lat). Czas przebywania węgla w oceanie jest rzędu kilkuset lat, a w osadach - wielu milionów lat. Osady więc (z wyjątkiem spalanych paliw) nie mają znaczącego udziału w cyrkulacji węgla w interesującym nas horyzoncie czasowym.

1.2. Różnicowanie składu izotopowego węgla na Ziemi

Szybkości procesów fizycznych i chemicznych związanych z wymianą węgla zależą nieco od mas biorących w nich udział atomów. Prowadzi to do różnicowania stosunków izotopowych $^{13}C/^{12}C$ i $^{14}C/^{12}C$ w różnych środowiskach (rezerwuarach). Koncentrację izotopu ^{13}C w danym materiale wyraża się w sposób jednolity względem koncentracji w tzw. standardzie PDB w notacji:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{{}^{13}C/{}^{12}C}{\left({}^{13}C/{}^{12}C\right)_{PDB}} - 1\right) \cdot 1000\,\%_{OO}$$
(1.3)

Przeciętna wartość δ^{13} C w atmosferycznym CO₂ wynosi ok. -7÷-8‰, a w wodzie morskiej -2 ÷ +2‰ (Geyh, Schleicher, 1990). W procesach fotosyntezy węgiel jest znacznie zubożany w cięższy izotop, co prowadzi do szczególnie niskich wartości δ^{13} C w substancji organicznej. Dla roślin asymilujących węgiel według tzw. cyklu C4 δ^{13} C ~ -16+-9‰, a dla roślin fotosyntetyzujących w tzw. cyklu C3 wartość δ^{13} C ~ -35+-20‰ (Geyh, Schleicher, 1990).

Różnicowanie koncentracji izotopu ¹⁴C między rezerwuarami jest częściowo również efektem frakcjonowania izotopowego, jednak znacznie bardziej istotne znaczenie ma w tym przypadku rozpad promieniotwórczy. Powoduje on, że koncentracja radiowęgla we wszystkich rezerwuarach jest mniejsza niż w atmosferze, w której izotop ¹⁴C jest produkowany. W pierwszym przybliżeniu koncentracja radiowęgla w danym rezerwuarze jest tym większa, im szybsza jest dostawa (bezpośrednia lub pośrednia) węgla do tego rezerwuaru z atmosfery. Koncentrację radiowęgla w danym materiale wyraża się w sposób jednolity względem koncentracji w tzw. standardzie aktywności współczesnej biosfery (NBS):

$$\delta^{14} C = \left(\frac{{}^{14} C/{}^{12} C}{\left({}^{14} C/{}^{12} C\right)_{NBS}} - 1 \right) \cdot 1000 \, \%_{00} \tag{1.4}$$

Różnicowanie koncentracji radiowęgla wskutek rozpadu promieniotwórczego jest wykorzystywane w określaniu tempa wymiany węgla między rezerwuarami. W tych badaniach, a także w datowaniu radiowęglowym, efekty związane z rozpadem promieniotwórczym winny 20

być odseparowane od efektów frakcjonowania izotopowego. Dzięki temu, że frakcjonowanie dla radiowęgla jest niemal dokładnie dwukrotnie większe niż dla ¹³C (Craig, 1954), koncentrację radiowęgla w danym materiale można znormalizować ze względu na frakcjonowanie izotopowe mierząc wartość δ^{13} C w tym materiale i wykorzystując wzór:

$$\begin{pmatrix} 1^{4}C / {}^{12}C \end{pmatrix}_{norm} = \begin{pmatrix} 1^{4}C / {}^{12}C \end{pmatrix} \cdot \left(1 - \frac{2(\delta^{13}C + 25)}{1000} \right),$$
 (1.5)

gdzie -25‰ jest wartością δ^{13} C standardu aktywności współczesnej biosfery. Znormalizowaną koncentrację radiowęgla przedstawia się w formie (Stuiver, Polach, 1977):

$$\Delta^{14} C = \left(\frac{\binom{14}{C}\binom{12}{C}}{\binom{14}{C}\binom{12}{C}} - 1\right) \cdot 1000 \frac{0}{00} = \delta^{14} C - 2(\delta^{13} C + 25) \left(1 + \frac{\delta^{14} C}{1000}\right)$$
(1.6)

1.3. Produkcja radiowegla na Ziemi

Promieniotwórczy izotop ¹⁴C rozpada się w przemianie β^{-14} $^{14}_{6}C \rightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e + \bar{\nu}_{e}$

Czas połowicznego rozpadu radiowęgla wynosi 5730 lat (Stuiver, Polach, 1977). Stała ilość radiowęgla na Ziemi jest utrzymywana dzięki jego nieustannemu wytwarzaniu przez promieniowanie kosmiczne. Głównym składnikiem dochodzącego do atmosfery ziemskiej promieniowania kosmicznego są protony (ok. 87%) i jądra helu (ok. 12%; Lal, 1988). Cząstki te w reakcjach z atomami atmosfery wytwarzają strumień tzw. wtórnego promieniowania kosmicznego, zawierającego m in. neutrony i miony. Zdecydowana większość jąder 14C powstaje w atmosferze w wyniku reakcji neutronów termicznych z jądrami azotu: 14N(n,p)14C (Castagnoli, Lal, 1980). Produkcja radiowęgla na i pod powierzchnią Ziemi ma znacznie mniejsze znaczenie (Lal, 1992). Przykładowo produkcja ¹⁴C w samym drewnie (w wyniku takiej samej reakcji co w atmosferze) utrzymywałaby koncentrację tego izotopu na poziomie ok. 1.2‰ koncentracji atmosferycznej, a produkcja radiowęgla w skałach (głównie przez neutrony powstałe w reakcji wychwytu mionów) odpowiada równowagowej koncentracji <5‰ (Florkowski, 1993). Również udział jąder ¹⁴C zatrzymanych w atmosferze bezpośrednio z wiązki promieniowania kosmicznego jest pomijalny (Korff, Mendell, 1980).

Szybkość produkcji radiowęgla w atmosferze jest funkcją strumienia pierwotnego promieniowania kosmicznego. Całkowita ilość jąder ¹⁴C produkowanych przez jedną cząstkę promieniowania pierwotnego zależy natomiast od jej energii (Castagnoli, Lal, 1980, rys. 2). Pomiary wykonane przez sondy kosmiczne wskazują, że widmo energetyczne promieniowania kosmicznego można przybliżyć wzorem (rys. 2*a*):

$$g(T,\varepsilon) = A \frac{T(T+2E_o)(T+m+\varepsilon)^{-\gamma}}{(T+\varepsilon)(T+2E_o+\varepsilon)} \quad [m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot sr^{-1} \cdot MeV^{-1}], \quad (1.7)$$

gdzie T i E_0 oznaczają odpowiednio energię kinetyczną i spoczynkową cząstki (w MeV), $m=a \exp(-bT)$, a wielkości stałe, dla protonów, wynoszą: $A=9.9 \cdot 10^8$, a=780, $b=2.5 \cdot 10^{-4}$, $\gamma=2.65$ (Lal, 1988). Wielkość ε jest tzw. parametrem modulacji międzyplanetarnej, wyrazającym wpływ pola magnetycznego mającego źródło w Słońcu. Międzyplanetarne pole magnetyczne, wytworzone przez emitowany głównie z rejonów okołobiegunowych Słońca strumień protonów (Svalgaard, Wilcox, 1974; 1976), częściowo ekranuje wewnętrzne obszary Układu Słonecznego przed strumieniem cząstek pochodzenia galaktycznego, zwłaszcza cząstek o niższych energiach. Geometria i natężenie pola międzyplanetarnego, a przez to parametr ε i widmo energetyczne promieniowania podlegają cyklicznym zmianom, mniej więcej odpowiadającym jedenastołetniemu cyklowi aktywności Słońca (rys. 2b). Wartości ε zawierają się zwykłe w granicach 450-1000 MeV, jednak w okresach wyjątkowo niskiej aktywności Słońca, np. tzw. Minimum Maundera (Eddy, 1976), parametr ε wynosił prawdopodobnie ok. 100MeV (Castagnoli, Lal, 1980).

Z uwagi na niewielkie energie (rys. 2*a*), protony pochodzenia słonecznego, choć istotnie modulują widmo promieniowania galaktycznego, same mają niewielki udział w produkcji radiowęgla w atmosferze. Szacuje się, że średnio dają one ok. 1% produkcji radiowęgla (Lal, 1988) i jedynie strumienie cząstek emitowanych podczas najsilniejszych rozbłysków słonecznych (np. w sierpniu 1972) mogą spowodować krótkotrwałe (2-10 lat) mierzalne zmiany atmosferycznej koncetracji radiowęgla (Castagnoli, Lal, 1980).

Szybkość produkcji radiowęgla w atmosferze silnie zależy od pola magnetycznego Ziemi. Pole geomagnetyczne, w przybliżeniu dipolowe, odchyla tory cząstek w pobliżu Ziemi, nie dopuszczając ich do niższych warstw atmosfery. Ekranujące działanie pola geomagnetycznego jest najsilniejsze dla cząstek o najnizszych energiach. W przybliżeniu można je opisać wprowadzając tzw. energię odcięcia $E_c(\varphi)$ - minimalną energię cząstek promieniowania, które są w stanie dotrzeć do atmosfery i wyprodukować jądra ¹⁴C. Energia odcięcia, tak jak natężenie pola geomagnetycznego, zależy od szerokości geograficznej φ . Szybkość produkcji radiowęgla w atmosferze na szerokości geograficznej φ można więc przedstawić wzorem (Castagnoli, Lal, 1980):

$$Q_{\varphi} = \pi \cdot \int_{\mathsf{E}_{\mathsf{C}}(\varphi)} g(T, \varepsilon) \cdot Y(T) dT, \qquad (1.8)$$

gdzie zależność energii odcięcia od magnetycznego momentu dipolowego Ziemi M i szerokości geograficznej wyraża wzór (Lal, 1988):

$$\mathbf{E}_{c} = \mathbf{f}(p_{c}); \qquad p_{c}(\varphi) \sim (M/M_{o})\cos^{4}\varphi, \qquad (1.9)$$

w którym funkcja f przedstawia relatywistyczny związek między energią kinetyczą i pędem. Symbolem M_o oznaczono obecną wartość magnetycznego momentu dipolowego Ziemi $(M_o=8.10^{22} \text{ A m}^2)$.

Zalezność szybkości produkcji od szerokości geograficznej jest dosyć silna, np. dla ε =100MeV wynosi ona na biegunie $Qg_{0}\approx$ 9cm⁻² s⁻¹, a na równiku $Q_{0}\approx$ 1cm⁻² s⁻¹; zaś

odpowiednie wartości dla ε =1000MeV wynoszą $Q_{90}\approx 3$ cm⁻² s⁻¹ i $Q_{0}\approx 1$ cm⁻² s⁻¹. Symetria rozkładu szybkości produkcji względem równika oraz szybkie mieszanie się mas powietrza w obrębie każdej z półkul powodują jednak, że koncentracja radiowęgla w atmosferze nie zależy od szerokości geograficznej. W rozważaniach koncentracji radiowęgla w atmosferze wystarczy więc operować szybkością produkcji uśrednioną dla wszystkich szerokości geograficznych.



Rys. 2. *a*: 1 - Widma energetyczne protonów pochodzenia galaktycznego docierających do górnych granic atmosfery dla różnych wartości parametru modulacji międzyplanetarnej ε , 2 - widmo energetyczne protonów pochodzenia słonecznego; 3 - wydajność produkcji radiowęgla w atmosferze w funkcji energii protonów (według Castagnoli i Lala, 1980). *b*: Porównanie zmian liczby plam słonecznych (R) i zmian widma energetycznego protonów (ε) w okresie 1965÷1979 (według Lala, 1988)

Fig. 2. a: 1 - Energy spectra of the galactic protons beyond the atmosphere, for different values of interplanetary modulation parameter ε , 2 - energy spectrum of protons of solar origin; 3 radiocarbon production yield (per single particle) versus energy of protons (according to Castagnoli and Lal, 1980). b: The variations of sunspot number (R) in comparison to changes of energy spectrum of cosmic protons (ε) in the period 1965+1979 (according to Lal, 1988) Tak uśredniona szybkość produkcji jest funkcją praktycznie dwóch parametrów - momentu dipolowego Ziemi M i modulacji międzyplanetarnej ε . Wyniki obliczeń wielu autorów wskazują, że przy stałym parametrze ε zależność szybkości produkcji od pola geomagnetycznego można wyrazić wzorem przybliżonym:

$$Q/Q_o = (M/M_o)^{-0.5}$$
, (1.10)

gdzie Q_0 jest szybkością produkcji przy momencie dipolowym M_0 (Elsasser *et al.*, 1956; Lingenfelter, Ramaty, 1970; Blinov, 1988). Odstępstwa tej zależności od wyników dokładnych obliczeń (Lal, 1988) zależą od parametru ε , lecz w ogólności są niezbyt wielkie (rys. 3).



Rys. 3. Wykres zależności względnej szybkości produkcji izotopu ¹⁴C w atmosferze od momentu ziemskiego pola magnetycznego. ---- = zależność funkcyjna podana przez Elsassera *et al.* (1956); \Box - wartości wyliczone przez Lala (1988) dla trzech parametrów modulacji międzyplanetarnej ε Linia ciągła została dopasowana do danych Lala (1988) dla ε =450MeV

Fig. 3. Plot of relative changes of global ¹⁴C production rate as a function of geomagnetic dipole moment. ---- = relationship determined by Elsasser *et al.* (1956); \Box - numbers calculated by Lal (1988) for the three values of interplanetary modulation parameter ε The fit to the Lal's (1988) for ε =450MeV is shown by solid curve

Bezwzględna wartość uśrednionej szybkości produkcji radiowęgla w atmosferze była szacowana przez wielu autorów (tabela 2). Wyniki oszacowań wykorzystujących pomiary strumienia neutronów w atmosferze są zgodne między sobą. Wyraźnie mniejszą szybkość produkcji podał O'Brien (1979), który strumień neutronów obliczał teoretycznie.

Niezbyt szybka wymiana powietrza między troposferą i stratosferą (rozdz. 1.4) powoduje, że koncentracja radiowęgla w obu warstwach atmosfery jest wyraźnie różna. Istotna jest więc informacja o tym, jaka część jąder radiowęgla produkowana jest w stratosferze. Przedstawione przez Lala (1988) wyniki wcześniejszych obliczeń (Lal, Peters, 1967) wskazują, że w okresach maksymalnej aktywności Słońca udział produkcji stratosferycznej sięga 56%, a w minimum aktywności wynosi ok. 53%.

Tabela 2 Porównanie oszacowań bezwzględnej szybkości produkcji radiowęgla w atmosferze w roku minimum i maksimum aktywności Słońca

Rok	Liczba Wolfa		Szybko	ść prod	ukcji [a	t/cm ² ·s]
	Referencje	1	2	3	4	5	6
1965	15.1-min aktywn.	2.40	2.42	1.91	2.58	2.66	2.74
1969	105.6-max. aktywn.	2.18	1.93	1.60	1.93	2.12	1.94

Referencje: 1 - Lingenfelter, Ramaty (1970); 2 - Light et al., (1973); 3 - O'Brien (1979); 4 - Korff, Mendell (1980); 5 - Castagnoli, Lal (1980); 6 - Lal (1988; 1992).

1.4. Cyrkulacja węgla w atmosferze

W atmosferze, ponad 99% węgla występuje w formie CO₂ Około 80% CO₂ występuje w troposferze (H<10km), a około 20% w stratosferze. Tempo mieszania węgla w atmosferze jest takie jak tempo mieszania mas powietrza. Ilościowa ocena szybkości mieszania atmosfery w skali globalnej stała się możliwa m in. dzięki próbnym wybuchom termojądrowym, w wyniku których została wyprodukowana i wprowadzona do stratosfery na półkuli północnej znaczna ilość radiowęgla. Próbne wybuchy termojądrowe zostały znacznie ograniczone po roku 1962 oraz zanikły całkowicie po roku 1981 (rys. 4*a*). Ocenia się, że sumaryczna siła wybuchów wyniosła 600 Mt TNT, co odpowiada wprowadzeniu do atmosfery ok. 6.3 10^{28} atomów 1^{4} C (Hesshaimer *et al.*, 1994). Systematyczne pomiary wynikłych stąd zmian koncentracji radiowęgla w powietrzu (zwanych dalej efektem bombowym) pozwoliły na prześledzenie globalnej cyrkulacji atmosfery z nieosiągalną przedtem dokładnością. Kompilację wyników pomiarów (Nydal, 1968; Nydal, Lovseth, 1983; Levin *et al.*, 1992; Nakamura *et al.*, 1994) przedstawiają rysunek 4*b* i 4*c*.



rowych w atmosterze w moster danych stratosferycznych: — = 1 eledagas (1771), górna) i troposferze. Źródła danych stratosferycznych w troposferze na półkuli Niemcy. 24°E (Nydal, Lövseth, 1983); A Weiss, 1980); c: Porównanie zmian koncentracji Münnich, Nº12 = Przylądek Północny, 10°E (Levin, 55°N, RPA, 26°S, 28°E (Levin, Münnich, Weiss, 1980) północnej i poludniowej. Miejsca poboru próbek i źródła danych są następujące: O = 0 = obliczenia modelowe (Hesshaimer, 1994). 470 = Niemcy, Porównanie zmian koncentracji radiowęgla w stratosferze (krzywa Zestawienie rocznych energii próbnych Lövseth, 1983); (Nydal, I 1992); + = Nakamura et al., (1992); 8°E (Levin et al., 470 21°S, Madagaskar, a: 4 48°N. Rys.

Germany, of stratospheric (upper curve) and model calculations (Hesshaimer, 24°E (Nydal, Lövseth, 1983); A 1980): Weiss, here (after Hesshaimer *et al.*, 1777). (1992); = = = Teledagas (1971); + = Nakamura *et al.*, (1992); = = Teledagas (1971); + = Nakamura *et al.*, (1992); 24 atmosphere (after Hesshaimer et al., 1994). 1980) tropospheric 14C concentrations. Stratospheric data: — = Teledagas (1971); + = Ivakanuua tropospheric 14C concentrations. Stratospheric 14C levels in both hemispheres. The data come from: O 1994). c. Comparison of tropospheric 14C levels in both hemispheres. The data come from: O Weiss, seth, 1983); = Germany, 47°N, 10°E & South Africa, 26°S, 28°E (Levin, Münnich, Wi a: Annual strengths of nuclear tests in the 47°E, (Nydal, Lövseth, 1983). 1992); 8°E (Levin et al. Madagascar, 21°S, 4 48°N. E

26

Maksymalny wzrost koncentracji radiowegla w atmosferze miał miejsce w początkach lat 60. Późniejszy spadek średniej koncentracji ¹⁴C w atmosferze jest wynikiem wymiany wegla z oceanem. Wprowadzenie krótkotrwałego zaburzenia doprowadziło do znacznego zróznicowania koncentracji radiowęgla między stratosferą (S) i troposferą (T) oraz między atmosfera na półkuli północnej (NH) i południowej (SH). Wzrost Δ^{14} C w troposferze (rys. 4b) był nieco opóźniony i znacznie słabszy w stosunku do stratosferycznego. Od roku 1963 różnica stratosferycznej i troposferycznej koncentracji radiowegla stopniowo maleje. Ciekawym efektem są wyraźne, stopniowo malejące sezonowe zmiany troposferycznej $\Delta^{14}C$ po 1962r (rys. 4c). Uważa się (Nydal, 1968; Levin et al., 1992), że są one odzwierciedleniem sezonowych zmian stabilności pionowej atmosfery. Intensywniejsze mieszanie pionowe mas powietrza w lecie powodowało wprowadzanie znacznych ilości 14C ze stratosfery do troposfery, podczas gdy zimą przeważało odprowadzanie nadmiaru radiowegla do oceanu. Sezonowe zmiany stabilności pionowej atmosfery są potwierdzone m.in. pomiarami profili wysokościowych koncentracji 222Rn (T1/2=3.8dni) emitowanego ze skał na powierzchni lądów (Heimann, Keeling, 1989). Średnia szybkość wymiany między stratosferą a troposferą odpowiada czasowi przebywania wegla w stratosferze rs 7=2+2.5lat (Nydal, 1968; Hesshaimer et al., 1994).

Znaczna różnica rozmiarów efektu bombowego na półkuli północnej i południowej (rys. 4c) wskazuje na stosunkowo słabą wymianę powietrza między półkulami. Wiąże się to z istnieniem w atmosferze tzw. międzyzwrotnikowej strefy zbieżności, obszaru silnego pionowego wynoszenia mas powietrza na styku dwóch komórek Hadleya w pobliżu równika (np. Roedel, 1992). Różnica efektu bombowego na obu półkulach zanikła jednak szybko wskazując, że wymiana powietrza między *NH* i *SH* jest szybsza niż między stratosferą a troposferą. Charakterystyczny czas wymiany *TNHT*, *SHT* został oceniony na 1.0±0.2 lat (Nydal, 1968). Sezonowe wahana pionowej stabilności atmosfery są na półkuli południowej znacznie słabiej widoczne, gdyż na tej półkuli koncentracja nadmiarowego radiowęgla w stratosferze była znacznie niższa i główny wkład w jego transporcie do *SHT* miała początkowo wymiana z *NHT*. Porównanie koncentracji radiowęgla w stratosferze na obu półkulach wskazuje, że czas wymiany powietrza stratosferycznego między dwiema półkulami wynosi *TNHS*, *SHS*=5.0 ±1.5 lat (Nydal, 1968).

Niezaleznie, szybkość wymiany powietrza w troposferze między półkulą północną a południową oceniono z pomiarów koncentracji izotopu 87 Kr. Izotop ten (T_{1/2}=15.6 lat) jest wprowadzany do atmosfery jako produkt uboczny przy przetwarzaniu paliwa jądrowego. Krótki czas połowicznego rozpadu 87 Kr, zaniedbywalnie mała wymiana kryptonu z oceanem oraz lokalizacja jego produkcji w dobrze określonych niewielu miejscach na Ziemi powoduje, że rozkład koncentracji 87 Kr nadaje się bardzo dobrze do ilościowego śledzenia dynamiki atmosfery. Profile południkowe koncentracji 87 Kr (Weiss *et al.*, 1983) potwierdzają utrudnione mieszanie powietrza między półkulami, a obliczenia wskazują na charakterystyczny czas wymiany wynoszący 1.3 lat (Heimann, Keeling, 1989), zgodny z danymi wynikającymi z

rozkładu radiowęgla. Podobny czas otrzymano z obserwacji rozkładu koncentracji freonów (CFC) w atmosferze. Równiez różnica średniej koncentracji atmosferycznego dwutlenku węgla na półkuli północnej i południowej (ok. 3ppm) jest wynikiem skończonej szybkości wymiany między półkulami, odpowiadającej czasowi przebywania ok. 1 rok (Tans *et al.*, 1990). Przytoczone dane wskazują, że tempo wymieszania węgla w atmosferze jest szybkie i w opisie wpływu zmian cyrkulacji węgla o okresie rzędu kilkudziesięciu lat lub dłuższym na zmiany koncentracji CO₂ atmosferę można traktować jako jeden dobrze wymieszany rezerwuar.

Dobre wymieszanie można również zwykle przyjąć w opisie koncentracji radiowęgla w troposferze i stratosferze. W stanie naturalnym koncentracja radiowęgla w troposferze na półkuli południowej jest przeciętnie niższa niż na półkuli północnej jedynie o ok. 4‰ (Lerman *et al.*, 1970; Vogel *et al.*, 1986). Duże globalne niejednorodności koncentracji pojawiają się bowiem dopiero w wyniku bardzo szybkich i silnych zaburzeń, takich jak efekt bombowy. Lokalne obniżenia koncentracji radiowęgla w troposferze stwierdzono w obszarach silnie zurbanizowanych i uprzemysłowionych. Jest to wynikiem miejscowego wprowadzania do atmosfery dużych ilości CO₂ pozbawionego radiowęgla. Stwierdzone lokalne obniżenie koncentracji radiowęgla na Górnym Śląsku wynosi ok. 55‰ (Awsiuk, Pazdur, 1986). Lokalny efekt industrialny może prowadzić również do sezonowych zmian koncentracji ¹⁴C, o amplitudzie sięgającej nawet 100‰ (Levin *et al.*, 1989).

Naturalne lokalne niejednorodności koncentracji radiowęgla stwierdzono na zachodzie USA, gdzie w wyniku oddziaływania zubożonego w radiowęgiel oceanu koncentracja ¹⁴C na wybrzeżu Pacyfiku jest średnio o ok. 2.5‰ niższa od koncentracji w głębi kontynentu (Jirikovic *et al.*, 1993), a zmiany tej różnicy w kolejnych latach są skorelowane z występowaniem zjawiska El Niño (Jirikovic, Kalin, 1993). Naturalne niejednorodności koncentracji radiowęgla w troposferze są dla opisu zmian średniej koncentracji w ostatnich tysiącach lat pomijalnie małe.

Większe znaczenie dla koncentracji ¹⁴C ma natomiast skończone tempo wymiany węgla między stratosferą a troposferą, gdyż znaczna część tego izotopu jest produkowana w stratosferze. Niestety, dokładne określenie udziału produkcji stratosferycznej w całkowitej naturalnej produkcji radiowęgla nie jest łatwe, gdyż nie dysponujemy wiarygodnymi danymi o koncentracji radiowęgla w stratosferze w okresie przedindustrialnym. Z tego też względu trudno wyrokować, czy zarejestrowana w 1989 roku różnica stratosferycznej i troposferycznej koncentracji ¹⁴C, wynosząca ok. 120‰, jest bliska naturalnej, czy też może w dalszym ciągu jest głównie konsekwencją efektu bombowego (Nakamura *et al.*, 1992). Jak pokazano w rozdziale 6.3.2, ewentualne zmiany szybkości wymiany między stratosferą a troposferą nie wpływają na koncentrację ¹⁴C w troposferze w sposób znaczący.

1.5. Wymiana węgla między atmosferą a oceanem

Węgiel nieorganiczny w oceanie występuje w formie rozpuszczonego gazowego dwutlenku węgla $CO_2(aq)$ i w formie jonowej (dodatek 1). Pomiędzy atmosferą (a) i powierzchniową warstwą oceanu (s) węgiel jest wymieniany w formie CO_2 . Wymiana CO_2 jest ograniczona przez istnienie na powierzchni wody warstwy dyfuzyjnej, w której wytwarza się niezerowy gradient koncentracji $CO_2(aq)$. Szybkość wymiany netto jest proporcjonalna do różnicy koncentracji rozpuszczonego CO_2 u góry (u) i u dołu (d) warstwy dyfuzyjnej (Liss, Merlivat, 1983):

$$F_{net} = \Phi_{a,s} - \Phi_{s,a} = K([CO_2]_u - [CO_2]_d) , \ [mol/m^2 \cdot yr]$$
(1.11)

gdzie $\Phi_{a,s}$ i $\Phi_{s,a}$ oznaczają odpowiednio strumienie węgla od atmosfery do powierzchniowej warstwy oceanu i od powierzchni oceanu do atmosfery. Koncentracja dwutlenku węgla u góry warstwy dyfuzyjnej odpowiada stanowi równowagi z atmosferą:

$$[CO_2]_u = \alpha_u \cdot p_{CO_2,atm}$$
, $[mol/m^3]$ (1.12)

gdzie α_{tt} i $p_{CO2,\alpha_{tm}}$ oznaczają odpowiednio rozpuszczalność u góry warstwy dyfuzyjnej i ciśnienie cząstkowe CO₂ w atmosferze (dodatek 1). Zatem, ponieważ rozpuszczalności u góry i u dołu warstwy dyfuzyjnej są w przybliżeniu jednakowe ($\alpha_{tt} \approx \alpha_d \approx \alpha$), strumień netto do oceanu:

$$met = K(\alpha_n \cdot p_{CO_2,atm} - \alpha_d \cdot p_{CO_2,d}) \approx K\alpha(p_{CO_2,atm} - p_{CO_2,s})$$
(1.13)

jest proporcjonalny do różnicy ciśnienia cząstkowego CO₂ w atmosferze i w warstwie powierzchniowej (tj. u dołu warstwy dyfuzyjnej i głębiej).

Stan równowagi globalnej ($F_{net}=0$) nie oznacza braku wymiany netto w skali lokalnej. Po pierwsze, ponieważ rozpuszczalność CO2 maleje ze wzrostem temperatury (dodatek 1), cisnienie dwutlenku węgla jest w wodach tropikalnych większe niż w wodach arktycznych, tak więc strumień netto jest ujemny w pobliżu równika i dodatni na dużych szerokościach geograficznych (ok. 1.5 mol/m² yr dla φ >50°N i φ <-50°S - Siegenthaler, 1986). Towarzyszy mu niewielki gradient całkowitej koncentracji węgla nieorganicznego (ΣCO2) w warstwie powierzchniowej oceanu od równika w kierunku dużych szerokości geograficznych. Rozmiary związanej z tym tzw. cyrkulacji równikowej określa się na ok. 0.8GtC/yr na półkuli północnej i na ok. 1.2GtC/yr na półkuli południowej (Keeling et al., 1989a,b). Drugim źródłem cyrkulacji jest szczególne zanizenie koncentracji ΣCO_2 w powierzchniowej wodzie północnego Atlantyku w stosunku do pozostałego obszaru oceanu światowego. Wynika to stąd, że naturalna produktywność biosfery oceanicznej powoduje zmniejszenie koncentracji wegla nieorganicznego w pobliżu powierzchni oceanu. Efekt ten jest częściowo niwelowany przez wynoszenie wód z głębin oceanu na powierzchnię (ang. upwelling, rozdz. 1.6). Wynoszenie jest szczególnie silne w obszarze wokółantarktycznym, w północnym Pacyfiku i w strefie równikowej w pobliżu zachodnich wybrzeży kontynentu afrykańskiego i amerykańskiego (Heimann, Keeling, 1989). Wynoszenie nie występuje w północnym Atlantyku, przeciwnie, wody powierzchniowe na tym obszarze opadają w głąb oceanu. Brak wynoszenia w

północnym Atlantyku powoduje zaniżenie ciśnienia czątkowego CO₂(aq) w tym rejonie o 40÷50 ppm (Heimann, Keeling, 1989) i towarzyszy mu cyrkulacja ok. 0.9GtC/yr (Keeling *et al.*, 1989a,b).

Obecnie niezerowy globalny strumień netto jest wynikiem zwiększania koncentracji CO_2 wskutek spalania paliw kopalnych. Szacuje się, że wynosi on ok. 0.45 mol/m² yr, tj. <3% wymiany brutto (Siegenthaler, Sarmiento, 1993). Trzeba podkreślić, że przejmowanie nadmiaru dwutlenku węgla przez ocean ma bardzo istotną rolę dla przewidywanego ocieplenia klimatu związanego z efektem cieplarnianym. Określenie wartości bezwzględnej średnich globalnych strumieni F_{net} , $\Phi_{a,s}$ i $\Phi_{s,a}$ nie jest łatwe (rozdz. 2). O wielkości tej wymiany decyduje iloczyn K α , słabo zależny od temperatury (Tans *et al.*, 1990; Sarmiento *et al.*, 1992) oraz silnie zależny od prędkości wiatru w. Przybliżoną zależność $K\alpha$ =f(w) podali np. Liss i Merlivat (1983), a scałkowanie tej zależności przy użyciu znanego rozkładu szybkości wiatrów na powierzchni oceanu daje średnią globalną szybkość wymiany 8÷11mol/m² yr (Etcheto *et al.*, 1991). Możliwe jest jednak, że ocena ta jest zaniżona przez występowanie okresów szczególnie silnych wiatrów, dla których zależność $K\alpha$ (w) nie została zbadana, a podczas których szybkości wymiany mogą być bardzo wysokie (Wanninkhof *et al.*, 1992).

Praktycznym sposobem określenia bezwzględnej wartości średniej szybkości wymiany jest wykorzystanie znajomości koncentracji radiowęgla w oceanie. W stanie ustalonym strumień netto węgla jest równy zero: $\overline{\phi}_{a,s} = \overline{\phi}_{s,a} = \overline{F}$, a strumień netto radiowęgla z atmosfery kompensuje jego rozpad promieniotwórczy w oceanie:

$$\overline{\left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{oc}} \cdot \overline{SCO_2} \cdot A_{oc} \cdot \overline{h} \cdot \lambda = A_{oc} \cdot \left(\overline{\Phi_{a,s}} \cdot \overline{\beta} \cdot \left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{atm} - \overline{\Phi_{s,a}} \cdot \left(\frac{^{14}C}{^{12}C}\right)_{surf}\right), \quad (1.14)$$

skąd otrzymujemy:

$$\overline{F} = \frac{\lambda \cdot \left(\frac{14}{12}\right)_{oc}}{\beta \cdot \left(\frac{14}{12}\right)_{oc}} - \left(\frac{14}{12}\right)_{oc}}$$
(1.15)

Symbolami *surf* i *oc* wyróżniono tu stosunki izotopowe węgla w warstwie powierzchniowej i w całym oceanie, A_{OC} i *h* oznaczają odpowiednio pole powierzchni i głębokość oceanu, kreska pozioma oznacza uśrednienie po całej powierzchni oceanu, a czynnik β stanowi poprawkę na frakcjonowanie izotopowe węgla w procesie wymiany. Można zauwazyć, że w powyższych wzorach jak i we wszystkich wyrażeniach dotyczących wymiany radiowęgla między rezerwuarami poprawki na frakcjonowanie można opuścić, jeżeli rzeczywiste stosunki izotopowe ¹⁴C/¹²C zastąpić stosunkami znormalizowanymi ze względu na wartość $\delta^{13}C$ (¹⁴C/¹²C)*norm* (rozdz. 1.2).

Dokładność wyznaczenia \overline{F} jest ograniczona przede wszystkim dokładnością określenia róznicy średniej koncentracji radiowęgla w powierzchniowej warstwie oceanu i w

atmosferze Bezpośrednie wykorzystanie obecnych koncentracji radiowęgla jest niemożliwe, gdyż współcześnie mamy do czynienia ze stanem nieustalonym zarówno w obiegu węgla (spalanie paliw), jak i radiowęgla (próby z bronią jądrową). Pomiary koncentracji ¹⁴C w atmosferze w przeszłości są przedmiotem kalibracji radiowęglowej skali czasu, omówionej w rozdziale 4. Rozkład koncentracji radiowęgla w powierzchniowej warstwie oceanu w okresie sprzed prób z bronią jądrową został przeanalizowany przez Barda (1988). Rozkład ten (rys. 5) jest mniej więcej jednorodny w obszarze pomiędzy 50°N a 50°S. Wzrost wieku radiowęglowego wód powierzchniowych na dużych szerokościach geograficznych jest spowodowany wynoszeniem starych wód z głębin oceanu. Wyjątkowy jest obszar północnego Atlantyku, gdzie efekt wynoszenia nie jest widoczny.

Wyznaczone za pomocą naturalnego rozkładu koncentracji ¹⁴C średnie bezwzględne szybkości wymiany przy koncentracji CO₂ w powietrzu równej 280ppm zawierają się w granicach 15÷19mol/m² yr (Siegenthaler, 1983, 1986; Broecker, 1974, Heimann, Keeling, 1989; Stuiver *et al.*, 1991; Siegenthaler, Joos, 1992). Średnią globalną szybkość wymiany wyznaczano również przez dopasowanie rozkładów koncentracji ¹⁴C w atmosferze i oceanie, przybliżonych różnymi modelami obiegu węgla do rozkładu obserwowanego w okresie postbombowym. Uzyskane tym sposobem wartości (Siegenthaler, Joos, 1992; Siegenthaler, 1983, 1986), znormalizowane do ciśnienia pCO₂=280µatm, zawierają się w podobnym zakresie 15÷20mol/m² yr. Wydaje się, że najlepszym przybliżeniem jest wartość $\varphi_{a,s}$ =17±2mol/m² yr. Odpowiada to, przy polu powierzchni oceanu A_{OC}=3.62·10¹⁴m², całkowitej wymianie wynoszącej 74±9GtC/yr.

Rozkład szybkości wymiany na powierzchni oceanu nie jest jednorodny. Na szerokościach geograficznych powyżej 75° wymiana nie zachodzi ze względu na pokrywę lodową, a przeciętne pole powierzchni oceanu wolne od pokrywy lodowej oceniane jest na $3.36 \cdot 10^{14}$ m² (Heimann, Keeling, 1989). Maksymalne szybkości wymiany powyżej 30mol/m² yr występują w pasie wokółantarktycznym (ok. 50°S), a minimalne (<10mol/m² yr) w pobliżu równika. Większe od przeciętnych szybkości wymiany występują w obszarze szerokości geograficznych 40°< ϕ <60° (Toggweiler *et al.*, 1989a).

Niedawno szybkość wymiany węgla między oceanem a atmosferą została określona dzięki oszacowaniu bezwzględnej ilości jąder radiowęgla wyprodukowanego podczas prób z bronią jądrową (Hesshaimer *et al.*, 1994). Porównanie bezwzględnej ilości radiowęgla wprowadzonego i pozostającego w atmosferze wydaje się wskazywać, że szybkość wymiany węgla między atmosferą a oceanem jest o ok. 25% mniejsza od określonej na podstawie naturalnego rozkładu koncentracji ¹⁴C, co jest w zgodzie z oszacowaniami wykorzystującymi zależność $K\alpha(w)$ (Etcheto *et al.*, 1991). Ewentualny błąd oszacowań wykorzystujących naturalny ¹⁴C mógłby wynikać z odstępstw od stanu równowagi, związanych z wahaniami szybkości produkcji radiowęgla i wprowadzaniem do atmosfery nieradioaktywnego CO₂. Z drugiej strony oszacowanie Hesshaimera *et al.* (1994) może być zafałszowane założeniem stałego tempa penetracji węgla w głębokim oceanie, podczas gdy, jak sugeruja Broecker i

Peng (1994), tempo penetracji bombowego radiowęgla stopniowo malało w miarę rozprzestrzeniania się go na coraz większe głębokości. Jak dotychczas, średnia bezwzględna szybkość wymiany węgla między oceanem a atmosferą jest określona niezbyt dokładnie.



Rys. 5. Rozkład południkowy wieku radiowęglowego wody na powierzchni oceanów w okresie sprzed prób z bronią jądrową (według kompilacji sporządzonej przez Barda, 1988). = pomiary koncentracji ¹⁴C w próbkach mięczaków sprzed 1960AD; \square = pomiary koncentracji ¹⁴C w próbkach wody sprzed 1960AD; = evartości określone przez Broeckera *et al.* (1985) na podstawie analizy profili koncentracji ¹⁴C i ³H z lat 1972-78. Związek między wiekiem radiowęglowym a koncentracja ¹⁴C przedstawia wzór 4.1 (rozdz. 4)

Fig. 5 Latitudinal distribution of apparent ¹⁴C ages of surface water in the pre-bomb ocean (according to Bard, 1988). • = measurements in mollusc shells before 1960AD; = measurements in water before 1960AD; • = values determined by Broecker *et al.* (1985) basing on ¹⁴C and ³H profiles from 1972÷78. The relationship between radiocarbon age and ¹⁴C concentration is given by eq. 4.1 (chapter 4)

1.6. Cyrkulacja węgla w oceanie

Ocean stanowi największy rezerwuar węgla podlegającego szybkiej wymianie z atmosferycznym CO₂ (tabela 1; rozdz 1.1). Zdecydowana większość węgla w oceanie (ok. 95%) występuje w formie nieorganicznej (DIC = ang. Dissolved Inorganic Carbon; dodatek 1). Cyrkulacja węgla nieorganicznego związana jest przede wszystkim z przemieszczaniem się mas wody. Dodatkowymi procesami są: wiązanie CO₂(aq) przez plankton w procesie fotosyntezy, uwalnianie CO₂(aq) w procesach rozkładu obumarłej substancji organicznej, wiązanie i uwalnianie jonów CO₃²⁻ w procesach krystalizacji i rozpuszczania węglanów i wreszcie wymiana dwutlenku węgla z atmosferą.

W przypadku braku procesów dodatkowych rozkład całkowitej koncentracji węgla nieorganicznego ECO2 w całym oceanie byłby jednorodny, tak więc te procesy decydują o rozkładzie SCO2 w oceanie. Przykładowe profile głębokościowe SCO2 przedstawia rysunek 6a. Obniżenie koncentracji DIC w pobliżu powierzchni oceanu jest spowodowane wiązaniem rozpuszczonego CO2(aq) przez mikroorganizmy w procesie fotosyntezy. Uwalnianie związanego węgla następuje na głębokościach ponad 1000m w wyniku rozkładu substancji organicznej. Mechanizm transportu węgla organicznego w głąb oceanu nazywany jest "pompą biologiczną" (np. Siegenthaler, Sarmiento, 1993). Przemieszczanie węgla organicznego w głąb oceanu odbywa się w formie makroskopowych szczątków organicznych (POC = ang. Particulate Organic Carbon) oraz w formie rozpuszczonych związków organicznych (DOC = ang. Dissolved Organic Carbon). Ze względu na trudność pomiaru koncentracji DOC na jego znaczącą koncentrację w oceanie zwrócono uwagę stosunkowo niedawno (Najjar, 1991; Bacastow, Maier-Reimer, 1992). Najnowsze oszacowania wskazują, że ok. 4% węgla w oceanie występuje w formie DOC (Siegenthaler, 1993). Transport węgla przez pompę biologiczną jest równoważony przez transport netto DIC z większych głębokości wraz z pionową cyrkulacją wody. Wydajność "pompy biologicznej" jest jednym z czynników decydujących o koncentracji DIC na powierzchni oceanu, a przez to o ciśnieniu cząstkowym CO₂(aq) i równowagowym ciśnieniu CO₂ w atmosferze (np. Broecker, Peng, 1993). Wydajność ta jest ograniczona dostępnością substancji odżywczych, głównie fosforu i azotu. Fosfor, którego średnia koncentracja w oceanie wynosi ok. 2.2µmol/kg (Knox, McElroy, 1984) i nie zmienia się, jest przez mikroorganizmy na powierzchni oceanu w niskich szerokościach geograficznych zużywany niemal w całości (na powierzchni oceanu ΣPO₄≤0.2µmol/kg; Broecker, Peng, 1993), tak więc szybkość produkcji biomasy jest ograniczona szybkością dostawy fosforu z głębi oceanu wraz z cyrkulującą wodą. Stosunki liczb atomów fosforu, azotu i wegla związanych w materii organicznej - tzw. stosunki Redfielda - są dość dobrze określone i wartości przyjmowane przez różnych autorów niewiele się różnią: (np. P:C=1:130 - Siegenthaler, Wenk, 1984; P:N:C=1:16:(103-140) - Siegenthaler, 1986; P:N:C=1:16:128 - Broecker, Peng, 1993). Na większych szerokościach geograficznych (ϕ >40°) produktywność nie jest limitowana ilością fosforu, a pierwiastkiem ograniczającym

produktywność biologiczną w pasie wokółantarktycznym jest żelazo (np. Joos *et al.*, 1991; de Baar *et al.*, 1995). Całkowity strumień węgla organicznego transportowanego przez "pompę biologiczną" ocenia się zwykle na ok. 10GtC/yr (Najjar *et al.*, 1992; Bacastow, Maier-Reimer, 1991; Siegenthaler, Sarmiento, 1993), choć w modelu opracowanym przez Marino i współpracowników (1992) wynosi on jedynie 3.6GtC/yr.



Rys. 6. *a*: Wybrane, reprezentatywne profile koncentracji węgla nieorganicznego w oceanach (Stuiver, Ostlund, 1980, 1983; Östlund, Stuiver, 1980). *b*: Przykładowy profil stężenia molowego jonów węglanowych w Oceanie Atlantyckim (według Takahashi *et al.*, 1982). Linie ciągłe przedstawiają profile koncentracji nasycenia jonów węglanowych ze względu na krystalizację kalcytu i aragonitu (według Broeckera, 1992). *c*: Wybrane profile koncentracji 14°C w oceanach (Stuiver, Ostlund, 1980, 1983; Östlund, Stuiver, 1980); = profile dla okresu sprzed prób z bronią jądrową, określone przez Broeckera *et al.* (1985)

Fig. 6. *a*: Plot of dissolved inorganic carbon concentration in the oceans versus water depth (the profiles selected from Stuiver, Östlund, 1980, 1983; Östlund, Stuiver, 1980). *b*: Plot of carbonate ion concentration in the Atlantic versus water depth (according to Takahashi *et al.*, 1982). Also shown are the profiles of saturation carbonate ion concentrations (according to Broecker, 1992). *c*: Plot of ${}^{14}C$ concentration in the oceans versus water depth (Stuiver, Östlund, 1980, 1983; Östlund, Stuiver, 1980); = pre-bomb profiles, calculated by Broecker *et al.* (1985)

Biogenicznemu transportowi węgla organicznego towarzyszy transport w formie węglanów. Ponieważ rozkład koncentracji jonów wapnia w oceanie jest niemal jednorodny, procesy wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia kontrolowane są praktycznie przez koncentrację jonów węglanowych CO_3^{2-} (Broecker, 1974). W wodzie powierzchniowej koncentracja jonów węglanowych jest większa od nasycenia, spontaniczne strącanie węglanów zachodzi jednak bardzo powoli i dla bilansu węgla istotne jest jedynie wytrącanie węglanów przez organizmy żywe, budujące skorupki aragonitowe i kalcytowe. Znajomość składu gatunkowego biosfery oceanicznej pozwala ocenić stosunek masy węgla związanego w substancji organicznej i w skorupkach węglanowych. Przyjmowane przez różnych autorów średnie wartości C_{org} : C_{carb} dla całej powierzchni oceanu zawierają się w niewielkim zakresie (np. 3.5:1 - Keir (1983); 4:1 - Broecker, Peng (1982, 1986); 5:1 - Siegenthaler, Wenk (1984); Broecker (1992)), choć wytrącanie węglanów w rejonach arktycznych (np. C_{org} : C_{carb} =33:1 - Marino *et al.* (1992)) jest dużo słabsze niż w tropikalnym oceanie.

Procesem równowazącym wytrącanie węglanów jest ich rozpuszczanie na dużych głębokościach. Koncentracja jonów węglanowych w głębokim oceanie jest mniejsza niż przy powierzchni. Ponadto, rozpuszczalność jonów węglanowych ze względu na wytrącanie kalcytu i aragonitu wzrasta ze spadkiem temperatury i wzrostem ciśnienia i poniżej pewnej głębokości koncentracje jonów węglanowych stają się mniejsze od koncentracji nasycenia (rys. 6b). Powierzchnia rozgraniczająca przestrzeń, w której zachodzi wytrącanie od przestrzeni, w której węglan się rozpuszcza, nosi nazwę lizokliny. Osady głębin oceanicznych położone poniżej lizokliny nie zawierają węglanów, a bogate w węglany są osady w płytszych rejonach oceanów. Koncentracja jonów węglanowych w głębokim Pacyfiku jest mniejsza niż w Atlantyku i w Pacyfiku lizoklina przebiega płycej niż w Oceanie Atlantyckim (Broecker, 1992). Położenie lizokliny określa, w jakiej części powierzchni dna oceanu akumuluje się wytrącany węglan. Ubytek jonów węglanowych i jonów wapnia wskutek wytrącania uzupełniany jest przez dostawę rozpuszczonych węglanów wraz z wodą rzeczną. Ubytek ten jest najczęściej szacowany na 0.2+0.55GtC/yr (Damon, Sternberg, 1989; Marino *et al.*, 1992, Siegenthaler, Sarmiento, 1993; Mackenzie *et al.*, 1993).

Szybkość transportu węgla organicznego w głąb oceanu ma istotne znaczenie dla równowagowej koncentracji CO_2 w powietrzu. W okresie przedindustrialnym atmosferyczna koncentracja CO_2 wynosiła ok. 280ppm (rozdz. 2). Ocenia się, że w przypadku całkowitego zaniknięcia biosfery oceanicznej koncentracja ta wzrosłaby do 450÷470ppm, a zwiększenie produktywności biosfery do wartości maksymalnej ograniczonej dostępnością fosforu spowodowałoby spadek koncentracji CO_2 do 150+160ppm (Sarmiento, Toggweiler, 1984; Broecker, Peng, 1993).

Zasadniczym mechanizmem cyrkulacji węgla w oceanie jest przemieszczanie mas wody. Przemieszczanie to może mieć charakter wielkoskalowych prądów oceanicznych lub turbulencji o niewielkich rozmiarach. W pierwszym przypadku transport węgla ma charakter konwekcji, a w drugim można go opisać równaniami dyfuzji. Bezpośrednie pomiary prędkości prądów wodnych w głębinach oceanu przerastają obecne możliwości techniczne i, jak dotąd, najlepszym wskaźnikiem kierunków i tempa cyrkulacji wód oceanicznych jest radiowęgiel. Najbardziej systematyczne pomiary koncentracji radiowęgla w głębokim oceanie były prowadzone w ramach programu GEOSECS w latach 1972-78 (Stuiver, Ostlund, 1980; 1983; Ostlund, Stuiver, 1980), a więc w okresie silnego zaburzenia naturalnych koncentracji 14C. Przybliżone głębokościowe rozkłady koncentracji radiowęgla w różnych rejonach oceanu dla okresu sprzed prób jądrowych podali Broecker *et al.* (1985, 1995). Najsilniejszy spadek koncentracji radiowęgla występuje pomiędzy 50÷1000m (Rys. 6c), co wskazuje, że pionowe mieszanie wód jest szczególnie słabe w górnych warstwach oceanu. Jest to spowodowane istnieniem tzw. termokliny - warstwy, w obrębie której temperatura wody szybko spada z głębokością. Związany z tym pionowy gradient gęstości wody utrudnia pionową cyrkulację wody. Nie dotyczy to powierzchniowej warstwy oceanu o grubości kilkudziesięciu metrów, której wymieszanie jest wymuszone bezpośrednim działaniem wiatru. Poniżej termokliny gradienty gęstości są niewielkie i pionowy rozkład koncentracji ¹⁴C jest bardziej jednorodny.

Rozkład koncentracji radiowegla w przekroju południkowym (rys. 7) jest silnie niejednorodny. Wiek radioweglowy wody na głębokości 3000m wynosi w północnym Atlantyku ok. 400 lat, a w północnym Pacyfiku ok. 2000 lat. Wiek ten jest miarą średniego czasu, jaki upłynał od ostatniego kontaktu danej masy wód z atmosfera i zależy od tzw. tempa wentylacji głębokiego oceanu. Szybkie tempo wentylacji w północnym Atlantyku jest związane z tworzeniem tzw. Głębokiej Wody Północnego Atlantyku (NADW = ang North Atlantic Deep Water). Powstawanie NADW jest wymuszone znacznym odparowaniem i ochłodzeniem wód powierzchniowych wskutek działania silnych wiatrów w tym rejonie oceanu. W ten obszar napływają silnie zasolone wody z obszarów podzwrotnikowych, a dalszy wzrost zasolenia (i gęstości) wskutek odparowania powoduje, że wody te opadają w głąb oceanu (np. Broecker, Denton, 1989). Rozkład koncentracji radiowegla wskazuje, że poniżej głębokości 1500m NADW płynie w kierunku południowym i jest głównym źródłem wentylacji całego głębokiego Atlantyku. Drugą gałęzią wentylacji jest cyrkulacja pionowa w pasie wokółantarktycznym, związana z tworzeniem tzw. Przydennej Wody Antarktycznej (AABW = ang Antarctic Bottom Water). AABW jednak nie rozprzestrzenia się w głębokim oceanie tak jak NADW i wentylacja ta droga jest ograniczona do waskiego pasa szerokości geograficznych pomiędzy 30°S a 50°S. Wentylacja głębokiego Pacyfiku jest znacznie słabsza. Rozkład koncentracji radiowęgla poniżej głębokości 1000m wskazuje, ze głównym mechanizmem wentylacji jest przemieszczanie się głębokiej wody od pasa wokółantarktycznego. Zwraca również uwagę mniejsza niż w Atlantyku koncentracja 14C na powierzchni oceanu w duzych szerokościach geograficznych. Jest to wynikiem silnego wynoszenia wód z głębin oceanu w tych rejonach (rys. 5, rozdz. 1.5). Niewielkie wynoszenie występuje również w obszarach równikowych obu oceanów. Poglądowy obraz cyrkulacji (rys. 8) daje model GCM (Toggweiler et al., 1989), zweryfikowany przez porownanie obliczonego rozkładu koncentracji radiowegla z obserwowanym. Mozna zauważyć, że w poblizu powierzchni północnego Atlantyku wody tworzące NADW są uzupełniane wodami napływającymi z południa na głębokości kilkuset metrów. Charakterystyczna jest mała rozciągłość południkowa cyrkulacji pionowej w pasie wokółantarktycznym. Cyrkulacja pionowa wód w pobliżu równika jest bardzo szybka, jednak sięga ona niewielkich głębokości i nie ma dużego znaczenia dla wentylacji i transportu radiowęgla do głębokiego oceanu. Trzeba zwrócić uwagę, że model przewiduje zbyt małą głębokość penetracji NADW (Toggweiler *et al.*, 1989).



Rys. 7. Rozkłady koncentracji radiowęgla (Δ^{14} C) w Oceanie Atlantyckim i w Pacyfiku w przekroju południkowym (według Toggweilera *et al.*, 1989). Pomiary koncentracji były wykonywane w latach 1972, 1974 i 1978. Obszar zakropkowany (dla Δ^{14} C>0) odpowiada w przybliżeniu zasięgowi penetracji radiowęgla wyprodukowanego w okresie prób z bronią jądrową. Powyżej 1000m skala głębokości została rozszerzona

Fig. 7. Latitude versus depth sections of Δ^{14} C along the GEOSECS tracks in western Atlantic and western Pacific (compiled by Toggweiler *et al.*, 1989). The GEOSECS measurements were performed in 1972, 1974 i 1978. The regions marked by dots (Δ^{14} C>0) correspond approximately to the penetration range of bomb radiocarbon. Above 1000m the depth scale has been expanded

Geograficzny rozkład wentylacji głębokiego oceanu zilustrowany jest na rysunku 9, który przedstawia różnice wieku ¹⁴C wód na głębokości 3000m i na powierzchni. Różnica jest najmniejsza w północnym Atlantyku. W miarę oddalania się od tego rejonu wiek wód wzrasta. W całym równoleżnikowym pasie wokółantarktycznym wiek wód głębokich jest taki sam, a w Oceanie Indyjskim i Spokojnym wzrasta w miarę oddalania się od pasa wokółantarktycznego.

Wskazuje to, że wody wentylujące głębie Oceanów Indyjskiego i Spokojnego napływają od pasa wokółantarktycznego, który z kolei jest wentylowany przez lokalną cyrkulację pionową, wspomaganą cyrkulacją związaną z tworzeniem NADW. Niewielka składowa południkowa cyrkulacji w oceanie południowym (rys. 8) powoduje, że obszar szerokości geograficznych $30^{\circ}S<\phi<50^{\circ}S$ tworzy front, w którym gradient wieku wód głębokich jest największy. Zmniejszenie różnicy wieku wód głębokich i powierzchniowych na szerokościach geograficznych >45÷55° (N i S) jest efektem postarzenia wód powierzchniowych w tych rejonach wskutek silnego wynoszenia wód z głębi oceanu (rys. 5, rozdz. 1.5).



Rys. 8. Modelowy obraz pionowej cyrkulacji wód w oceanie światowym, w przekroju pionowo-południkowym (według Toggweilera *et al.*, 1989). Liczby oznaczają wielkości strumieni wody w pudelkach modelu, scałkowanych równoleżnikowo (w Sverdrupach; $1Sv=10^{6}m^{3}/s$)

Fig. 8. Transport stream functions of the zonally integrated overturning in the verticalmeridional plane (according to the prognostic model of Toggweiler *et al.*, 1989). The numbers are in Sverdrups $(1Sv=10^6 m^3/s)$



oznaczają różnice wieku radiowęglowego wody na glębokości 3000m i na powierzchni oceanu (według kompilacji dokonanej przez Broeckera et al. (1988) wentylacji glębokiego oceanu. Liczby Mapa ilustrująca geograficzny rozkład 0 Rys.

Map illustrating geographical distribution of deep ocean ventilation. The numbers denote ¹⁴C age differences between deep (3000m) face waters. Compiled by Broecker et al. (1988) surface waters. 0 Fig

1.7. Wymiana węgla między atmosferą a biosferą lądową

Wymiana wegla miedzy atmosfera a biosfera ladowa odbywa się w procesach fotosyntezy i rozkładu obumarłej substancji organicznej. Koncentracja radiowegla w całej biosferze ladowej jest niemal jednorodna, jednak cyrkulacja atomów wegla wewnątrz biosfery jest słaba i ma jedynie charakter lokalny. Szybkie wymieszanie atmosfery sprawia, że niejednorodny rozkład biosfery na kuli ziemskiej nie ma znaczenia dla koncentracji radiowegla w atmosferze. Większość atomów węgla wbudowanych w tkankę organizmu żywego wraca do atmosfery dopiero po obumarciu organizmu. Gdyby czas życia wszystkich organizmów był taki sam (τ), skład izotopowy wegla przechodzacego w danej chwili z biosfery do atmosfery byłby proporcionalny nie do średniego składu w biosferze w tej chwili, lecz do składu izotopowego wegla w atmosferze w chwili wcześniejszej o τ (Oeschger *et al.*, 1975). Ponieważ jednak czasy życia różnych organizmów sa różne, wymiane atmosfera-biosfera można opisać jak wymiane miedzy dobrze wymieszanymi rezerwuarami (Siegenthaler, Oeschger, 1978). W najprostszym opisie biosfere traktuje sie jako jeden rezerwuar, o jednym, średnim czasie przebywania wegla (Siegenthaler, 1983). Dla śledzenia współczesnych, szybkich zmian koncentracji radiowegla istotne jest, że zielone części roślin wymieniają wegiel szybciej niż części zdrewniałe, a czas przebywania wegla w rozkładających się szczątkach organicznych w ściółce i w glebie jest jeszcze dłuższy (Emanuel et al., 1984). Kilka modeli cyrkulacji węgla między biosferą a atmosferą przedstawiono na rysunku 10. Całkowity strumień węgla wymienianego między biosfera i atmosfera (60GtC/yr) wydaie sie dobrze określony, również zgodne między soba są oszacowania całkowitej masy wegla zawartego w biosferze. Stosunkowo najsłabiej określony jest czas przebywania wegla w glebie - oszacowania wahają się w granicach 30-375 lat. Trzeba podkreślić, że czas przebywania 375 lat został określony na podstawie pomiarów przeciętnej koncentracji radiowegla we współczesnych glebach (Harrison et al., 1993). Strumień węgla z rezerwuaru o tak długim czasie przebywania jest jednak niewielki i wydaje się, że studiując naturalne zmiany koncentracji radiowegla w atmosferze o okresie rzędu kilkudziesieciu lat lub większym, można w dalszym ciągu uważać biosferę jako pojedynczy rezerwuar



Rys. 10. Schematy wybranych modeli obiegu węgla w biosferze lądowej według: *a*-Siegenthaler, Sarmiento (1993); *b*-Siegenthaler, Oeschger (1987); *c*-Post (1993); *d*-Hesshaimer *et al.* (1994). Oznaczenia rezerwuarów są następujące: G = rośliny zielone; W = drewno; D = ściółka; H = gleba. Podane zostały masy węgla w poszczególnych rezerwuarach (w gigatonach; 1Gt=10¹²kg) i strumienie węgla między rezerwuarami (w GtC/yr)

Fig. 10. Schematic representations of selected models of carbon circulation in the terrestrial biosphere, according to: *a*- Siegenthaler, Sarmiento (1993); *b*- Siegenthaler, Oeschger (1987); *c*- Post (1993); *d*- Hesshaimer *et al.* (1994). The reservoirs are denoted as follows: G = living parts of plants; W = wood; D = detritus, litter; H = humus, soil. The masses of carbon in reservoirs and the carbon fluxes between reservoirs are given in gigatons ($1Gt=10^{12}kg$) and in gigatons per year, respectively

2. ZNACZENIE OBIEGU WĘGLA NA ZIEMI DLA WSPÓŁCZESNYCH GLOBALNYCH ZMIAN KLIMATU W WYNIKU SPALANIA PALIW KOPALNYCH

Prowadzone systematycznie od 1958r. pomiary w obserwatoriach Mauna Loa na Hawajach i na Biegunie Południowym (Keeling *et al.*, 1989a) zwróciły uwagę na ciągły wzrost koncentracji dwutlenku węgla w powietrzu. Określenie wcześniejszych zmian stężenia tego gazu było możliwe dzięki pomiarom koncentracji CO_2 w rdzeniach lodowych Antarktydy i Grenlandii. Wskazują one (rys. 11*a*), że w okresie 1000+1800AD koncentracja utrzymywała się na stałym poziomie 280ppm, a w latach 1800÷1990 wzrosła o ok. 75ppm. Wzrost niewielkiej różnicy koncentracji CO_2 na Hawajach i Biegunie Południowym (od 1 do 2.5ppm między 1958 a 1990AD) jest niemal proporcjonalny do wzrostu rocznej przemysłowej emisji dwutlenku węgla, mającej miejsce przede wszystkim na półkuli północnej (Siegenthaler, Sarmiento, 1993). Bez wątpienia więc główną przyczyną wzrostu koncentracji CO_2 w atmosferze w XIX i XX wieku jest emisja przemysłowa.

Dwutlenek węgla, choć jego stężenie w atmosferze jest niewielkie, ma istotne znaczenie dla bilansu energetycznego Ziemi, gdyż, podobnie jak para wodna, ozon i inne gazy śladowe absorbuje promieniowanie podczerwone zmniejszając strumień energii emitowanej przez Ziemię w przestrzeń kosmiczną. Obecność w atmosferze tzw. gazów cieplarnianych powoduje, że średnia temperatura powierzchni Ziemi jest o ok. 33K wyższa niż przy ich braku (Siengenthaler, 1986; Roedel, 1992). Główny udział w tym tzw. naturalnym efekcie cieplarnianym mają para wodna (ok. 62%), CO₂ (ok. 22%), ozon (7%) i N₂O (4%) (Kondratyev, Moskalenko, 1984). Od połowy XIX wieku datuje się stopniowy wzrost zawartości gazów cieplarnianych w atmosferze spowodowany działalnością gospodarczą człowieka. Zwiazany z tym globalny wzrost temperatury, antropogeniczny efekt cieplarniany, jest wprawdzie znacznie mniejszy od efektu naturalnego, jednak może spowodować istotne zaburzenie środowiska naturalnego. Można się spodziewać, że globalne podniesienie temperatury o kilka °C miałoby bardzo poważne skutki dla ludzkości, związane m. in. z podniesieniem poziomu oceanów i zalaniem części lądów, zmianą szaty roślinnej i struktury upraw, w tym powiększaniem się nie nadających się do uprawy obszarów pustynnych w strefie tropikalnej itp.

Najwazniejszymi gazami cieplarnianymi emitowanymi w wyniku działalności gospodarczej są: CO₂, CH₄, N₂O i freony (CFC). Ocenia się, że udział CO₂ w efekcie cieplarnianym tych gazów, wynoszący w latach 1850÷1989 ok. 60% (Hansen, Lacis, 1990), w przyszłości jeszcze wzrośnie (72÷80% w okresie 1990÷2100; Wigley, Raper, 1992).

W okresie 1856÷1985AD globalny wzrost temperatury wyniósł ok. 0.5°C (Kelly, Wigley, 1992; rys. 11b). Ilościowa ocena związku między wzrostem koncentracji CO₂ a wzrostem temperatury jest trudna. Podwojenie koncentracji CO2 równoważne jest zwiekszeniu średniej gęstości strumienia energii padającej na powierzchnię Ziemi o ok. 4W/m² (np. Hansen, Lacis, 1990). Obliczenia bilansu energetycznego prowadzone na gruncie Ogólnych Modeli Cyrkulacji (GCM= ang. General Circulation Model) wskazują, że odpowiada mu, w stanie ustalonym, wzrost temperatury o 1.5÷4.5°C (Houghton et al., 1990). Duży zakres niepewności tej oceny wynika z trudnych do ilościowego oczasowania sprzeżeń zwrotnych, m. in. wzrostu wilgotności oraz zmniejszenia albedo powierzchni Ziemi wskutek zmniejszenia powierzchni pokrywy śnieżnej i lodowej, powodujących dalsze podniesienie temperatury. Trzeba podkreślić, że w okresie wzrostu koncentracji CO₂ bilans energetyczny atmosfery jest daleki od stanu ustalonego, ponieważ znaczna część nadmiarowego ciepła jest zużywana na powolne ogrzewanie oceanu. Niedawno zwrócono uwagę, że znaczna część obserwowanych w ostatnich 120 latach wahań temperatury miała zwiazek z wahaniami stałej słonecznej, proporcjonalnymi do zmian długości trwania 11-letniego cyklu aktywności Słońca. Uwzględnienie tego efektu a także zmian koncentracji ozonu i dwutlenku siarki, redukujących efekt cieplarniany, prowadzi do oceny, że podwojenie koncentracji CO₂ spowodowałoby podniesienie temperatury w stanie ustalonym o 2.2÷3.6°C (Kelly, Wigley, 1992; Schlesinger, Ramankutty, 1992).

Dla ilościowego oszacowania klimatycznych efektów działalności przemysłowej człowieka istotna jest prognoza zmian koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze. Prognoza ta nie jest sprawą trywialną, ponieważ działalność przemysłowa nie jest jedynym źródłem nadmiarowego dwutlenku węgla oraz ponieważ nie wszystek dwutlenek węgla wprowadzony do atmosfery pozostaje w niej na stałe Zestawienie kilku najnowszych prób bilansu zawiera tabela 3, a zmiany bilansu w czasie (według Siegenthalera i Sarmiento, 1993) zilustrowano na rysunku 11c. W bilansie udział biorą: strumień węgla emitowanego wskutek spalania paliw kopalnych i produkcji cementu (F_{ind}), strumień netto węgla przechodzącego z atmosfery do oceanu (F_{net}) oraz strumień węgla wprowadzonego do atmosfery w związku z kontrolowanymi zmianami powierzchni lasów i upraw (F_{def}). Z tych wielkości bezpośrednio dobrze daje się kontrolować F_{ind} , bezpośrednio szacowany jest również strumień F_{def} , choć niepewność oszacowań jest duza. Znacznie trudniej określić, jaka część węgla wprowadzanego do atmosfery jest przejmowana przez ocean.

Rys. 11. a: Wykres ilustrujący wzrost koncentracji CO2 w okresie atmosferze w Krzyżykami 1500÷1980AD. (+) zaznaczono zmiany po 1958r. na podstawie pomiarów koncentracji CO2 w powietrzu (Mauna Loa, Hawaje; Keeling et al., 1989a). Pozostałe dane pochodzą z badania rdzeni lodowych: O = Biegun Pd. (Siegenthaler et al., 1988); ◊ = Grenlandia (Staffelbach et al., 1991), \Box = Siple Station, Antarktyda (Friedli et al., 1985); \blacklozenge = Siple Station, Antarktyda (Neftel et al., 1985). b. Porownanie globalnych zmian temperatury w latach 1860÷1985 według danych instrumentalnych (krzywa schodkowa) z przebiegiem obliczonym na podstawie modelu (według Kelly i Wigley'a, 1992). c: Bilans wegla emitowanego w wyniku działalności gospodarczej człowieka w latach 1860÷1985 (według Siegenthalera oraz Sarmiento, 1993). —— = całkowity strumień węgla emitowanego,



będący łącznym efektem emisji przemysłowej (F_{ind}) i odlesienia powierzchni Ziemi (F_{def}), --- = tempo akumulacji węgla w atmosferze; --- = strumień antropogenicznego węgla przechodzącego do oceanu (F_{nef}) oraz strumień nierównowagowy (F_{mis} = missing sink)

Fig. 11. a: Plot of atmospheric CO₂ concentration between 1500÷1980AD. Crosses (+) denote the rise of CO₂ after 1958, based on direct measurements (Mauna Loa, Hawaii; Keeling et al., 1989a). Other data were derived from the studies of polar ice: O = South Pole (Siegenthaler et al., 1988); \diamond = Greenland (Staffelbach et al., 1991); \Box ; \blacklozenge = Siple Station, Antarctica (Friedli et al., 1985, Neftel et al., 1985, respectively). b: Comparison of variations of mean global temperatures between 1860 and 1985 according to instrumental data (stepwise curve) and according to model calculations of Kelly and Wigley (1992). c: Budget of anthropogenic carbon in the period 1860÷1985 (after Siegenthaler, Sarmiento, 1993). — = total anthropogenic emission, consisting of industrial emission (F_{Ind}) and emission due to deforestation (F_{def}), —— = rate of carbon accumulation in the atmosphere; —— = oceanic sink of anthropogenic carbon (F_{nel}) and missing sink (F_{mis})

44

Zestawienie bilansów antropogenicznego wzrostu koncentracji CO ₂ w atmosferze						
Okres	Akumulacja w atmosferze [GtC/vr]	Emisja przemysłowa <i>F_{ind}</i> [GtC/yr]	Emisja związana z odlesieniem <i>F_{def}</i> [GtC/yr]	Strumień netto do oceanu Fnet [GtC/yr]	Nierównowaga (missing sink) F _{mis} [GtC/yr]	Ref.
1980÷87	3.0	5.3	0.3÷2.6	0.3÷0.8	2.0÷3.4	2
1980÷89	3.2±0.2	5.4±0.5	0.6÷2.5	2.0±0.6	1.8±1.3	3
1970÷90	2.9	5.1	1.6±0.8	2.1±1.5	1.5±0.8	4
1989÷91	2.8±0.4	6.0±0.4		3.0±2.0	$F_{def} + F_{mis} =$ -0.2±2.0	5
1982+92	3.0±0.4	5.7±0.2		1.1±1.0	$F_{def} + F_{mis} =$	6

Referencje: 1 - Keeling et al. (1989); 2 - Tans et al. (1990); 3 - Siegenthaler, Sarmiento (1993); 4 - Quay et al. (1992); 5 - Keeling, Shertz (1992); 6 - Francey et al. (1995).

Wydaje się, że ocean, który zawiera kilkadziesiąt razy więcej węgla niż atmosfera, będzie odgrywał główną rolę w łagodzeniu przyszłych skutków emisji przemysłowej CO₂. Z tego względu określenie, jaka część emitowanego węgla jest przejmowana przez ocean, jest szczególnie ważne. Bilanse zawarte w tabeli 3, z wyjątkiem sporządzonego przez Tansa i współpracowników (1990), wskazują zgodnie, że stosunek ilości antropogenicznego węgla pozostającego w atmosferze do ilości węgla przejmowanego przez ocean wynosi 1.5±0.2. Trzeba podkreślić, że określenia strumienia węgla przejmowanego przez ocean zostały dokonane różnymi metodami.

Pierwsza grupa metod wykorzystuje znaną zależność strumienia F_{net} od różnicy koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze i na powierzchni oceanu (rozdz. 1.5.). Wartości F_{net} podane przez Keelinga *et al.* (1989b) oraz Siegenthalera i Sarmiento (1993) wykorzystują różnice koncentracji obliczone za pomocą modeli obiegu węgla w oceanie, przy czym wartość podana przez tych ostatnich jest średnią z oszacowań otrzymanych przy użyciu modelu pudełkowo-dyfuzyjnego (Siegenthaler, Oeschger, 1987; Siegenthaler, 1983), modelu HILDA (Siegenthaler, Joos, 1992) oraz ogólnych modeli cyrkulacji (Sarmiento *et al.*, 1992). Pośrednią rolę w tych oszacowaniach odgrywał radiowęgiel, służący do kalibracji lub weryfikacji modeli. Tans i współpracownicy (1990) do określenia F_{net} wykorzystali bezpośrednie pomiary koncentracji CO₂ w powierzchniowej warstwie oceanu. Krytyczna analiza tej pracy (Siegenthaler, Sarmiento, 1993) pokazuje jednak, że w obliczeniach nie uwzględniono kilku istotnych efektów. Po pierwsze, parowanie wody powoduje, że temperatura warstwy wody na styku ocean-atmosfera jest średnio o kilka dziesiątych stopnia niższa niż temperatura masy wody, w której określa się ciśnienie pCO₂ (Robertson, Watson, 1992). Z tego powodu rozpuszczalność CO₂ jest wyższa niż zakładano i strumień obliczony przez Tansa *et al.* jest zaniżony o ok. 0.44GtC/yr. Po drugie, oszacowania strumienia węgla dopływającego do oceanu wraz z wodami rzecznymi pozwalają sądzić, że ucieczka $0.4\div0.7$ GtC/yr z oceanu do atmosfery jest zjawiskiem naturalnym (Siegenthaler, Sarmiento, 1993). Tak więc strumień węgla **antropogenicznego** z atmosfery do oceanu jest większy od F_{net} o wartość wynikającą z naturalnej ucieczki węgla. Po trzecie, obliczenia F_{net} na podstawie bezpośrednich pomiarów pCO₂ przeprowadzono tylko dla półkuli północnej, a strumień atmosfera-ocean na półkuli południowej określono korzystając ze znajomości różnicy atmosferycznych koncentracji CO₂ na obu półkulach oraz szybkości transportu CO₂ między dwiema półkulami. Nieuwzględnienie w obliczeniach transportu węgla w postaci CO powoduje zaniżenie F_{net} o ok. 0.25GtC/yr (Siegenthaler, Sarmiento, 1993). Wzięcie pod uwagę omówionych wyżej efektów pozwala poprawić wynik Tansa *et al.* (1990) do wartości ok. 1.8 GtC/yr, zgodnej z innymi oszacowaniami.

Druga grupa metod (Quay *et al.*, 1992; Francey *et al.*, 1994) wykorzystuje zjawisko frakcjonowania izotopowego węgla podczas transportu między rezerwuarami. Frakcjonowanie powoduje, że δ^{13} C węgla wiązanego w biosferze jest o $18 \div 20\%$ niższa niż δ^{13} C atmosferycznego CO₂, zaś podczas wymiany atmosfera-ocean zmiana stosunku 13 C/ 12 C nie przekracza 2‰ (Francey *et al.*, 1994). Skład izotopowy dwutlenku węgla emitowanego w wyniku spalania paliw kopalnych jest podobny jak w biosferze. Tak więc δ^{13} C węgla w atmosferze (i również w oceanie) w okresie industrialnym maleje, a szybkość spadku zależy od tego, jaka część emitowanego węgla jest przejmowana przez ocean. Przykładowo, w okresie 1970÷90 δ^{13} C*aum* zmalała o ok. 0.40‰, a średnia δ^{13} C*oc* o ok. 0.055‰ (Quay *et al.*, 1992).

Całkiem odmienna metoda określenia strumienia węgla przejmowanego przez ocean (Keeling, Shertz, 1992) wykorzystuje pomiary nieznacznego spadku koncentracji tlenu w powietrzu. Podczas fotosyntezy, rozkładu czy spalania substancji organicznej na 1 mol pochłanianego (lub uwalnianego) CO₂ przypada ok. 1 mol uwalnianego (pochłanianego) O₂. Wymiana tlenu między atmosferą a oceanem jest natomiast pomijalnie mała, a więc tempo spadku koncentracji tlenu zależy od strumienia węgla atmosfera-ocean. Pomiar zmian koncentracji tlenu jest trudny (względny spadek wynosi ok. 0.002% yr⁻¹), tak więc dokładność określenia strumienia F_{net} tą metodą jest na razie niewielka.

Niezrównoważenie bilansu koncentracji CO_2 w atmosferze jest duże (1.5÷2.0GtC/yr, Tab. 3). Najbardziej prawdopodobną przyczyną niezrównoważenia (tzw. missing sink) jest trudny do bezpośredniego skontrolowania wzrost produktywności biosfery, spowodowany wzrostem koncentracji CO_2 (np. Keeling *et al.*, 1989b; Siegenthaler, 1986; Siegenthaler, Sarmiento, 1993). Obliczenia modelowe przyrostu biosfery wywołanego obecnym wzrostem koncentracji CO_2 dają mało precyzyjne wyniki (np. 1 4±0.7GtC/yr - Kohlmaier *et al.*, 1987; 0.5÷4GtC/yr - Gifford, 1993). Pośrednim wskaźnikiem wzrostu produktywności biosfery zdaje się być wzrost sezonowej amplitudy wahań koncentracji CO₂. Rola innych mechanizmów (np. zmiany zasadowości oceanu spowodowane zwiększonym rozpuszczaniem kalcytu wskutek wzrostu koncentracji CO₂(aq), zmiany wydajności "pompy biologicznej" w oceanie wskutek zwiększonej dostawy fosforu, azotu i żelaza wraz z wodą rzeczną) wydaje się być nieistotna (Siegenthaler, Sarmiento, 1993).

Rozważania przedstawione w tym rozdziale pokazują, że obieg węgla na Ziemi odgrywa istotną rolę w kształtowaniu współczesnych, antropogenicznych zmian klimatu. Jednak w niezbyt odległej przeszłości poważniejsze (i równie szybkie) globalne zmiany klimatu zachodziły bez ingerencji człowieka. Można oczekiwać, że antropogeniczne zmiany klimatu będą wynikiem nałożenia efektu cieplarnianego i uruchomionych przezeń mechanizmów "naturalnych". Naturalne zmiany klimatu i ich prawdopodobne przyczyny zostaną omówione w następnych rozdziałach.

3. GLOBALNE ZMIANY KLIMATU W PRZESZŁOŚCI

3.1. Cykliczne zmiany klimatu w czwartorzędzie i zmiany w obiegu Ziemi wokół Słońca

Historia klimatu Ziemi w ciągu ostatnich kilkuset tysięcy lat znaczona jest cyklicznym występowaniem okresów zlodowaceń (glacjałów) i okresów ciepłych (interglacjałów). W okresie ostatniego zlodowacenia (vistulianu) tzw. lądolód Laurentyński, obejmujący Grenlandię i północne rejony kontynentu północnoamerykańskiego, sięgał w jego wschodniej części do ok. 40°N. Lądolód Skandynawski, obejmujący północną Europę i północno-zachodnią część Azji, najdalej na południe sięgał na obszarze dzisiejszej Polski (do ok. 53°N). Rozmiar lądolodu Antarktycznego był podobny jak obecnie, większy był natomiast zasięg pokrywy lodowej oceanu wokół Antarktydy. Niewielki lądolód pokrywał południową część łańcucha Andów (Broecker, Denton, 1989; Figs. 5, 20).

Ilościową rekonstrukcję historii zlodowaceń dają badania składu izotopowego tlenu w wapiennych skorupkach głębokowodnych otwornic, znajdowanych w osadach dna oceanicznego. Skład ten (stosunek koncentracji izotopów 180/160, zwykle wyrażany w formie notacii δ^{18} O, analogicznie jak δ^{13} C, patrz rozdz. 1.2) zależy od składu izotopowego wody oraz od temperatury wody w okresie krystalizacji skorupek. Skład izotopowy przeciętnej wody oceanicznej jest modyfikowany podczas narastania lub topnienia lądolodów - ponieważ δ¹⁸O lodu jest o ponad 35‰ niższa niż wody, z której powstał, δ¹⁸O pozostałej wody podczas akumulacji lądolodów wzrasta. Skład izotopowy wody na powierzchni oceanu jest również lokalnie modyfikowany przez odparowanie wody. Wskutek tego 8180 wody jest silnie skorelowana z zasoleniem (∆δ¹⁸O/∆S≈0.55‰/‰ - Duplessy et al., 1991). Skład izotopowy tlenu w krystalizującej skorupce zależy również od temperatury; w zakresie 4+25°C współczynnik temperaturowy frakcjonowania izotopowego w procesie równowagowym zmienia się od -0.27‰/°C do -0.22‰/°C (Carpenter, Lohmann, 1995). Oddziaływanie aż trzech czynników sprawia, że interpretacja zmian δ^{18} O otwornic planktonicznych (tj. żyjacych w powierzchniowej warstwie oceanu) jest złożona. Z tego względu w rekonstrukcji globalnych zmian składu izotopowego wody oceanicznej wykorzystuje sie wyniki pomiarów δ^{18} O w otwornicach gatunków żyjących na głębokościach kilku tysięcy metrów, gdzie efekty odparowania i różnic temperatur są pomijalnie małe.

Przebiegi zmian δ^{18} O otwornic głębokowodnych (tzw. bentosowych), zarejestrowane w dużej liczbie rdzeni osadów oceanicznych z różnych rejonów oceanu, są niemal identyczne (Shackleton, Opdyke, 1973; Hays *et al.*, 1976; Pisias *et al.*, 1984). Uśredniony przebieg przedstawiono na rysunku 12*a*. Wydaje się, że zmiany δ^{18} O odzwierciedlają przede wszystkim wahania rozmiarów lądolodu. Charakterystyczne jest cykliczne występowanie nagłych ociepleń (tzw. terminations) przedzielonych długimi okresami stopniowego wzrostu lądolodu. Amplituda cyklicznych wahań δ^{18} O wynosi ok. 1.7‰, i taka też zmiana δ^{18} O miała miejsce w okresie ostatniego ocieplenia (termination I). Podobnie cykliczne zmiany dotyczyły wilgotności powietrza zrekonstruowanej w badaniach podatności magnetycznej lessów w Chinach (Kukla *et al.*, 1988).

Cykliczności obserwowane w przebiegu zmian δ^{18} O są bardzo zbliżone do cykliczności charakteryzujących obieg Ziemi wokół Słońca. Są nimi: zmiany mimośrodu eliptycznej orbity Ziemi (od 0 do 0.05; T~100 000 lat), zmiany kąta między osią ziemską a prostą normalną do płaszczyzny ekliptyki (od ok. 21.5° do ok. 24.5°; T~41 000 lat) oraz precesja osi ziemskiej wokół normalnej do płaszczyzny ekliptyki (T~27 000 lat). Wszystkie te zmiany powodują wahania rozkładu geograficznego i rocznej amplitudy nasłonecznienia powierzchni Ziemi. Na możliwy związek między nasłonecznieniem w lecie na półkuli północnej i rozmiarami lądolodów jako pierwszy zwrócił uwagę Milankovic (1941). Zarówno przebieg zmian δ^{18} O, jak i nasłonecznienia (rys. 12b; Peltier, 1987) mają składowe harmoniczne o tych samych okresach: 100, 41, 23 i 19 tys lat (Imbrie et al., 1985). Związek jednak z pewnością nie jest liniowy. W szczególności amplituda cykliczności 100 000-letniej, dominująca w przebiegu δ^{18} O, jest niewielka w przebiegu nasłonecznienia. Ponadto, gwałtowne zmiany δ^{18} O w okresach topnienia lądolodów (terminations) nie mają odpowiednika w szybkich zmianach nasłonecznienia. Jednak bezpośrednie porównanie składowych o okresach 41 000 i 23 000/19 000 lat w obu przebiegach (rys. 12c i 12d; Imbrie et al., 1984) uznano za przekonujące potwierdzenie hipotezy Milankovica. Przekonanie o istnieniu ścisłego związku między zmianami klimatu a zmianami nasłonecznienia dało podstawę do wprowadzenia drobnych poprawek w chronologii rdzeni oceanicznych i skonstruowania standardu chronostratygraficznego dla ostatnich 800 tys. lat (Imbrie et al., 1984). Standard chronostratygraficzny o większej rozdzielczości dla ostatnich 300 tys. lat opracowali Martinson et al. (1987) w ramach projektu SPECMAP. Identyczny przebieg krzywych 8180 w różnych rejonach oceanu sprawia, że chronologie wielu nowych rdzeni oceanicznych są konstruowane przez dopasowanie do standardu SPECMAP.

3.2. Zmiany klimatu w vistulianie

llość informacji o ostatnich dwóch cyklach klimatycznych jest znacznie większa niż o poprzednich. Krzywą SPECMAP za ostatnie 150 tys. lat, z wyróżnieniem tzw. morskich faz

izotopowych według konwencji zaproponowanej przez Emilianiego (1955), przedstawia rysunek 13*a*. Bezpośrednie określenie zmian poziomu oceanu światowego jest możliwe dzięki datowaniom korali wyniesionych ponad powierzchnię oceanów lub zalanych wskutek transgresji. Jak dotychczas, udało się ono jedynie dla maksimów transgresji w fazach 5a, 5c i 5e (Mesolella *et al.*, 1969) oraz dla maksimum zlodowacenia (tzw. maksimum glacjalnego) w fazie 2 (Fairbanks, 1989). Fairbanks określił, że w ciagu ostatniej deglacjacji poziom oceanu podniósł się o ok. 120m. Pozwoliło to ocenić objętość stopionego lodu i określić odpowiadającą temu zmianę δ^{18} O na 1.26‰ (Broecker, Denton, 1989). Zmiana δ^{18} O na krzywej SPECMAP w okresie deglacjacji wynosi ok. 1.7‰. Pozostałe ok. 0.44‰ przypisuje się zmianie temperatury głębokiego oceanu o mniej niż 2°C. Poziom oceanu w fazie 5e był taki sam, zaś w fazach 5a i 5c o ok. 16m niższy niż obecnie. Wniosek stąd, że temperatura głębokiego oceanu była w fazie 5e taka sama jak dziś, zaś w fazach 5a i 5c podobna jak w maksimum glacjalnym (Broecker, Denton, 1989).

Z cyklem zlodowaceń skorelowane są zmiany składu koncentracji dwutlenku węgla i metanu w atmosferze (rys. 13b i 13c), odtworzone w badaniach składu powietrza uwięzionego w lodach Antarktydy. Zmiany koncentracji metanu, powstającego głównie w procesach rozkładu substancji organicznej na podmokłych obszarach kontynentów, są przede wszystkim wskaźnikiem zmian wilgotności klimatu (Chapellaz *et al.*, 1990). Widać, że okresy zwiększonej wilgotności odpowiadają fazom minimalnego zasięgu lądolodu. Zmiany koncentracji CO₂ o podobnym przebiegu są spowodowane oddziaływaniem oceanu (rozdz. 3.3.2). Innym wskaźnikiem wilgotności klimatu jest przewodność elektryczna lodu. Przewodność, determinowana obecnością zanieczyszczeń o odczynie kwaśnym (Hammer, 1985), jest redukowana przez domieszkę pyłów o odczynie zasadowym, tak więc lód akumulowany w okresach suchych, o większym zapyleniu powietrza, wykazuje zmniejszoną przewodność elektryczną (Taylor *et al.*, 1993a, 1993b).

Wskażnikiem zmian temperatury powietrza w przeszłości jest skład izotopowy tlenu i wodoru w lodach Grenlandii i Antarktydy (rys. 13*d* i 13*e*). Skład izotopowy tlenu w wodzie ulega zmianie w procesie skraplania. Stosunek koncentracji 18O/16O w opadzie jest większy niż w parze, z której powstał. W modelowym tzw. procesie Rayleigha para wodna w wilgotnym ochładzającym się powietrzu skrapla się stopniowo w miarę spadku temperatury. Prowadzi to, przez usuwanie porcji cięższych izotopowo, do stopniowego zubożenia pozostałej pary (a przez to i kolejnych porcji opadu) w izotop ¹⁸O. Porównanie średnich temperatur powietrza i średnich wartości δ^{18} O w opadach w różnych miejscach Grenlandii wskazuje, że ochłodzeniu o 1°C towarzyszy spadek δ^{18} O o 0.67‰ (Johnsen *et al.*, 1989). Podobne pomiary dla Antarktydy dają współczynnik zawierający się w granicach od 0.76‰/°C (Lorius, Merlivat, 1977) do 0.90‰/°C (Peel *et al.*, 1988), a dla Europy - 0.58‰/°C (Różański *et al.*, 1992a). Porównanie wahań temperatury i δ^{18} O wód deszczowych w Wiedniu w okresie 1961-1990 daje współczynnik 0.65±0.05‰/°C (Różański *et al.*, 1992a).



Rys. 12. a. Zapis zmian δ^{18} O w otwornicach głębokomorskich za ostatnie 650 tys. lat (Imbrie et al., 1984). Cyframi rzymskimi zaznaczono standardową numerację granic glacjał/interglacjał (terminations). b: Wykres zmian nasłonecznienia powierzchni Ziemi w lipcu na szerokości geograficznej 65°N (Peltier, 1987). c: Porównanie składowej harmonicznej przebiegu δ^{18} O o okresie 23,000 lat (linia ciągła) ze zmianami wskaźnika sezonowości (różnicy nasłonecznienia w lecie i w zimie) spowodowanymi precesją osi ziemskiej (według Imbrie et al., 1984). d. Porównanie składowej harmonicznej przebiegu δ^{18} O o okresie 41,000 lat (linia ciągła) z przebiegiem zmian wskaźnika sezonowości (różnicy nasłonecznienia w lecie i w zimie) spowodowanymi wahaniami kąta nachylenia osi ziemskiej do płaszczyzny ekliptyki (według Imbrie et al., 1984)

Fig. 12. a: Composite δ^{18} O record for benthic foraminifera for the last 650,000 years (Imbrie et al., 1984). The horizontal dashed lines mark the terminations of glacials. b: Insolation record for 65°N during the month of July for the last 650,000 years (Peltier, 1987). c: The amplitude history of the variability in the δ^{18} O record associated with the frequency of Earth axis' precession (solid curve), in comparison to the precession-induced changes in seasonality (according to Imbrie et al., 1984). d. The amplitude history of the variability in the δ^{18} O record associated with the frequency to the tilt - induced changes in seasonality (according to Imbrie et al., 1984). d. The amplitude history of the variability in the δ^{18} O record associated with the frequency of tilt changes (solid curve), in comparison to the tilt - induced changes in seasonality (according to Imbrie et al., 1984)

Rozdzielczość czasowa rekonstrukcji paleoklimatycznych uzależniona jest od tempa akumulacji osadów. Tempo akumulacji lodów na Grenlandii jest znacznie większe niż osadów oceanicznych. Przykładowo, fazie 5e odpowiada w przeciętnym osadzie oceanicznym głębokość ok. 8m (Martinson *et al.*, 1987), w rdzeniu Renland ze wschodniego brzegu Grenlandii - ok. 325m (Johnsen, Dansgaard, 1992), a w rdzeniu Camp Century z północnozachodniego brzegu - ok. 1300m (Dansgaard, Johnsen, 1969). Rekordowe pod względem rozdzielczości są rdzenie lodowe GRIP (Johnsen *et al.*, 1992) i GISP2 (Taylor *et al.*, 1993a), wywiercone w centrum Grenlandii (5e~2800m). Kolejną zaletą rdzeni lodowych jest możliwość bezpośredniej identyfikacji rocznych przyrostów lodu, gdyż sezonowe zmiany temperatury i składu atmosfery znajdują odbicie w sezonowych zmianach struktury lodu, jego składu izotopowego i zawartości pyłów (Alley *et al.*, 1993). Roczne przyrosty lodu są wyraźniejsze w górnych fragmentach rdzeni: w rdzeniu GRIP policzono 14.5 tys. najmłodszych przyrostów (Johnsen *et al.*, 1992), w rdzeniu GISP2 w ciągłej sekwencji policzono 17.4 tys. przyrostów, a w dolnej części rdzenia (pomiędzy 17.4 tys. a 100 tys. lat) przyrosty roczne liczono na krótkich odcinkach (Alley *et al.*, 1993). Trzeba pamiętać, że zależność wieku od głębokości w rdzeniach lodowych jest nieliniowa, gdyż lód znajdujący się głęboko pod powierzchnią powoli odpływa w kierunku brzegów lądolodu i zakumulowane roczne warstewki lodu stają się w miarę upływu czasu coraz cieńsze.

Chronologię części rdzenia GRIP starszej od 11.5 tys. lat opracowano przy użyciu tzw. modelu "ice flow" (Dansgaard, Johnsen, 1969; Johnsen, Dansgaard, 1992). Kalibracja modelu wymaga niezależnej znajomości wieku dwóch poziomów w rdzeniu lodowym. W przypadku rdzenia GRIP wykorzystano standard chronostratygraficzny SPECMAP (Martinson et al., 1987) przyjmując, że minimum δ^{18} O na głębokości 2788m (oznaczone na rysunku 13*e* literą M) odpowiada maksimum zlodowacenia w fazie 5d o wieku 110 tys. lat. Chronologia rdzenia GISP2 wykorzystuje liczenie rocznych przyrostów lodu do ok. 35 tys. lat. Poniżej wykorzystano zmiany składu izotopowego tlenu (8180 anm) zawartego w powietrzu uwięzionym w lodzie. Dzięki temu, że przebieg zmian δ¹⁸Oatm jest taki sam jak przebieg δ¹⁸O w średniej wodzie oceanicznej (Sowers et al., 1993), chronologię rdzenia GISP2 dopasowano do chronologii SPECMAP (Bender et al., 1994). Z niewyjaśnionych dotąd przyczyn chronologia ta w odcinku 50÷100 tys. BP znacznie różni się od opracowanej na podstawie identyfikacji przyrostów rocznych. Doskonałe podobieństwo przebiegów 8180 (Grootes et al., 1993) oraz przewodności elektrycznej (Taylor et al., 1993b) w przedziale 0+110 tys. lat (0+2800m) w rdzeniach GRIP i GISP2 pozwala na ich precyzyjne skorelowanie i zapewne w niedalekiej przyszłości doprowadzi do opublikowania wspólnej, jednolitej chronologii obu rdzeni. Poniżej 2800m podobieństwo jest znacznie słabsze, co wobec deformacji lodu pozwala wątpić w ciągłość sekwencji, zwłaszcza w rdzeniu GISP2 (Grootes et al., 1993).

Rekonstrukcja zmian klimatu na Antarktydzie wykorzystuje pomiary składu izotopowego wodoru w rdzeniu lodowym Vostok (rys. 13*d*). Korelacja stosunków koncentracji ²H/¹H i ¹⁸O/¹⁶O w opadach jest zwykle bardzo dobra ($\Delta\delta D \approx 8.2 \ \Delta \delta^{18}O$; np. Różański *et al.*, 1992b), a zmianie temperatury na Antarktydzie o 1°C odpowiada zmiana δD o ok. 9‰ (Jouzel *et al.*, 1993). Podobnie jak dla GISP2, chronologię rdzenia Vostok opracowano przez porównanie zmian $\delta^{18}O_{atm}$ w lodzie ze standardem SPECMAP (Sowers *et al.*, 1993).

W ogólnym zarysie (rys. 13) rozmiary lądolodów, temperatura powietrza w Arktyce i na Antarktydzie, koncentracja CO₂ (determinowana przez ocean) i koncentracja CH₄ (determinowana przez wilgotność klimatu na kontynentach) zmieniały się synchronicznie, pomimo że przebieg zmian nasłonecznienia na półkuli południowej jest zupełnie inny niż na półkuli północnej. Wskazuje to, że klimat obu półkul był kształtowany przede wszystkim zjawiskami zachodzącymi na półkuli północnej.

Przebieg δ^{18} O w rdzeniach lodowych wykazuje znacznie więcej wahań niż inne wskaźniki klimatu. Liczne maksima δ^{18} O, zwane zdarzeniami Dansgaarda-Oeschgera lub D-O (np. Broecker, Denton, 1989; Bender *et al.*, 1994), świadczą o niestabliności klimatu w vistulianie. Maksima te są asymetryczne: ocieplenia klimatu następowały wyraźnie szybciej niż ochłodzenia. Pomiary przewodności elektrycznej lodu (Taylor *et al.*, 1993b) wskazują, że zdarzeniom D-O towarzyszył nagły spadek koncentracji pyłów w atmosferze. Niektóre zdarzenia D-O udało się skorelować z interstadiałami (okresami ocieplenia i zmniejszenia zasięgu lądolodu) rozpoznanymi w Europie dzięki rekonstrukcjom szaty roślinnej metodą palinologiczną (Behre, van der Plicht, 1992; Dansgaard *et al.*, 1993). Ocieplenia synchroniczne z niektórymi zdarzeniami D-O są również udokumentowane minimami podatności magnetycznej osadów jezior Lac du Bouchet i Lac St Front w Masywie Centralnym we Francji (Thouveny *et al.*, 1994). Zdarzeniom D-O towarzyszyły także szybkie zmiany koncentracji metanu (rys. 13*f*). Można uważać, że zdarzenia D-O dokumentują realne wahania klimatu w vistulianie. Natomiast obecny interglacjał (0÷11.5 tys. BP) charakteryzuje się szczególną stabilnością klimatu.

Vistuliańskie wahania klimatu na Antarktydzie były mniej liczne i wolniejsze niż na Grenlandii. Szczegółowe porównanie wskazuje, że ocieplenia na Antarktydzie towarzyszyły okresom ciepłym trwającym na Grenlandii ponad 2000 lat (Bender *et al.*, 1994). Oznaczałoby to, że szybkie zmiany klimatu w vistulianie były najpierw kształtowane na półkuli północnej, która dopiero po pewnym czasie zaczynała oddziaływać na półkulę południową (Bender *et al.*, 1994). Niestety, chronologie rdzeni lodowych nie są na tyle precyzyjne, by rozstrzygnąć jednoznacznie, czy ocieplenia na Antarktydzie były względem zdarzeń D-O opóźnione i o ile.

Fig. 13. *a* The SPECMAP standard isotope curve (Martinson *et al.*, 1987) for the last 150,000 years, with conventional marine isotope stages and substages. *b*: The atmospheric CO₂ concentrations, reconstructed in the Vostok ice core, Antarctica (Barnola *et al.*, 1987; Jouzel *et al.*, 1993). *c*: The atmospheric CH₄ concentrations, reconstructed in the Vostok ice core (Chapellaz *et al.*, 1993). *d*: The record of deuterium content in the Vostok ice core (Jouzel *et al.*, 1993). *e*: The record of δ^{18} O in Greenland ice (cores GRIP and GISP2 - Grootes *et al.*, 1993). Dansgaard-Oeschger (D-O) events are numbered. The interstadials of longest duration are reconciled with pollen European horizons (according to Dansgaard *et al.*, 1993). The D-O events in Greenland cores are tied to interstadial events at Vostok (according to Bender *et al.*, 1994). *f*: The atmospheric methane concentrations, reconstructed in the GRIP ice core (Chapellaz *et al.*, 1993).



SPECMAP

100

300

250 [udd]

200 0

150

GRIP

CH4[ppbv]

\$ 450

-500

[vddd]

E 400

-1.0

0.0

0

180,

00



Age [kyr BP]

3.2.1. Zdarzenia Heinricha

W zrozumieniu mechanizmów globalnych szybkich zmian klimatu z pewnością dużą role odegra wyjaśnienie tzw. zdarzeń Heinricha (Heinrich, 1988; Broecker et al., 1992), zarejestrowanych w osadach północnego Atlantyku. Charakteryzują się one zwiekszeniem liczebności okruchów mineralnych w stosunku do skorupek otwornic, wzrostem udziału gatunku Neogloboquadrina pachyderma l.c. (N.p.) w ogólnej liczbie otwornic oraz zmniejszeniem δ^{18} O w skorupkach tego gatunku. Dane z kilkunastu rdzeni z północnego Atlantyku wskazują, że w vistulianie miało miejsce sześć takich zdarzeń (rys. 14). W osadach położonych pomiędzy 40°N a 50°N warstwy Heinricha zawierają weglan detrytyczny. Koncentracja weglanów w warstwach Heinricha maleje w miare oddalania sie na wschód od półwyspu Labradorskiego (Bond et al., 1992). Analiza rozkładu geograficznego tej koncentracji, datowanie minerałów odłożonych w warstwach Heinricha oraz znajomość wieku i składu skał na powierzchni lądów w otoczeniu północnego Atlantyku pozwoliła stwierdzić, że materiał tworzący warstwy Heinricha został przyniesiony przez góry lodowe napływające z północnej Kanady, z otoczenia cieśniny Baffina i Morza Labradorskiego (Bond et al., 1992). Hipoteza, że zdarzenia Heinricha związane są z masowa wedrówka gór lodowych, tłumaczy wszystkie zmiany w składzie osadów. Wzrost względnej liczebności otwornic N.p. jest bezpośrednim wskaźnikiem ochłodzenia wody. N.p., żyjąca w wodzie powierzchniowej jest gatunkiem wybitnie arktycznym i w wodzie o temperaturze 5°C stanowi ponad 95% wszystkich otwornic (Kellogg, 1980). Ochłodzeniu wody powinien towarzyszyć wzrost δ¹⁸O otwornic (rozdz 3.1), tak wiec minima δ^{18} O w warstwach Heinricha wytłumaczyć można tylko zmniejszeniem zasolenia przez topniejące góry lodowe. Wzrost względnej liczebności okruchów mineralnych jest spowodowany zmniejszeniem populacji otwornic wskutek ochłodzenia wody.

Wiek zdarzeń Heinricha nie jest określony zbyt precyzyjnie. Datowania otwornic metodą ¹⁴C pozwoliły bezpośrednio określić wiek dwóch najmłodszych zdarzeń na ~14,300 ¹⁴C BP i ~21,000 ¹⁴C BP (Bond *et al.*, 1992), a wiek pozostałych ekstrapolowano, zakładając stałą szybkość sedymentacji. Nowsze datowania okeślają wiek warstw H3 i H4 na ~28,000 ¹⁴C BP i ~35,500 ¹⁴C BP (Bond *et al.*, 1993). Analizując przebieg czasowy zmian δ^{18} O w lodach Grenlandii i zmian koncentracji *N.p.* w osadach Atlantyku Bond i współpracownicy (1993) znaleźli korelację między zdarzeniami Dansgaarda-Oeschgera i Heinricha. Wskazali oni, że masowe pojawienia się gór lodowych na północnym Atlantyku bezpośrednio poprzedzały niektóre ocieplenia klimatu obserwowane na Grenlandii (H1 ~ D-O1; H2 ~ D-O2; H3 ~ D-O4, H4 ~ D-O8; H5 ~ D-O12; H6 ~ D-O17; porównaj rys. 13 i 14). Trzeba dodać, że przy dopasowaniu przebiegów Bond i współpracownicy nieco zmodyfikowali chronologie rdzeni lodowych i oceanicznych, a także nie uwzględnili kalibracji radiowęglowej skali czasu (patrz rozdz. 4.2). Zdarzenia Heinricha najprawdopodobniej miały wpływ na zmiany klimatu na niższych szerokościach geograficznych (np. na zwiększenie wilgotności udokumentowane wzrostem koncentracji pyłków sosny w osadzie jeziora Tulane na Florydzie - Grimm et al., 1993).



Rys. 14. Wykres przedstawiający zmiany stosunku liczebności okruchów mineralnych do liczebności otwornic we frakcji >150µm, zmiany stosunku liczebności otwornic gatunku Neogloboquadrina pachyderma 1.c. (N.p.) do wszystkich otwornic oraz zmiany δ^{18} O w otwornicach N.p. w rdzeniu oceanicznym ODP 609, 50°N 24°W (Broecker *et al.*, 1992). Zdarzenia Heinricha (H1÷H6) są zdefiniowane jako maksima zawartości okruchów mineralnych. Warstwy osadu bogate w węglan detrytyczny zostały oznaczone czarnymi prostokątami. Z prawej strony rysunku podano wieki radiowęglowe zdarzeń H1+H6

Fig. 14. The records of the ratio lithic fragments to foraminifera shells in the >150 μ m size fraction, the ratio of *Neogloboquadrina pachyderma* l.c. (*N.p.*) to total foraminifera shells and the δ^{18} O record for *N.p.* in ODP core 609, 50°N 24°W (Broecker *et al.*, 1992). The Heinrich events (H1÷H6) are defined as the maxima of lithic grain content. The layers bearing detrital limestone are marked by black bars. The radiocarbon ages of events H1÷H6 are given to the right

Związek między zdarzeniami Heinricha a wahaniami klimatu jest z pewnością złożony. Z jednej strony można sądzić, że zdarzenia Heinricha są skutkiem zmian klimatu. Szybkie narastanie lądolodów w okresach szczególnie chłodnych mogło bowiem powodować spychanie ich brzeżnych partii do morza i w efekcie kontaktu z wodą odrywanie się gór lodowych. Z drugiej strony wydaje się, że zdarzenia Heinricha mogły zachodzić cyklicznie, niezależnie od zmian klimatu i same mogły oddziaływać na klimat (rozdz. 3.5). MacAyeał

(1993a, 1993b) pokazał, że w warunkach, gdy lądolód jest ochładzany od góry a ogrzewany przy podłożu przez strumień energii z wnętrza Ziemi, możliwe jest naprzemienne istnienie okresów przymarznięcia do podłoża, w których grubość lądolodu wzrasta, oraz okresów płynięcia, deformacji i zmniejszania grubości pokrywy lodowej. Zdarzenia Heinricha miałyby miejsce w fazie płynięcia, gdy kontakt spychanego lodu z oceanem powodował odrywanie się gór lodowych. Przejście od fazy przymarznięcia do fazy płynięcia następowałoby po przekroczeniu granicznej grubości lądolodu i stopieniu warstwy lodu przy podłożu. Energia potrzebna do utrzymywania wody przy podłożu w stanie niezamarzniętym pomimo malejącej grubości pokrywy miałaby, według modelu, źródło w grawitacyjnej energii potencjalnej uwalnianej przy obniżaniu powierzchni lądolodu. Długość okresu płyniecia MacAyeal oszacował na kilkaset lat, a okresu przymarznięcia - na kilka tysięcy lat. Wydaje się, że poważnym brakiem modelu jest nieuzwględnienie strat energii przy deformacjach lądolodu, występujących w okresach płynięcia. Na korzyść hipotezy o wewnętrznym mechanizmie inicjującym zdarzenia Heinricha przemawia natomiast to, że materiał skalny niesiony przez góry lodowe pochodzi wyłącznie z tych rejonów, gdzie skład mineralny podłoża umożliwia płynięcie ladolodu (Broecker, 1994).

3.3. Nagle zmiany klimatu na przełomie vistulianu i holocenu

Liczba stanowisk i publikacji, w których przeanalizowano zmiany środowiska pod koniec vistulianu, jest ogromna i trudna do oceny. Jednak rekonstrukcja chronologii i ilościowe określenie zmian temperatury były możliwe w stosunkowo niewielkiej liczbie prac. Chronologia w większości rekonstrukcji wykorzystuje datowania radiowęglowe. W okresie deglacjacji różnica między wiekiem radiowęglowym a kalendarzowym jest dość znaczna (rozdz. 4.2). Dla jednoznacznego rozróżnienia wieki kalendarzowe będą oznaczane symbolem "BP" (before present tj. przed rokiem 1950AD) lub "kyr BP" (tysiące lat BP), a wieki radiowęglowe symbolem "¹⁴C BP".

Zasięg lądolodu Laurentyńskiego i Skandynawskiego osiągnął maksimum pod koniec vistulianu. W tym czasie znaczna część obszaru Europy i Ameryki Północnej była pokryta tundrą. W okresie tzw. maksimum glacjalnego (20+18 tys. ¹⁴C BP) temperatura nad Grenlandią była być może nawet o 10÷13°C niższa niż obecnie (Grootes *et al.*, 1993). Na kontynentach ochłodzenie powietrza nie było ograniczone do obszarów bliskich lądolodom, jednak ilościowych danych o temperaturze w maksimum glacjalnym jest niewiele. Najwięcej informacji dotyczy obniżenia granicy wiecznych śniegów wzdłuż łańcucha Andów i Kordylierów (np. Porter, 1981), we wschodniej Afryce (Rind, Peteet, 1985), na Nowej Gwinei (Löffler, 1975) i w innych miejscach. Zadziwiające, że obniżenie było wszędzie bardzo podobne (o ok. 950 m). co pozwala sądzić, że klimat w wysokich górach był na całej Ziemi o ok. 5°C chłodniejszy niż obecnie (Broecker, Denton, 1989). Znacznie pełniejsza jest

rekonstrukcja temperatur wód powierzchniowych oceanu. Zróżnicowane wymagania termiczne różnych gatunków otwornic pozwalają bowiem odtworzyć temperaturę wody na podstawie ich składu gatunkowego z dokładnością ok. 1°C (Imbrie, Kipp, 1971). W

przeciwieństwie do kontynentów, ochłodzenie powierzchni oceanu na małych szerokościach geograficznych (45°S - 45°N) było nieznaczne (<2°C). Ochłodzenie o $2\div4°C$ stwierdzono w rejonach subpolarnych i polarnych oceanów z wyjątkiem północnego Atlantyku, gdzie temperatura była miejscami aż o 8°C niższa niż obecnie (CLIMAP, 1976, 1981).

Zdecydowany odwrót lądolodu rozpoczął się ok. 14 tys. ¹⁴C BP (Broecker, Denton, 1989). Ocieplenie na kontynencie europejskim i północnoamerykańskim, dokumentowane rozwojem roślinności leśnej, datowane jest na ok. tysiąc lat później, np. w pn.-wsch. USA na ok. 13500 ¹⁴C BP (Shane, 1987), w Irlandii na ok. 12500 ¹⁴C BP (Watts, 1980; Cwynar, Watts, 1989), w Szwajcarii na 12.6÷12.3 tys. ¹⁴C BP (Ammann, Lotter, 1989). Okresy ciepłego klimatu pomiędzy 13 a 11 tys. ¹⁴C BP noszą nazwę böllingu i allerödu (Mangerud *et al.*, 1974). Około 11 tys. ¹⁴C BP klimat ponownie się ochłodził, powodując zwolnienie tempa lub zatrzymanie wycofywania lądolodu (Strömberg, 1994), a także przerzedzanie lub całkowite zanikanie zbiorowisk leśnych. Ocieplenie, które nastąpiło ok. 10 tys. ¹⁴C BP, zapoczątkowało okres wyjątkowo stabilnego klimatu, trwający do dziś. Ocieplenie to wyznacza granicę dwóch epok w historii geologicznej Ziemi: pleistocenu i holocenu, a poprzedzający je okres chłodny jest zwany młodszym dryasem.

Młodszy dryas miał miejsce stosunkowo niedawno i z tego względu przemiany środowiska przyrodniczego, jakie towarzyszyły ochłodzeniu w tym okresie, dają się najłatwiej poznać. Jak się wydaje, poznanie przyczyn naturalnego ochłodzenia w młodszym dryasie może pomóc w wyjaśnieniu mechanizmów rządzących nagłymi zmianami klimatu w całym vistulianie, a także w przewidywaniu przyszłej ewolucji klimatu.

Jeszcze kilka lat temu wydawało się, że zmiany klimatyczne w młodszym dryasie ograniczały się do obszaru północnego Atlantyku, zachodniej i środkowej Europy oraz północno-wschodniego wybrzeża Ameryki Północnej (Wright, 1989; Peteet, 1992). Dane z Kolumbii (van Geel, van der Hammen, 1973) i z północno-zachodniego Pacyfiku i Morza Sulu (Kudrass *et al.*, 1991) świadczą, że zmiany klimatu w młodszym dryasie dotknęły co najmniej całej półkuli północnej (rys. 15). Prawdopodobnie synchroniczne ochłodzenie stwierdzono również w Nowej Zelandii (Denton, Hendy, 1994) i na Antarktydzie (Jouzel *et al.*, 1992), a zmniejszenie wilgotności udokumentowano w Afryce wschodniej (Roberts *et al.*, 1993).

W zdecydowanej większości publikacji obserwacje zmian środowiska w młodszym dryasie dotyczą szaty roślinnej, odtwarzanej w badaniach składu gatunkowego pyłków roślin. Ilościowe określenie zmian temperatury w tych badaniach wydaje się wątpliwe, gdyż wzrost poszczególnych gatunków roślin zależy również od wilgotności, konkurencji innych gatunków oraz ograniczeń związanych z niewielką szybkością migracji gatunków. Do rekonstrukcji paleotemperatur znacznie lepiej nadaje się analiza składu gatunkowego szczątków owadów kopalnych (Atkinson *et al.*, 1987; Lemdahl, 1991).

Zestawienie rekonstrukcji dających ilościowe pojęcie o zmianach klimatu przedstawiono na rysunku 16. Zmiany δ^{18} O w lodach Grenlandii (rdzenie GRIP, GISP2 -Grootes et al., 1993; Dye 3 - Dansgaard et al., 1989), δ^{18} O w autigenicznym kalcycie z osadów jeziornych w Szwajcarii (Gerzensee - Dansgaard et al., 1989; Rotsee, Faulenseemoos, Aegelsee - Lotter et al., 1992) oraz zmiany zbiorowisk gatunkowych owadów w osadach z Wielkiej Brytanii (Atkinson et al., 1987) i Szwecji (Lemdahl, 1991) wskazują, że przecietne temperatury w młodszym dryasie były o 6÷10°C niższe niż w holocenie. Jest to niewątpliwie związane z ochłodzeniem powierzchni północnego Atlantyku (rys. 16e). Analiza składu gatunkowego otwornic w wielu rdzeniach pozwoliła na stwierdzenie, że linia zasiegu arktycznego gatunku Neogloboquadrina pachyderma l.c. (tzw. front polarny) w młodszym dryasie siegała niemal tak daleko na południe jak w maksimum glacjalnym (rys. 15; Ruddiman, McIntyre, 1981). Wszystkie rekonstrukcje świadczą zgodnie, że zmiany klimatu były szybkie. Przyrosty roczne lodu na Grenlandii pozwoliły ocenić, że ocieplenie klimatu na granicy pleistocen/holocen dokonało się w ciągu 50 lat (Dansgaard et al., 1989; Alley et al., 1993). Wydaje się, że ochłodzenie na półkuli południowej było znacznie słabsze. Niewielkie obniżenie δD w rdzeniach lodowych z Antarktydy odpowiada ochłodzeniu o ok. 1°C (Jouzel et al., 1992). Niemniej, obniżenie koncentracji CH4 w młodszym dryasie ma na Antarktydzie podobną amplitudę jak na Grenlandii (rys. 13).



Rys. 15. Mapa ilustrująca położenie stanowisk na kuli ziemskiej, w których stwierdzono zmiany klimatu w młodszym dryasie (O). Liniami ciągłymi zaznaczono przebieg frontu polarnego (południową granicę zasięgu otwornic gatunku *Neogloboquadrina pachyderma* l.c.) w kilku okresach: LGM = maksimum złodowacenia; BO-AL = bölling-allerod; YD = młodszy dryas; HOL = holocen (według Ruddimana i McIntyre, 1981)

Fig. 15. Map showing the location of sites, where the climatic changes during the Younger Dryas were demonstrated (O). The solid curves in the North Atlantic show the positions of polar front (the southern limit of *Neogloboquadrina pachyderma* l.c.) in several perionds: LGM = Last Glacial Maximum; BO-AL = Bölling-Alleröd; YD = Younger Dryas, HOL = Holocene (according to Ruddiman and McIntyre, 1981)



Rys. 16. Zestawienie ilościowych rekonstrukcji szybkich zmian klimatu na przełomie vistulianu i holocenu. Rekonstrukcje w górnej części rysunku przedstawiono na skali wieku kalendarzowego, a w dolnej - na skali wieku radiowęglowego. a: δ^{18} O w rdzeniu lodowym Vostok, Antarktyda (Jouzel et al., 1992). b i c: δ^{18} O w rdzeniach lodowych GRIP i GISP2, Grenlandia (Grootes et al., 1993). d: Zmiany nasłonecznienia powierzchni Ziemi w lipcu na szerokości geograficznej 50°N. e: Stosunek liczebności otwornic gatunku Neogloboquadrina pachyderma l.c. (N.p.) do wszystkich gatunków otwornic wzdłuż rdzenia oceanicznego V23-81, 54°N 17°W (Ruddiman, McIntyre, 1981). f: δ^{18} O w węglanach osadu jeziora Gerzensee, Szwajcaria (Dansgaard et al., 1989). g: Średnia roczna temperatura w Wielkiej Brytanii na podstawie składu gatunkowego chrząszczy (Atkinson et al., 1987); h: Rekonstrukcja przebiegu recesji ładolodu w Ameryce Północnej w okresie deglacjacji (Broecker, Denton, 1989)

Fig. 16. Comparison of quantitative climatic reconstructions for the last deglaciation. In the upper part of Figure the scale of calendar years, and in the lower - the scale of radiocarbon years is used. $a \ \delta^{18}$ O record in the Vostok ice core, Antarctica (Jouzel *et al.*, 1992). *b* and *c*: δ^{18} O records in the GRIP and GISP2 ice cores, Greenland (Grootes *et al.*, 1993). *d*: Summer insolation curve for the latitude of 50°N. *e*. Record of ratio of *Neogloboquadrina pachyderma* 1.c. to total foraminifera in the core V23-81, 54°N 17°W (Ruddiman, McIntyre, 1981). *f*: Record of δ^{18} O in carbonate fraction of the lake Gerzensee sediments, Switzerland (Dansgaard *et al.*, 1989). *g*: Record of annual mean temperatures on British Isles, reconstructed basing on beetle assemblages (Atkinson *et al.*, 1987); *h*: Reconstruction of recession of the ice sheet in North America (according to Broecker, Denton, 1989)

Rekonstrukcje przedstawione na rysunku 16 świadczą, że naturalne zmiany klimatu w młodszym dryasie były, przynajmiej w obrębie półkuli północnej, znacznie silniejsze i szybsze niż zmiany, jakie dokonały się od początku ery industrialnej wskutek spalania paliw kopalnych. Wskazuje to wyraźnie, że w przewidywaniu przyszłych antropogenicznych zmian klimatu nie można pominąć naturalnych mechanizmów klimatotwórczych. Prawdopodobny mechanizm szybkich naturalnych zmian klimatu zostanie omówiony w rozdziale 3.5.

3.4. Inne globalne zmiany środowiska w okresie deglacjacji

3.4.1. Podniesienie poziomu oceanów

Zmiany globalnego poziomu oceanu wskutek wytapiania lądolodów w okresie deglacjacji zrekonstruowali Fairbanks (1989) oraz Bard *et al.* (1990b), którzy badali wiek korali *Acropora palmata* tworzących rafy u wybrzeży Barbadosu. Korale te żyły w pobliżu powierzchni wody i zostały zalane w wyniku transgresji oceanu. Głębokość położenia próbek korali pod powierzchnią wody przedstawiona w funkcji ich wieku (rys. 17*a*) daje bezpośrednią rekonstrukcję zmian poziomu oceanu. Podniesienie poziomu oceanu w ciągu ostatniej deglacjacji o ok. 120m odpowiada stopieniu się ponad 40 mln km³ lodu i zwiększeniu masy wody oceanicznej o ok. 3%. Tempo topnienia było najszybsze w okresach ocieplenia klimatu bezpośrednio przed i po młodszym dryasie. Związany z tym zwiększony dopływ słodkiej wody w rejon północnego Atlantyku mógł mieć istotny wpływ na zmiany klimatu (rozdz. 3.5).

3.4.2. Zmiany koncentracji CO2 w atmosferze na przełomie vistulianu i holocenu

Znaczny wzrost koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze na przełomie vistulianu i holocenu stwierdzono w badaniach rdzeni lodowych z Grenlandii (Camp Century - Neftel *et al.*, 1982; Dye3 -Stauffer, *et al.*, 1985) i Antarktydy (rdzenie Byrd - Neftel *et al.*, 1988; Staffelbach *et al.*, 1991; Leuenberger *et al.*, 1992; Vostok - Barnola *et al.*, 1987, 1991; Dome C - Raynaud, Barnola, 1985). Zestawienie danych z Antarktydy przedstawia rysunek 17b. Koncentracja CO₂, mniej więcej stała od ok. 70 tys. BP (rys. 13), wzrosła w okresie 17÷10 tys. BP o ok. 80ppm (Δ_{obs}). Wzrost koncentracji w czasie był mniej więcej liniowy, niewielkie odchylenie od liniowego trendu miało miejsce w okresie pomiędzy ok. 14 a 12.5 tys. BP. W holocenie, po okresie przejściowego spadku 10÷7 tys. BP, koncentracja CO₂ utrzymywała się na stałym poziomie ok. 280 ppm aż do początku ery industrialnej (rozdz. 2).

Przyczyny wzrostu koncentracji CO₂ (oraz pCO₂) w okresie deglacjacji nie są zupełnie wyjaśnione. Dotychczas zebrane dane wskazują, że nie był on spowodowany działaniem pojedynczego czynnika. Wśród istotnych czynników wymienia się: przyrost masy biosfery, ocieplenie i zmniejszenie zasolenia oceanu, zmiany efektywności "pompy biologicznej" w oceanie oraz zmiany zasadowości wody oceanicznej.





Fig. 17. *a*. Reconstruction of global sea-level rise during the last deglaciation (Fairbanks, 1989; Bard *et al.*, 1990b). *b*: Compilation of data on atmospheric CO₂ concentration during the last deglaciation. The CO₂ measurements were performed in ice cores from Antarctica: + = Byrd (Neffel *et al.*, 1988); $\times =$ Byrd (Leuenberger *et al.*, 1992); O = Vostok (Barnola *et al.*, 1987, 1991); $\Box =$ Dome C (Jouzel *et al.*, 1992). YD = Younger Dryas

Zmiany klimatu na przełomie vistulianu i holocenu umożliwiły rozwój szaty roślinnej na znacznych obszarach odsłoniętych przez lądolód, a także spowodowały zmiany zbiorowisk roślinnych na obszarach nie objętych zlodowaceniem. Możliwość ilościowego określenia przyrostu organicznego rezerwuaru węgla na Ziemi dają rekonstrukcje składu izotopowego węgla (δ^{13} C) w głębokim oceanie. Ponieważ δ^{13} C w materii organicznej jest o około 20‰ niższa niż przeciętna dla atmosfery i oceanu, przyrost masy biosfery powoduje wzrost $\delta^{13}C_{D/C}$ (δ^{13} C rozpuszczonego węgla nieorganicznego). Zmiany δ^{13} C_{DIC} w przeszłości można ocenić badając skorupki otwornic zakumulowane w osadach oceanicznych. Stwierdzony wzrost 813CDIC o 0.3÷0.4‰ (Curry et al., 1988; Duplessy et al., 1988) odpowiada przyrostowi biosfery pomiędzy maksimum glacjalnym a holocenem o ok. 500 GtC. Adams i współpracownicy (1990) natomiast, analizując zmiany rozkładu geograficznego różnych zbiorowisk roślinnych, oszacowali przyrost biosfery lądowej na ok. 1300 GtC. Można się spodziewać, że błąd tego oszacowania jest znaczny. Leuenberger i współpracownicy (1992) wysunęli hipotezę, że wzrostowi biosfery lądowej towarzyszyło zmniejszenie ilości węgla organicznego w oceanie, jednak weryfikacja tej hipotezy nie była dotad podjeta. Zupełnie odmienne są rezultaty modelowania rozwoju szaty roślinnej na podstawie danych o temperaturze i wilgotności powietrza, wskazujące, że 18 tys. lat temu masa biosfery lądowej była taka sama jak obecnie (Prentice, Fung, 1990). Wiarygodność tego wyniku jest trudna do oceny.

Ubytek 500Gt węgla z oceanu odpowiada, w nieobecności procesów związanych z wytrącaniem i rozpuszczaniem CaCO₃ (rozdz. 1.6), wzrostowi koncentracji jonów CO₃²⁻ i spadkowi równowagowego ciśnienia CO₂ o $\Delta_r \approx -47\mu$ atm (Broecker, Peng, 1993). Wzrost koncentracji jonów CO₃²⁻ w głębokim oceanie powoduje obniżenie lizokliny (rozdz. 1.6) i zmniejszenie tempa rozpuszczania węglanów na dnie oceanu. Efekt ten z kolei prowadzi do obniżenia koncentracji jonów węglanowych i częściowej kompensacji Δ_r . Zmianę ciśnienia CO₂ po uwzględnieniu kompensacji Broecker i Peng (1993) ocenili na $\Delta_{rk} \approx -25\mu$ atm. Procesy cyrkulacji węgla w głębokim oceanie i rozpuszczania węglanów są bardzo powolne i czas kompensacji jest rzędu kilku tysięcy lat. Trzeba podkreślić, że zmiana Σ CO₂ nie wpływa na szybkość procesu strącania węglanów, który jest uzależniony od produktywności biosfery oceanicznej (rozdz. 1.6). Zmiana ciśnienia CO₂ w powietrzu, związana z reorganizacją biosfery (-25µatm), jest przeciwnego znaku niż Δ_{obs} (80µatm). Tak więc pozostałe czynniki powinny powodować zmianę o ok. 105µatm.

Ze zmianami temperatury i zasolenia wody związane są zmiany stałych dysocjacji kwasu węglowego i rozpuszczalności dwutlenku węgla w wodzie, a przez to zmiany ciśnienia równowagowego CO₂ w powietrzu (Dodatek 1). Ocieplenie powierzchni oceanu przeciętnie o 2° C (CLIMAP, 1981) powoduje wzrost pCO₂ o Δ_{I} =18µatm (Broecker, Peng, 1993). Spadek średniego zasolenia wskutek stopienia lądolodu odpowiada zmniejszeniu pCO₂ o ok -11µatm. Jak jednak wskazali Broecker i Peng (1987), silnie zasolona woda, pozostała pod pokrywą lodową tworzącą się na powierzchni oceanu, opada w głąb oceanu. Z tego powodu w pobliżu Antarktydy zasolenie na powierzchni jest dziś o ok. 1‰ mniejsze niż na dużych głębokościach. Jest bardzo prawdopodobne, że w vistulianie gradient zasolenia był większy. Tak więc zmniejszeniu podczas deglacjacji przeciętnego zasolenia całej objętości oceanu niekoniecznie musiało odpowiadać takie samo zmniejszenie przeciętnego zasolenia powierzchni. Broecker i Peng (1993) przyjmują nawet, że zmiana gradientu zasolenia zupełnie skompensowała efekt stopienia lądolodu ($\Delta_c\approx0\mu$ atm).

Najważniejszymi czynnikami odpowiedzialnymi za wzrost koncentracji atmosferycznego dwutlenku węgla w okresie deglacjacji są zmiany wydajności "pompy biologicznej" i zmiany zasadowości oceanu. Mechanizm "pompy biologicznej" (rozdz. 1.6) powoduje obniżenie koncentracji węgla nieorganicznego na powierzchni oceanu. Niższa koncentracja atmosferycznego CO2 w vistulianie mogła więc być rezultatem większej produktywności biologicznej w oceanie. Ilościowe określenie wydajności "pompy biologicznej" jest możliwe dzięki rekonstrukcjom $\delta^{13}C_{DIC}$ na powierzchni i w głębokim oceanie oraz $\delta^{13}C$ dwutlenku węgla zawartego w powietrzu. Wiązanie węgla w materii organicznej powoduje bowiem zwiększenie $\delta^{13}C_{DIC}$ na powierzchni oceanu (i $\delta^{13}C$ w atmosferycznym CO₂), a rozkład materii organicznej zmniejsza $\delta^{13}C_{DIC}$ w głębokim oceanie. Jak wynika z pomiarów składu izotopowego węgla w otwornicach planktonicznych i bentosowych (Shackleton et al., 1983), przeciętna różnica $\delta^{13}C_{DIC}$ wody powierzchniowej i głębokiej była w maksimum glacjalnym o ok. 0.3‰ większa niż w holocenie. Odpowiada to, w stanie równowagi, zmniejszeniu koncentracji dwutlenku wegla w atmosferze o ok. 40ppm (Broecker, Peng, 1993). Tak więc zwiększona wydaność "pompy biologicznej" w vistulianie może wyjaśnić zmianę pCO₂ najwyzej częściowo. Podobny wniosek wynika z pomiarów δ^{13} C dwutlenku wegla uwięzionego w lodach Grenlandii (Leuenberger et al., 1992).

Podanie mechanizmu umożliwiającego zwiększenie wydajności pompy biologicznej w glacjale jest nielatwe, gdyż nawet współcześnie biosfera oceaniczna powoduje usuwanie niemal całego fosforu z powierzchni oceanu (rozdz. 1.6). Knox i McElroy (1984), Siegenthaler i Wenk (1984) oraz Sarmiento i Toggweiler (1984) zaproponowali, że większa produktywność biologiczna była możliwa w rejonach subpolarnych, gdzie nie jest ona limitowana dostępnością fosforu. Informację o zmianach wydajności "pompy biologicznej" w pobliżu Antarktydy dają wyniki pomiarów δ^{13} C w skorupkach otwornic planktonicznych i bentosowych (Charles, Fairbanks, 1990) w rdzeniu oceanicznym V22-108 za ostatnie 150 tvs. lat (rys. 18). Wartość δ¹³C w otwornicach planktonicznych była w interglacjałach o ok. 1‰ wyższa niż w okresach zlodowacen. Broecker i Peng (1993) stwierdzili, że dane z rdzenia V22-108 przeczą hipotezie o większej wydajności "pompy biologicznej" w vistulianie. W uzasadnieniu Broecker i Peng (1993) wskazali, że większej produktywności winna towarzyszyć wyższa (a nie niższa) wartość δ¹³C w wodzie powierzchniowej. Trzeba jednak wziąć pod uwagę, że część (ok. 0.4‰) wzrostu 813C na przełomie vistulian/holocen można przypisać przyrostowi biosfery. Ponadto, mieszanie wód powierzchniowych i głębokich jest w rejonie wokółantarktycznym dość intensywne i skład izotopowy węgla w wodach powierzchniowych jest uzależniony od składu izotopowego wód głębokich. Sądzę, że zmiany bezwzględnej wartości δ^{13} C wód głębokich na przełomie glacjałów i interglacjałów mogą odzwierciedlać zmiany szybkości tworzenia NADW (rozdz. 3.5). W taki sposób Charles i Fairbanks (1992) interpretowali zmiany δ^{13} C w położonym niedaleko rdzeniu RC11-83 (rozdz. 3.5.1). Tak więc o ewentualnych zmianach produktywności biologicznej winna raczej świadczyć różnica δ^{13} C wód powierzchniowych i głębokich a nie ich wartości bezwzględne. Różnica ta była w vistulianie o 0.2+0.5‰ wyższa niż w interglacjałach, co zgadza się z hipotezą o zmniejszeniu wydajności "pompy biologicznej" na przełomie vistulianu i holocenu.

Broecker (1982) wysunął hipotezę, że większa produktywność biosfery w vistulianie była spowodowana większą koncentracją fosforu w oceanie. Według tej tzw. "hipotezy szelfowej" zmniejszenie zawartości fosforu w oceanie na przełomie vistulianu i holocenu było spowodowane depozycją znacznej ilości obumarłej biomasy w obszarach szelfów kontynentalnych, zalanych w efekcie transgresji oceanu (Broecker, 1982; Broecker, Peng, 1986). Wydaje się jednak, że zmiana pCO₂ w efekcie działania tego mechanizmu trwałaby znacznie dłużej niż kilka tysięcy lat (Siegenthaler, 1986). Poza tym, przeprowadzone przez autora obliczenia modelowe wskazują, że akumulacja osadów organogenicznych winna prowadzić raczej do zmniejszenia a nie do wzrostu koncentracji CO₂ (rozdz. 5.3.1). Do tej pory więc nie jest jasne, co właściwie powodowało większą niż obecnie wydajność "pompy biologicznej" w vistulianie.

O tym, jaka część węgla nieorganicznego w wodzie występuje w formie rozpuszczonego dwutlenku węgla, decyduje zasadowość wody (dodatek 1). Zmiany zasadowości dokonują się w procesach wytrącania i rozpuszczania weglanów. Rozpuszczanie węglanów w oceanie zachodzi poniżej powierzchni zwanej lizokliną (rozdz. 1.6). Węglan osadzany w rejonach, w których dno oceanu przebiega poniżej lizokliny, rozpuszcza się. Węglan osadzony w rejonach płytszych zostaje zakumulowany. Ubytek wapnia i węgla spowodowany akumulacją jest uzupełniany przez dostawę rozpuszczonych węglanów z lądu. W stanie równowagi między wytrącaniem, rozpuszczaniem i dostawą zasadowość wody, a także położenie lizokliny nie ulegają zmianie. Badania stopnia zachowania węglanów w osadach oceanicznych wskazują, że w glacjale lizoklina w Pacyfiku i Oceanie Indyjskim przebiegała ok. 600m niżej (Farrell, Prell, 1989), a w Atlantyku była położona ok. 200m wyżej (Balsam, 1983) niż obecnie. Świadczy to, że przeciętna zasadowość wody oceanicznej była w vistulianie faktycznie wyższa niż obecnie. Broecker i Peng (1993) przypisują wzrost pCO2, pozostały do wyjaśnienia po uwzględnieniu poprzednio omówionych czynników, właśnie zmniejszeniu zasadowości. Przyczyny zmniejszenia zasadowości nie są dokładnie poznane. Ciągłe utrzymywanie obniżonej zasadowości i podwyższonej lizokliny w oceanie wymagałoby zmniejszenia dostawy węglanów z lądu lub zwiększenia tempa wytrącania węglanów w wodzie powierzchniowej. Niestety, do tej pory nie znaleziono sposobu oceny zmian tempa erozji chemicznej węglanów kontynentalnych pomiędzy glacjałem a holocenem. Wydaje się, że obniżenie zasadowości mogło również być spowodowane zwiększoną akumulacją węglanów

w rafach koralowych po transgresji oceanu (Opdyke, Walker, 1992). Z drugiej strony, Marino *et al.* (1992) wskazali, że zwiększenie tempa wytrącania węglanów może być efektem wzrostu stosunku (CaCO₃/C_{org}) w substancji produkowanej przez organizmy żywe. Mogłoby to być spowodowane zasadniczą zmianą składu planktonu oceanicznego (zmniejszeniem liczebności okrzemek na korzyść organizmów produkujących skorupki węglanowe) w okresie deglacjacji. Trzeba dodać, że zmniejszanie zasadowości musiało odbywać się powoli. Jedyny proces zmniejszający zasadowość wody, wytrącanie węglanów, był bowiem zawsze ograniczony produktywnością biosfery oceanicznej.

Rys. 18. Zmiany $\delta^{18}O$ i $\delta^{13}C$ otwornic planktonicznych i bentosowych w rdzeniu osadów oceanicznych V22-108 (43°S, 3°W) z ostatnich ok. 150 tys. lat (Charles, Fairbanks, 1990)

Fig. 18. The $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ records of planktonic and benthic foraminifera in the core V22-108 (43°S, 3°W) for the last 150,000 years (Charles, Fairbanks, 1990).



3.5. Zmiany pionowej cyrkulacji wody w oceanie jako przyczyna globalnych szybkich zmian klimatu

Przedstawione w poprzednich paragrafach dane wskazują, że głównego źródła globalnych zmian klimatycznych w czwartorzędzie należy szukać na półkuli północnej. Przyczyny naturalnych globalnych zmian klimatu są z pewnością złożone. Wśród możliwych przyczyn wymienia się zmiany nasłonecznienia półkuli północnej związane ze zmianami w obiegu Ziemi dookoła Słońca, zmiany koncentracji składników atmosfery powodujących efekt cieplarniany i zmiany cyrkulacji wód w oceanie światowym.

Długookresowe zmiany rozmiarów lądolodów są niewątpliwie związane ze zmianami nasłonecznienia (rozdz. 3.1). Obliczenia modelowe uwzględniające zmiany albedo Ziemi (współczynnika odbicia promieniowania słonecznego) oraz efekty związane z izostatycznym uginaniem skorupy ziemskiej pod ciężarem lądolodu, dają zmiany objętości lądolodów półkuli północnej mniej więcej zgodne z obserwowanymi (Hyde, Peltier, 1985). Fakt, że zlodowacenia miały miejsce jednocześnie na obu półkulach, jest jednak trudny do wytłumaczenia. Trzeba pamiętać, że zmiany nasłonecznienia półkuli południowej były przeciwne do zmian na półkuli północnej. Wprawdzie wzrost poziomu oceanu towarzyszący wytapianiu lądolodów arktycznych mógł powodować topnienie lodów szelfowych wokół Antarktydy i poprzez zmniejszenie albedo ocieplenie również na półkuli południowej (Denton *et al*, 1986, 1989), jednak spodziewane znaczne opóźnienie tego ocieplenia w stosunku do zmian na półkuli północnej jest zupełnie niezgodne z obserwacjami (rozdz. 3.2 i 3.3). Ponadto, gwałtowny charakter zmian klimatu zupełnie nie przystaje do powolnych zmian nasłonecznienia (rys. 16).

Synchroniczne zmiany klimatu na całym globie mogłyby być spowodowane efektem cieplarnianym. Wiadomo dziś, że koncentracja CO₂ była w vistulianie o 30%, a CH₄ o 50% niższa niż podczas interglacjałów (rozdz. 3.2 i 3.3.2). Jednak związane z tym zmiany temperatury (1÷2°C - Broccoli, Manabe, 1987; Raynaud *et al.*, 1988) są zdecydowanie mniejsze od obserwowanych. Ponadto, zmiany koncentracji CO₂ były w okresie deglacjacji znacznie wolniejsze od zmian temperatury. Współcześnie największy udział w naturalnym efekcie cieplarnianym ma para wodna (jej obecność w atmosferze podgrzewa powierzchnię Ziemi o ok. 20°C; Roedel, 1992). Wiele danych (podatność magnetyczna lessów, koncentracja metanu w atmosferze, koncentracja pyłów w lodach Grenlandii i Antarktydy) wskazuje, że klimat w okresach zlodowaceń był bardziej suchy niż obecnie. Niestety, jak dotąd niemożliwa jest ilościowa rekonstrukcja przeciętnej koncentracji pary wodnej w atmosferze w przeszłości i nie są mi znane próby oszacowania cieplarnianego efektu wzrostu koncentracji pary wodnej w okresie deglacjacji. Wzrostem przeciętnej koncentracji pary wodnej dałoby się również wyjaśnić zagadkę znacznie większego ocieplenia powietrza w wysokich partiach Andów i Kordylierów niż wody na pobliskiej powierzchni oceanu (rozdz. 3.3).

Najpoważniejszym mechanizmem mogącym powodować szybkie zmiany klimatu są zmiany cyrkulacji wód w oceanie światowym. Z obecną cyrkulacją (rys. 8; rozdz. 1.6) związany jest transport znacznych ilości ciepła ze strefy równikowej do obszarów subpolarnych północnego Atlantyku (1.5÷2 10²² J/yr; Broecker 1990; Rahmstorf, 1994). Cyrkulacja jest wymuszana tworzeniem tzw. głębokiej wody północnego Atlantyku (NADW=North Atlantic Deep Water) przez masy wód powierzchniowych zasilane bardzo zasoloną wodą z niskich szerokości geograficznych i zagęszczone na skutek odparowania i ochłodzenia (w dalszej części tej pracy cyrkulacja związana z tworzeniem NADW będzie skrótowo nazywana cyrkulacją NADW). Za pomocą złożonego modelu Manabe i Stouffer (1988) pokazali, że możliwe są dwa stabilne reżimy krążenia wód oceanicznych. W jednym ze stanów cyrkulacja NADW jest taka jak obecnie, a drugi stan charakteryzuje się całkowitym zahamowaniem tworzenia NADW. Zasolenie i gęstość wód na powierzchni północnego Atlantyku są wówczas zmniejszone przez dopływ słodkiej wody z kontynentów, który nie jest niwelowany zasilaniem wodą oceaniczną z niskich szerokości geograficznych. Przeciwdziała to przejściu oceanu w stan normalnej cyrkulacji. Różnica temperatury powierzchni północnego Atlantyku w obu stanach sięga 7°C (Manabe, Stouffer, 1988), a temperatura po przejściu z jednego stanu w drugi ustala się stosunkowo szybko. W związku w tym Broecker i Denton (1989) wysunęli hipotezę, że gwałtowne zmiany klimatu były spowodowane "włączaniem" i "wyłączaniem" cyrkulacji NADW. NADW jest również źródłem ciepłej, silnie zasolonej wody, płynącej na dużych głębokościach w stronę pasa wokółantarktycznego. Jednak opinie na temat możliwego wpływu NADW na klimat na półkuli południowej są przeciwstawne (np. Imbrie *et al.*, 1992; Crowley, 1992). Broecker (1994) przypuszcza, że cyrkulacja NADW mogła oddziaływać na głobalny klimat poprzez zmiany zawartości pary wodnej w atmosferze.

Dla podtrzymywania stanu istnienia lub braku cyrkulacji NADW kluczowe znaczenie ma zasolenie wód powierzchniowych w północnym Atlantyku. W najprostszej interpretacji można się spodziewać, że powstawanie NADW zostanie zahamowane dopływem znacznych ilości wody słodkiej w rejon północnego Atlantyku. Według Broeckera *et al.* (1990a) oraz Birchfielda i Broeckera (1990) cykliczne przejścia między obydwoma stanami spowodowane są oddziaływaniem lądolodów. W stanie braku cyrkulacji gromadzenie słodkiej wody w przyrastającym lądolodzie prowadzi do stopniowego wzrostu zasolenia i w efekcie do zainicjowania cyrkulacji. Cyrkulacja raz zainicjowana jest podtrzymywana dzięki napływowi silnie zasolonych wód z niższych szerokości geograficznych. Jednak wytapianie lądolodów w okresie cyrkulacji zmniejsza stopniowo zasolenie powierzchni, co po pewnym czasie doprowadza do zahamowania cyrkulacji itd.

Zaawansowane modele cyrkulacji oceanicznej i atmosferycznej (modele GCM) potwierdzają, że dostawa słodkiej wody na powierzchnię północnego Atlantyku powoduje zaburzenia w tworzeniu NADW, jednak szczegółowe przewidywania różnych modeli zasadniczo różnia się między sobą. Bardzo silną, nieliniową zależność szybkości tworzenia NADW od bilansu parowania i opadów na powierzchni północnego Atlantyku pokazują obliczenia modelowe Zauckera i współpracowników (1994). Według Weavera i Hughesa (1994) ocean charakteryzują trzy stabilne stany o różnych tempie cyrkulacji NADW, a utrzymywanie jednego z nich również zależy od zmienności natężenia opadów atmosferycznych. Obliczenia Rahmstorfa (1994) wskazują natomiast, że w wyniku doprowadzenia wody słodkiej, po okresie krótkotrwałego osłabienia cyrkulacji NADW, ocean może przejść w stan, w którym pierwotne tempo cyrkulacji zostaje przywrócone, jednak przesunięcie miejsca powstawania NADW w rejon o wyższej temperaturze powoduje zmniejszenie transportu ciepła przez cyrkulującą wodę i w efekcie ochłodzenie. Bond i współpracownicy (1993) zwrócili uwagę, że szczególnie silne ocieplenia w vistulianie następowały po zdarzeniach Heinricha (rozdz. 3.2.1). Stosując uproszczony model przymarzania i płynięcia lądolodu (rozdz. 3.2.1), połączony z modelem obiegu wody i ciepła w oceanie i atmosferze, Paillard i Labevrie (1994) pokazali, że zdarzenia Heinricha faktycznie mogą powodować zahamowanie cvrkulacji NADW. Natomiast po zatrzymaniu procesu płynięcia lądolodu i odrywania gór lodowych dostawa wody słodkiej do północnego Atlantyku nagle ustaje, co prowadzi do szybkiego odbudowania cyrkulacji i niemal natychmiastowego ocieplenia. Jedyne w miarę precyzyjnie datowane ostatnie zdarzenie Heinricha (H1~14,300 ¹⁴C BP) wyprzedziło jednak generalne ocieplenie o ponad 1000 lat. Możliwość opóźnienia zmian klimatu w stosunku do zdarzeń Heinricha dopuszcza inny model GCM, w którym cvrkulacja NADW jest kontrolowana zmianami równowagi między opadem a parowaniem na powierzchni oceanu i który przewiduje możliwość powolnego odbudowywania cyrkulacji przez okres nawet kilkuset lat (Manabe, Stouffer, 1993).

Bardzo interesujące jest porównanie najnowszych symulacji Manabe i Stouffera (1995) oraz Rahmstorfa (1995). Obie symulacje wskazuja, że zwiekszenie dopływu słodkiej wody na powierzchnie północnego Atlantyku może spowodować spadek strumienia NADW z ok. 20Sv (1Sv=10⁶m³/s) do ok. 5Sv. W eksperymentach Manabe i Stouffera (1995), w których symulowano krótkorwały dopływ 1Sv wody słodkiej (przez 10 lat), po krótkim okresie drastycznego zmniejszenia strumienia NADW następowało stopniowe jego odbudowywanie przez ok. 300 lat. Natomiast Rahmstorf (1995) stwierdził, że nieznaczne, lecz długotrwałe zwiększenie dopływu wody słodkiej (o ok. 0.1Sv przez kilkaset lat) może spowodować trwałe zahamowanie cyrkulacji NADW, którą można przywrócić dopiero zmniejszając strumień słodkiej wody do ok. 0.1Sv poniżej wartości obecnej. Wydaje się wiec, że o skali zmian cyrkulacji NADW decyduje nie tylko wielkość zaburzenia, ale i czas jego trwania. Rahmstorf (1995) badał stabilność cyrkulacji NADW symulując zwiększanie strumienia wody słodkiej w tempie 0.05Sv/1000lat i stwierdził, że zwiększaniu dopływu do ok. 0.06Sv towarzyszy "odwracalne" zmniejszanie strumienia NADW. Trwałe zahamowanie cyrkulacji następuje, gdy dopływ wzrośnie o ponad 0.06Sv. Krytyczną wartością strumienia NADW, poniżej której nie istnieje stabilny stan cyrkulacji jest 12Sv.

Przedstawiony przegląd najnowszych prac wskazuje, że zainteresowanie zmianami cyrkulacji NADW jako źródłem globalnych zmian klimatu wzrasta, choć jak dotychczas brak jest jednoznacznego, powszechnie akceptowanego modelu pozwalającego wyjaśnić i przewidywać zmiany tej cyrkulacji. Niewatpliwie jednak w wypracowanju oczekiwanego modelu mogą być pomocne rekonstrukcje zmian tempa cyrkulacji NADW w powiazaniu ze zmianami klimatu w przeszłości

3.5.1. Rekonstrukcje zmian tempa wentylacji glebokiego oceanu w przeszłości

Odtworzenie szybkości tworzenia NADW i tempa wentylacji głębokiego oceanu jest możliwe dzięki pomiarom stosunków koncentracji Cd/Ca (i Ba/Ca) oraz izotopów wegla ¹³C/¹²C w skorupkach otwornic bentosowych. Dane pochodzące z wybranych rdzeni osadów oceanicznych pokazuje rysunek 19. Koncentracja kadmu w wodzie oceanicznej jest regulowana produktywnością biosfery oceanicznej. Kadm jest wiązany przez organizmy żyjące w poblizu powierzchni oceanu i uwalniany na dużych głebokościach w wyniku rozkładu



RC11-83, 4718m

E.

M

5



TR163-31, 3210m

0.2 -m Ninnal

15

0.3

15 - CHN82-20, 3020m

10 15

0.5

3 0.2

0.0 -I RAMA44PC, 3000m77

15 10 5

GGC1, 4450m

15 Age [kyr C14 BP

Age (kyr C14 BP)

10

1. C [44] -0.5

-10

Fig. 19. Selected isotopic ($\delta^{13}C$ of benthic foraminifera), chemical (cadmium to calcium ratio in foraminifera shells) and sedimentological (grain size of sediments) data to reconstruct the changes of deep ocean ventilation rate in the Late Glacial and Holocene. The depths of ocean in drilling sites are given on the plots. Sources of data: GGC1 (Boyle, Keigwin, 1987); RAMA44PC (Keigwin, 1987), CHN82-20 (Keigwin, Lehman, 1994), BOFS10K (McCave et al., 1995); V23-81 (Jansen, Veum, 1990); RC11-83 (Charles, Fairbanks, 1992); TR163-31 (Boyle, 1988). Diff. grain size = difference between grain size in the analysed profile and in reference profile BOFS6K (McCave et al., 1995)
obumarłej substancji organicznej. Tak więc w przypadku braku cyrkulacji pionowej woda na dużych głębokościach jest wzbogacona w kadm. Wentylacja (taka jak w przypadku cyrkulacji NADW) prowadzi natomiast do zmniejszenia koncentracji kadmu w głębokim oceanie. Dzięki znacznemu podobieństwu chemicznemu kadmu i wapnia oraz jednorodności rozkładu wapnia w oceanie stosunek koncentracji Cd/Ca w skorupkach otwornic jest dobrą miarą koncentracji kadmu w wodzie. W ten sam sposób sa interpretowane zmiany stosunku koncentracji Ba/Ca w otwornicach. Stosunek koncentracji izotopów 13C/12C również zależy od tempa wentylacji. Przy braku wentylacji uwalnianie wegla z rozkładu substancji organicznej prowadzi do zmniejszenia δ^{13} C w wodzie głębokiej. Liczne dane chemiczne i izotopowe (Boyłe, Keigwin, 1987; Curry, Lohmann, 1982; Duplessy et al., 1988; Boyle, 1988; Lea, Boyle, 1990; Keigwin et al., 1991; Keigwin, Lehman, 1994) dowodzą, że tempo powstawania NADW w maksimum glacjalnym (LGM=Last Glacial Maximum) i w młodszym dryasie (YD=Younger Dryas) było mniejsze niż obecnie. Szczególnie wyraźne osłabienie cyrkulacji zostało udokumentowane w rdzeniu GGC1, wywierconym z głębokości 4450m ok. 600km na wschód od Bermudów (Boyle, Keigwin, 1987). Dane izotopowe z rdzeni V23-81 na zachód od Irlandii (Jansen, Veum, 1990) i RC11-83 z południowego Atlantyku (Charles, Fairbanks, 1992) sugeruja natomiast, że w młodszym dryasie cyrkulacja nie była osłabiona. Trzeba wspomnieć, że $\delta^{13}C$ w otwornicach bentosowych wykazuje silną zmienność niezależną od cyrkulacji i produktywności biologicznej, co utrudnia rekonstrukcje faktycznych zmian δ^{13} C w wodzie (Keigwin et al., 1991).

NADW jest złożona z dwóch mas wody - głębszej (LNADW=Lower NADW), powstającej na obszarze Morza Norweskiego i Grenlandzkiego, oraz płytszej, tworzącej się na Morzu Labradorskim. Lehman i Keigwin (1992) zwrócili uwagę, że być może w młodszym dryasie i w maksimum glacjalnym zatrzymane zostało jedynie tworzenie LNADW, podczas gdy płytsza cyrkulacja była podtrzymywana, choć podczas YD na nieco innej głębokości niż w czasie LGM. Taka interpretacja jest zgodna z wynikami pracy Labeyriego i współpracowników (1992), którzy badając δ^{18} O i skład gatunkowy otwornic planktonicznych i bentosowych z północnego Atlantyku zrekonstruowali rozkłady temperatury i zasolenia, a przez to i gęstości wód oceanicznych. Autorzy ci wywnioskowali, że cyrkulacja podczas YD miała charakter pośredni między panującą w czasie LGM a obecną, w tym czasie istniały bowiem warunki do opadania wody powierzchniowej Morza Norweskiego na pośrednie głębokości, natomiast głębsze rejony oceanu były słabo wentylowane. Podobny wniosek wynika z pracy McCave'a i współpracowników (1995), którzy zrekonstruowali zmiany siły transportowej głębokowodnych prądów oceanicznych na podstawie zmian rozmiarów ziaren w osadach.

W poznaniu współczesnej cyrkulacji wód w głębokim oceanie zasadniczą rolę odegrały badania rozkładu koncentracji izotopu ¹⁴C w wodzie (rozdz. 1.6) Odtworzenie rozkładu koncentracji radiowęgla w oceanie w przeszłości jest możliwe dzięki datowaniom metodą ¹⁴C równowiekowych otwornic planktonicznych i bentosowych znajdowanych w osadach. Wiek

osadu jest równy wiekowi otwornic planktonicznych, a różnica wieków radiowęglowych otwornic bentosowych i planktonicznych jest miarą wentylacji wody głębokiej. Koncentracja otwornic w osadach jest mała i takie datowania stały się możliwe dopiero po rozwinięciu techniki akceleratorowej (rozdz. 4.3.3). Ze względu na powszechnie występujące wymieszanie stropowej (górnej) warstwy osadu przez organizmy żywe (tzw. bioturbacje) do wiarygodnych analiz nadają się jedynie osady o odpowiednio dużym tempie sedymentacji (10cm/1000lat). Z tego powodu liczba przebadanych do tej pory rdzeni jest niewielka. Niemal wszystkie uzyskane dotychczas dane przedstawiono na rysunku 20. Pionierskie datowania Andree i współpracowników (1986a) otwornic z rdzeni V35-5 i V35-6 na Morzu Południowochińskim wskazały, że tempo wentylacji głebokiego oceanu było w początkach holocenu nieco większe niż dzisiaj, jednak zmiany tempa wentylacji w całym holocenie nie były zbyt wielkie. Dla glacjału rozrzut wyników z pojedynczych rdzeni i pomiędzy rdzeniami jest duży i z pewnością uniemożliwia odtworzenie trendu zmian wentylacji w tym okresie. Rdzeń, dla którego wyniki są najbardziej spójne (TR163-31, Shackleton et al., 1988), jest niestety położony w strefie silnego wynoszenia wody głębokiej na powierzchnię (rozdz. 1.5 i 1.6). Można więc sądzić, że zmiany różnicy wieku obu typów otwornic w tym rdzeniu odzwierciedlaja przede wszystkim lokalne wahania tempa wynoszenia i wahania wieku wody powierzchniowej, a nie zmiany tempa wentylacji i wieku wody głębokiej. Dla innych rdzeni przeciętne różnice wieku obu typów otwornic w glacjale i w okresie przedindustrialnym porównano w tabeli 4.

> Tabela 4 Zestawienie wieków ¹⁴C par otwornic planktonicznych i bentosowych

Ocean	Rdzeń ¹	Ilość par	Różnica wieków ¹⁴ C otwornic: bentosowych - planktonicznych		Ref:
			Średnia w glacjale	Obecnie	
Atlantyk	V28-122	3	535±195	300	1
Atlantyk	V28-122	3	195±140	300	2
Atlantyk	V28-122	6	310±115	300	1,2
Atlantyk	K110-50	5	705±150	400	2
Atlantyk	K110-66	4	600±105	350	2
Atlantyk	K110-82	5	780±220	350	2
Pacyfik	S50-37	4	1670±105	1600	2
Pacyfik	TT154-10	4	2070±270	1520	1
Pacyfik	V35-5	4	2100±200	1600	1

Referencje: 1 - Broecker et al. (1988); 2 - Broecker et al. (1990b); 3 - Shackleton et al. (1988). ¹ - położenie rdzeni przedstawiono na rysunku 20.

72

Nie wszystkie rdzenie są jednakowo reprezentatywne dla tempa wentylacji całego oceanu. Rdzeń V28-122 położony jest na progu izolowanego basenu na głębokości jedynie 1800m i nie wydaje się być reprezentatywny dla wód głębokich (Broecker, 1990b). Pozostałe dane dla Atlantyku wskazują, że różnica wieku wody głębokiej i powierzchniowej była w glacjale niemal dwukrotnie większa niż obecnie. Spośród danych Pacyficznych najmniejszym zaufaniem cieszą się datowania rdzenia V35-6, gdzie stwierdzono niewyjaśnione duże rozbiezności wyników datowań dwóch gatunków otwornic planktonicznych (Broecker et al., 1988). Według Broeckera (1990b) mała szybkość sedymentacji w rdzeniu TT154-10 sprawia, że wyniki mogły być zafałszowane wskutek bioturbacji. Broecker (1990) przyjał za reprezentatywne jedynie datowania rdzenia S50-37, sugerujące, że wody głębokiego Pacyfiku nie były w glacjale istotnie słabiej wentylowane niż obecnie. Ponieważ jednak trudno sobie wyobrazić, w jaki sposób bioturbacja mogłaby separować otwornice różnych gatunków, odrzucenie przez Broeckera (1990b) rdzenia TT154-10 z końcowych konkluzji wydaje się być niezbyt uzasadnione. Z drugiej strony, ze względu na położenie na stosunkowo izolowanym morzu, na głębokości jedynie 2100m, dane z rdzenia S50-37 wydaja sie być mało reprezentatywne dla głębokiej wody całego Pacyfiku. Kwestia, czy przeciętna wentylacja głębokiego Pacyfiku była w glacjale istotnie słabsza, czy podobna do obecnej, wydaje się nierozstrzygnięta.

Jedyny wynik datowania pary próbek otwornic bentosowych i planktonicznych z młodszego dryasu opublikował jak dotąd Keigwin i współpracownicy (1991) dla rdzenia GPC5 położonego ok. 600km na wschód od Bermudów. Różnica wieków otwornic obu typów, 650±360 lat, nie pozwala rozstrzygnąć, czy w młodszym dryasie wentylacja głębokiego Altantyku była słabsza niż obecnie, czy nie.

Interpretacja zmian cyrkulacji NADW jako mechanizmu powodującego globalne zmiany klimatu w przeszłości jest niewątpliwie zachęcająca. Obraz cyrkulacji wody w głębokim oceanie jest jednak bardzo skomplikowany i szczegółowe jego odtworzenie wymagałoby zebrania danych chemicznych czy izotopowych z bardzo wielu rdzeni pokrywających gęstą siecią cały obszar dna oceanu światowego. Odtworzenie tego obrazu w ciągu kilku najblliższych lat wydaje być się niemożliwe choćby ze względu na wielką liczbę potrzebnych rdzeni i wymaganych analiz. Ponadto, uzyskanie spójnego obrazu cyrkulacji wymagałoby precyzyjnego opracowania chronologii każdego z rdzeni, co nie jest łatwe, gdy podstawą chronologii są pojedyncze datowania radiowęglowe, w dodatku organizmów czerpiących węgiel z oceanu. Co gorsza, w wielu rejonach oceanu niewielka szybkość sedymentacji w połączeniu z zaburzeniem osadów w wyniku bioturbacji w ogóle uniemożliwia wykonanie analiz z zadowalającą rozdzielczością czasową.



Rys. 20. Zestawienie danych o wieku radiowęglowym wód głębokiego oceanu. Wykresy przedstawiają różnice wieku ¹⁴C otwornic bentosowych i planktonicznych. Na wykresach podano głębokość oceanu w miejscach poboru rdzeni, a miejsca poboru rdzeni wskazano na mapce. Żródła danych są następujące: V28-122 (Broecker *et al.*, 1988); K110-50, 66, 82 (Broecker *et al.*, 1990b); S50-37 (Broecker *et al.*, 1990b); V35-5, 6 (Andree *et al.*, 1986); TR163-31 (Shackleton *et al.*, 1988); TT154-10 (Broecker *et al.*, 1988). Poziome linie kropkowe reprezentują odpowiednie różnice wieku w okresie przedindustrialnym

Fig. 20. Reconstructions of radiocarbon age of deep oceans in the past. The plots show differences between ¹⁴C age of benthic and planktonic foraminifera. The depths of ocean in drilling sites are given. Sources of data: V28-122 (Broecker *et al.*, 1988); K110-50, 66, 82 (Broecker *et al.*, 1990b); S50-37 (Broecker *et al.*, 1990b); V35-5, 6 (Andree *et al.*, 1986); TR163-31 (Shackleton *et al.*, 1988); TT154-10 (Broecker *et al.*, 1988). Horizontal dotted lines represent corresponding age differences in preindustrial ocean

Znacznie prostszą możliwość wnioskowania o zmianach pionowej cyrkulacji w oceanie daje rekonstrukcja zmian koncentracji radiowęgla w atmosferze. Jak zostanie szczegółowo pokazane w rozdziale 6, koncentracja ta zależy między innymi od średniego tempa wentylacji głębokiego oceanu, bez względu na stopień skomplikowania cyrkulacji w oceanie. Niedawno W.S. Broecker (1994) stwierdził, że przebieg zmian atmosferycznej koncentracji radiowęgla w młodszym dryasie (Edwards *et al.*, 1993) zdaje się przeczyć jego własnej hipotezie o zmniejszeniu cyrkulacji oceanicznej w tym okresie. Jednak przedstawione w następnych rozdziałach nowe dane o zmianach atmosferycznej koncentracji radiowęgla zdecydowanie potwierdzają zmniejszenie tempa wentylacji głębokiego oceanu w chłodnym okresie młodszego dryasu.

4. KALIBRACJA RADIOWĘGLOWEJ SKALI CZASU I ZMIANY ATMOSFERYCZNEJ KONCENTRACJI RADIOWĘGLA NA PRZEŁOMIE GLACJAŁU I HOLOCENU

Podstawowym założeniem datowania metodą radiowęglową jest, że stosunek koncentracji izotopów 14C/12C w żyjącym organizmie jest stały, a po obumarciu organizmu maleje zgodnie z prawem rozpadu promieniotwórczego. Określenie czasu, jaki upłynął od momentu obumarcia organizmu, wymaga porównania stosunków koncentracji izotopów 14C/12C w próbce badanej i w organizmie w momencie jego obumarcia, znormalizowanych ze względu na frakcjonowanie izotopowe (rozdz. 1.2). Jako wzorca stosunku 14C/12C w momencie obumarcia organizmu używa się próbki tzw. standardu współczesnej biosfery. Wynik datowania podawany jest w standardowej formie tzw. konwencjonalnego wieku radiowęglowego (Stuiver, Polach, 1977):

$$C_{C14} = -8033 \cdot \ln \frac{\left({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}\right)_{sample,norm}}{\left({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}\right)_{NBS,norm}} [{}^{14}\text{C BP}], \qquad (4.1)$$

gdzie czynnik 8033 wynika z przyjęcia za okres połowicznego rozpadu radiowęgla tzw. wartości Libby'ego (5568 lat). Wiek radiowęglowy odnosi się do roku 1950AD (BP = before present). Ponieważ standard ¹⁴C współczesnej biosfery został wytworzony z organizmu asymilującego węgiel z atmosfery, najbardziej zbliżony do rzeczywistego jest wiek radiowęglowy szczątków organizmów lądowych, które za życia czerpały węgiel z atmosferycznego CO₂. Jednak nawet dla takich próbek wiek radiowęglowy różni się istotnie od wieku rzeczywistego (zwanego dalej wiekiem kalendarzowym). Po pierwsze, wartość Libby'ego różni się od rzeczywistego okresu połowicznego zaniku radiowęgla (ok. 5730 lat - Stuiver, Polach, 1977). Po drugie, koncentracja radiowęgla w atmosferycznym CO₂ ulegała w przeszłości zmianom i w momencie obumarcia organizmu mogła być inna niż w standardzie współczesnej biosfery. Związek między wiekiem radiowęglowym (T_{C14}) a kalendarzowym (T) jest następujący:

$$\frac{T}{8267} - \frac{T_{C14}}{8033} = \ln \frac{\left(\frac{{}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}}\right)_{atm,norm}}{\left(\frac{{}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}}\right)_{NBS,norm}} = \ln \left(1 + \frac{\Delta^{14}\text{C}(T)}{1000}\right).$$
(4.2)

gdzie $\Delta^{14}C(T)$ oznacza względną różnicę atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w chwili T i koncentracji radiowęgla w standardzie, wyrażoną w promilach (wzór 1.6). Znajomość związku między wiekiem radiowęglowym a kalendarzowym jest więc równoważna znajomości koncentracji ¹⁴C w atmosferze w dowolnej chwili czasu.

Określenie zależności między wiekiem radiowęglowym a kalendarzowym jest przedmiotem tzw. kalibracji radiowęglowej skali czasu. Znajomość zależności T_{C14} =f(T) (krzywej kalibracyjnej) pozwala na kalibrowanie wieku radiowęglowego dowolnej próbki. Otrzymany w efekcie tzw. wiek kalibrowany (oznaczany symbolem T_{cal}) jest najlepszym przybliżeniem kalendarzowego wieku próbki. Krzywą kalibracyjną można odtworzyć datując metodą ¹⁴C próbki o znanym wieku kalendarzowym.

4.1. Źródła skal kalendarzowych dla kalibracji radiowęglowej skali czasu

W kalibracji radiowęglowej skali czasu wykorzystywane są: drewno datowane metodą dendrochronologiczną, korale datowane metodą uranowo-torową oraz szczątki roślin lądowych znajdowane w osadach jeziornych datowanych metodą warwową.

Najdokładniejsze dane kalibracyjne uzyskano przy wykorzystaniu drewna. Pnie drzew w umiarkowanej strefie klimatycznej przyrastają w formie rocznych pierścieni (słoi) i koncentracja radiowegla w danym słoju bardzo dobrze odzwierciedla koncentrację tego izotopu w atmosferze w roku utworzenia tego słoja. Charakterystyczna, zależna od wahań klimatu zmienność grubości kolejnych słoj w pniu każdego drzewa pozwala na datowanie słoj metodą dendrochronologiczną z dokładnością do jednego roku. Podstawy metody dendrochronologii w piśmiennictwie polskim bliżej przedstawili między innymi Goslar (1990) i Krapiec (1992, 1995). Kalibracja radiowęglowej skali czasu wykorzystuje dobrze zachowane pnie dębów i sosen, zdeponowanych w bagnach i korytach rzek Europy Zachodniej i Środkowej, znajdowane na powierzchni ziemi w Kordylierach pnie obumarłych sosen, które nie uległy rozkładowi w suchym klimacie wysokogórskim, oraz pnie drzew długowiecznych gatunków żyjących na zachodnim wybrzeżu Ameryki Północnej. Trzeba podkreślić, że bezwzględne wydatowanie dendrochronologiczne każdego pnia drzewa obumarłego w przeszłości wymaga posiadania skali dendrochronologicznej otrzymanej w wyniku przeanalizowania bardzo wielu pni drzew, których okresy wzrostu pokrywają w sposób ciągły przedział czasu aż do współczesności

Najlepiej opracowany fragment krzywej kalibracyjnej obejmuje okres od 2490 BC (BC = before Christ) do 1940 AD (Stuiver, Pearson, 1986; Pearson, Stuiver, 1986). Doskonała zgodność wyników datowań słoi drzew z zachodniego wybrzeża USA, z Irlandii i z RFN pozwoliła na skonstruowanie krzywej kalibracyjnej oficjalnie zaakceptowanej przez XII Międzynarodową Konferencję Radiowęglową w Trondheim (Mook, 1986). Krzywą kalibracyjną można stosować w datowaniu próbek z dowolnego miejsca na półkuli północnej.

Nieco mniejsza atmosferyczna koncentracja radiowęgla na półkuli południowej sprawia, że przed przeprowadzeniem kalibracji wiek konwencjonalny próbek z tej półkuli trzeba pomniejszyć o 30 lat (Vogel *et al.*, 1986). Większość pomiarów kalibracyjnych dla okresów wcześniejszych od 2490 BC wykorzystuje drewno europejskie (Stuiver, Pearson, 1993; Stuiver, Becker, 1993; Pearson *et al.*, 1993). Najstarsza bezwzględnie wydatowana chronologia dębów z dolin rzecznych RFN sięga do roku 7938 BC (Becker, 1993). Użycie w konstrukcji chronologii bardzo wielu pni sprawia, że poprawność chronologii dębu nie pozostawia najmniejszej wątpliwości.

Znaczącego wydłużenia europejskiej chronologii dębu nie należy się w przyszłości spodziewać. Z racji bowiem swoich wymagań klimatycznych w glacjale dęby nie występowały na obszarze Europy Zachodniej i Środkowej, a ich pojawienie datuje się na ok. tysiąc lat po początku holocenu (np. Ralska-Jasiewiczowa, 1983). Zbudowanie starszej skali dendrochronologicznej jest potencjalnie możliwe dla sosen, powszechnie rosnących w Europie Zachodniej i Środkowej w całym okresie deglacjacji i holocenu. Niemiecka chronologia sosny z przełomu glacjału i holocenu obejmuje 1768 lat (Becker, 1993). Chronologia sosny nie sięga współczesności, a więc nie jest datowana bezwzględnie. Porównanie sekwencji grubości słoi w chronologiach dębu i sosny doprowadziło do wydatowania chronologii sosnowej na okres 9494 BC - 7727 BC (Becker, 1993). Jeżeli datowanie to jest poprawne, chronologie dębu i sosny nakładają się na odcinku 212 lat. Stosunkowo krótki przedział nałożenia chronologii oraz fakt, że wykorzystują one drzewa różnych gatunków, o nieco innych reakcjach przyrostów rocznych na zmiany warunków klimatycznych, sprawiają że dendrochronologiczne datowanie sosen uznano za tymczasowe (Kromer, Becker, 1993).

Prace nad skonstruowaniem chronologii sosen dla wcześniejszych okresów są w toku. Kaiser (1994) opracował cztery krótkie skale dendrochronologiczne dla znalezionych w Dattnau (Szwajcaria) sosen z okresów böllingu i allerödu (pomiędzy 13 tys. a 11 tys. ¹⁴C BP). Długości skal wynoszą 286, 669, 375 i 318 lat. Jak dotąd dendrochronologiczne skorelowanie skal nie było możliwe, choć chronologie prawdopodobnie częściowo się nakładają, obejmując łącznie przedział ok. 1500 lat. Nie opracowano dotychczas żadnej skali dendrochronologicznej dla okresu młodszego dryasu. Przyczyną jest brak dobrze zachowanych pni z tego okresu, spowodowany najprawdopodobniej suchym klimatem i słabą siłą transportową rzek mogących powalić i zdeponować pnie w środowisku sprzyjającym ich zachowaniu (B. Becker, inf. ustna).

Dane kalibracyjne dla wcześniejszych okresów zostały uzyskane dzięki datowaniom korali żyjących w powierzchniowej warstwie oceanu. Jak pokazał Bard (1988), zależność między wiekiem radiowęglowym szczątków organizmów żyjących w powierzchniowej warstwie oceanu na niskich szerokościach geograficznych a wiekiem szczątków organizmów pobierających węgiel z atmosfery jest dobrze określona. Kalendarzowy wiek próbek korali był wyznaczany metodą uranowo-torową, która dzięki zastosowaniu spektrometrii masowej (Bard et al., 1990a) umożliwiła datowanie z dokładnością lepszą niż 100 lat. O wiarygodności tej metody kalibracji świadczy bardzo dobra zgodność danych kalibracyjnych uzyskanych dla

korali młodszych niż 9200 lat z krzywymi kalibracyjnymi odtworzonych datowaniami słojów drzew (Bard *et al.*, 1992). W piśmiennictwie polskim problemy związane z wykorzystaniem korali w kalibracji radiowęglowej skali czasu nieco szerzej przedstawił Goslar (1994).

Trzecim rodzajem materiału wykorzystywanym w kalibracji radioweglowej skali czasu są szczątki roślin lądowych, znajdowane w osadach jeziornych datowanych metodą warwową. Osady jezior strefy umiarkowanej przyrastają w formie warstewek (lamin), których skład odzwierciedla sezonową zmienność fizykochemicznych i biologicznych parametrów jeziora. W większości jezior delikatna laminowana struktura osadu jest niszczona przez organizmy żyjące w pobliżu dna (tzw. bioturbacje) czy stymulowane wiatrem prądy wodne. Analizując zmienność mikroskopowej struktury osadu można rozpoznać, jaki zespół lamin został osadzony w ciągu jednego roku. Taki zespół jest nazywany warwa. Efektem policzenia warw w osadzie laminowanym jest określenie kalendarzowego wieku osadu. Długie niezaburzone sekwencje osadów warwowanych zostały odkryte jedynie w kilku jeziorach na świecie. Niestety, w żadnym z dotychczas przebadanych jezior nie znaleziono pełnej, niezaburzonej sekwencji warw, obejmującej cały przedział od późnego glacjału do współczesności. Problematykę rozpoznawania warw, konstruowania i wiarygodności chronologii warwowych oraz omówienie najdłuższych sekwencji laminowanych osadów jeziornych można znaleźć w publikacji Goslara (1995a). Zasadnicza różnica między skalami dendrochronologicznymi a warwowymi polega na tym, że w budowie tych pierwszych wykorzystuje się możliwość dokładnej korelacji krótkich sekwencji grubości słoi dla pojedynczych drzew, a chronologie warwowe dla pojedynczych jezior mogą być wprawdzie bardzo długie, lecz dokładna korelacja sekwencji laminowanych z różnych jezior jest raczej wykluczona.

Ograniczona szybkość wymiany dwutlenku węgla między jeziorem i atmosferą oraz dopływ do jeziora węglanów pochodzących z rozpuszczonych wapieni sprawiają, że stosunek izotopowy ¹⁴C/¹²C w wodzie jeziornej jest mniejszy niż w atmosferze. Z tego względu wiek radiowęglowy organizmów czerpiących węgiel z wody oraz wiek radiowęglowy całej masy osadu jeziornego są zawyżone o wartość tzw. wieku pozornego (np. Olsson, 1986). Wykorzystanie osadów jeziornych do kalibracji radiowęglowej skali czasu wymaga datowania zdeponowanych w osadach makroskopowych szczątków (makroszczątków) roślin pochodzenia lądowego. Niewielka koncentracja makroszczątków dających się zidentyfikować sprawia, że ich wykorzystywanie do datowania radioweglowego osadów jeziornych stało się możliwe dopiero po wdrożeniu w pomiarach ¹⁴C techniki akceleratorowej (Andree et al., 1986b, Zbinden et al., 1989; Hajdas, 1993; Hajdas et al., 1993). W datowaniu najlepiej jest wykorzystywać te fragmenty roślin, o których wiadomo, że mogły się dostać do jeziora w krótkim czasie po ich utworzeniu. Do datowania niezbyt się nadają fragmenty drewna lub węgla drzewnego, które mogły znaleźć się w jeziorze dopiero po powaleniu lub spaleniu drzewa. Istnieje bowiem niebezpieczeństwo, że fragmenty drewna w osadzie pochodzą z wewnętrznych słoi pnia i są istotnie starsze od osadu. Znacznie mniejsze ryzyko związane jest z datowaniem szczątków krótkożyciowych fragmentów roślin (np. łuski kwiatowe, szpilki) lub

fragmentów tkanek wymieniających węgiel z otoczeniem przez cały okres życia rośliny (np. kora). Opóźnienia między utworzeniem tkanki danego szczątka a jego depozycją w osadzie nie można wprawdzie zupełnie wykluczyć, jednak w przypadku osadu laminowanego przynajmniej prawdopodobieństwo redepozycji w samym jeziorze jest znikome. Najlepszym sprawdzianem wiarygodności datowań makroszczątków jest spójność dat uzyskanych dla wielu oddzielnych próbek.

Do chwili obecnej dane do kalibracji radiowęglowej skali czasu uzyskano z osadów trzech jezior: Jeziora Holzmaar w Niemczech, Soppensee w Szwajcarii i Jeziora Gościąż w Polsce. Chronologia warwowa Jeziora Holzmaar (Zolitschka *et al.*, 1992) sięga böllingu (rozdz. 3.3). W tym okresie rozpoczęła się również depozycja warwowanego osadu jeziora Soppensee (Lotter, 1989; Lotter, 1991), jednak laminowana sekwencja tego osadu kończy się kilka tysięcy lat temu. Osad laminowany Jeziora Gościąż jest obiektem pracy autora, a jego omówienie będzie przedstawione w dalszych rozdziałach.

Szczególną pozycję w grupie chronologii laminowanych osadów jeziornych zajmuje tzw. szwedzka chronologia warwowa. Sekwencje laminowane wykorzystywane w tej chronologii powstawały w osadach jezior zastoiskowych tworzonych na przedpolu ustępującego lądolodu (de Geer, 1912). Ciągła chronologia została skonstruowana w wyniku korelacji krótkich sekwencji warwowych analizowanych przez wiele lat w bardzo dużej liczbie stanowisk w Szwecji i Finlandii (Strömberg, 1994). Trzeba jednak wspomnieć, że korelacja sekwencji warwowych pomiędzy stanowiskami, zwłaszcza dla okresów, gdy czoło lądolodu przemieszczało się tam i z powrotem (np. w młodszym dryasie), jest sprawą trudną i szwedzka chronologia warwowa była kilkakrotnie poprawiana (np. Borell, Offerberg, 1955; Strömberg, 1985).

4.2. Dotychczasowy stan kalibracji radiowęglowej skali czasu

Powszechnie dziś zaakceptowane, opublikowane w specjanym tomie czasopisma Radiocarbon (1993, vol. 35, no. 1), dane do kalibracji radiowęglowej skali czasu pochodzą z datowań drewna oraz korali (rys. 21). Nie budząca wątpliwości kalibracja wykorzystująca absolutnie datowaną chronologię dębów z Niemiec sięga do roku 7875 BC (Kromer, Becker, 1993). Kalibracja wykorzystująca tymczasowo wydatowaną dendrochronologicznie skalę sosnową obejmuje okres od 7981 BC do 9439 BC (Kromer, Becker, 1993). Charakterystyczną cechą krzywej kalibracyjnej jest występowanie plateaux, kilkusetletnich okresów, w których wiek radiowęglowy niemal się nie zmieniał. Najdłuższe plateaux występują dla wieku radiowęglowego ok. 10 000 14 C BP, ok. 9500 14 C BP i być może ok. 8900 14 C BP. Szczególne konsekwencje dla chronologii zmian środowiska przyrodniczego Ziemi ma plateau wieku radiowęglowego 10 000 14 C BP, będącego powszechnie zaakceptowaną datą radiowęglową granicy między młodszym dryasem a holocenem (Mangerud *et al.*, 1974;

Ammann, Lotter, 1989; Wright, 1989). Plateau sprawia, że datowanie radiowęglowe jednej próbki z tego okresu nie pozwala na określenie wieku kalendarzowego z błędem mniejszym niż kilkaset lat. Co gorsza, dane Kromera i Beckera (1993) nie sięgają do początku plateau.

Dane uzyskane dla korali z wybrzeży Barbadosu (Bard *et al.*, 1990b; 1993), z Atolu Mururoa (Bard *et al.*, 1993) i z wybrzeży Nowej Gwinei (Edwards *et al.*, 1993) obejmują okres od ok. 30 000 BP do ok. 7500 BP. Wskazują one, że atmosferyczna koncentracja radiowęgla w późnym vistulianie była większa niż obecnie, a 20 tys. lat temu różnica między wiekiem kalendarzowym a radiowęglowym sięgała 3500 lat. Niewielka liczba datowań korali sprawia, że kalibrowanie dat radiowęglowych starszych niż 10 000 ¹⁴C BP jest jak dotąd bardzo mało dokładne.

Datowania radioweglowe makroszczątków znalezionych w osadach Jeziora Holzmaar (Hajdas, 1993; Hajdas et al., 1995a), Soppensee (Hajdas, 1993; Hajdas et al., 1993) oraz w osadach datowanych szwedzka chronologia warwowa (Wohlfarth et al., 1995) daja wyniki niespójne (rys. 21). Szczególnie watpliwe wydają się być datowania szwedzkie, gdyż rozrzut radiowęglowych wieków próbek o podobnym wieku kalendarzowym sięga tysiąca lat. Przyczyn tej sytuacji trudno upatrywać w błędach chronologii warwowej, replikowanej w bardzo wielu stanowiskach. Bardziej prawdopodobną przyczyna wydaje się redepozycja szczątków, zwłaszcza jeśli wziąć pod uwagę znaczną siłę nośną wód i znaczną erozję podłoża na przedpolu lodowca. Dane kalibracyjne z jezior Holzmaar oraz Soppensee zdecydowanie odbiegają od wyników datowań korali. Średnie nachylenie krzywej kalibracyjnej w bollingu i allerodzie, sugerowane danymi z obu jezior, jest istotnie większe niż nachylenie wynikające z danych koralowych. Natomiast średnie nachylenie krzywej wyznaczonej datowaniami radiowęglowymi dendrochronologicznych skal Kaisera (1994) zdaje się potwierdzać poprawność danych koralowych (rys. 21a). Ponadto, wiek radioweglowy początku bollingu (13 000 ¹⁴C BP), wykalibrowany na podstawie danych koralowych zgadza się z wiekiem ocieplenia wyznaczonym w rdzeniach grenlandzkich GRIP i GISP2 (rys. 16). Jak wynika z dyskusji przeprowadzonej w rozdziale 4.5, najbardziej prawdopodobnym wytłumaczeniem niezgodności datowań korali i laminowanych osadów jeziornych są zaburzenia (nieciągłości) sekwencji osadów.



Rys. 21. Zestawienie danych o kalibracji radiowęglowej skali czasu w późnym vistulianie i na początku holocenu. Źródła danych są następujące: — = dęby i sosny niemieckie datowane dendrochronologicznie (Kromer, Becker, 1993); \blacklozenge = korale z Barbadosu i Atolu Mururoa (Bard *et al.*, 1992; 1993); \blacksquare = korale z Nowej Gwinei (Edwards *et al.*, 1993); \square = osady laminowane Jeziora Holzmaar (Hajdas *et al.*, 1995a); \diamondsuit = osady laminowane jeziora Soppensee (Hajdas *et al.*, 1993); \bigcirc = osady warwowane jezior zastoiskowych w Szwecji (Wohlfarth *et al.*, 1995). Linia ciągła ilustruje nachylenie krzywej kalibracyjnej sugerowane datowaniami pływającej chronologii sosnowej z bollingu i allerödu (Kaiser, 1994). Pionowa linia kropkowa $T_{14C}=T. a$: wyniki datowań drewna z pływającej chronologii sosnowej, w funkcji numeru słoja (Kaiser, 1994)

Fig. 21. The data on calibration of radiocarbon timescale in the Late Glacial and early Holocene. Sources of data: — = German oaks and pines, dated dendrochronologically (Kromer, Becker, 1993); \blacklozenge = corals from Barbados and Atol Mururoa (Bard *et al.*, 1992; 1993); \blacksquare = corals from New Guinea (Edwards *et al.*, 1993); \square = laminated sediments of Lake Holzmaar (Hajdas *et al.*, 1995a); \diamondsuit = laminated sediments of lake Soppensee (Hajdas *et al.*, 1993); \bigcirc = varved sediments of Swedish periglacial lakes (Wohlfarth *et al.*, 1995). The solid line represents the slope of calibration curve as suggested by datings of floating pine chronology from Bölling and Alleröd (Kaiser, 1994). Vertical dotted line denotes the older end of absolutely dated German oak chronology (see text); oblique dotted line: $T_{IAC}=T.a$: the results of ¹⁴C datings of Swiss pines, plotted versus tree-ring number (Kaiser, 1994)

4.3. Kalibracja radiowęglowej skali czasu na podstawie osadu laminowanego Jeziora Gościąż

Jezioro Gościąż, położone w Kotlinie Płockiej, jest obiektem intensywnych prac prowadzonych przez duży zespół badaczy reprezentujących różne dziedziny nauk przyrodniczych (Ralska-Jasiewiczowa et al., 1987). Powodem zainteresowania Jeziorem Gościąż jest laminacja osadu, obejmującego niemal 13 tysięcy lat. Z tego względu wszelkie rekonstrukcje zmian środowiska przyrodniczego na podstawie zmian składu osadu mogą być prowadzone z dużą rozdzielczością czasową i przedstawione na skali czasu lat kalendarzowych. Powodem zainteresowania Jeziorem Gościąż autora niniejszej pracy była możliwość wykorzystania osadu jako źródła materiału do datowań radioweglowych i rekonstrukcji radioweglowej skali czasu, w odniesieniu do zrekonstruowanych w tym samym osadzie zmian klimatu. W tym miejscu trzeba podkreślić wyjątkową wartość laminowanych osadów jeziornych jako źródła tego typu danych. Zdecydowana wiekszość materiałów umożliwiających rekonstrukcję klimatu musi korzystać ze skali czasu odtworzonej na podstawie datowań radiowęglowych. Materiały o największej wartości paleoklimatycznej, dysponujące własną skalą wieku kalendarzowego - rdzenie lodowe GRIP i GISP2 - nie dają możliwości datowania radiowęglowego. Natomiast materiał o największej wartości dla kalibracji radiowęglowej skali czasu - drewno datowane dendrochronologicznie - nie zawiera jasnej informacji o zmianach klimatu. Jedynie laminowane osady jeziorne umożliwiają dziś jednoczesne określenie wieku kalendarzowego, kalibrację radiowęglowej skali czasu i rekonstrukcję zmian klimatycznych

4.3.1. Chronologia warwowa osadu laminowanego Jeziora Gościąż

Chronologia warwowa osadu Jeziora Gościąż, jako podstawa chronologii większości rekonstrukcji wykorzystujących ten osad, została opracowana w całości przez autora pracy i została bardzo szczegółowo opisana w publikacjach przyjętych do druku w opracowaniu: "Lake Gościąż, central Poland, A Monographic Study" (Goslar, 1996a, 1996b, 1996c, 1996d). W tym miejscu zostaną podane jedynie najistotniejsze informacje.

W opracowaniu chronologii wykorzystano siedem rdzeni osadu pobranych przez K. Więckowskiego i B. Wicika z najgłębszego miejsca (głęboczka) w centralnej części jeziora (głębokość 24.5m), z głęboczka w zachodniej części jeziora (12m) i z północnej zatoki jeziora (rys. 22). Główna struktura warwy składa się z utworzonej wiosną i w lecie laminy jasnej, zawierającej skorupki okrzemek i ziarna kalcytu, oraz z utworzonej jesienią i zimą laminy ciemnej, bogatszej w substancję organiczną. Rdzenie centralne są laminowane na całej długości (19.6m), natomiast w głęboczku zachodnim i w zatoce północnej laminacja występuje tylko w późnoglacjalnej i wczesnoholoceńskiej części osadu. Charakterystyczna zmienność grubości i

jasności lamin umożliwiła precyzyjną korelację rdzeni, tak że dla każdej laminy w jednym z rdzeni znaleziono utworzone w tym samym roku laminy w pozostałych rdzeniach. Dzięki temu, występujące w danym rdzeniu zaburzenia sekwencji laminowanej można było zignorować, korzystając z pozostałych rdzeni. Niektóre zaburzenia lub zespoły lamin trudne do zidentyfikowania jako warwy występowały we wszystkich rdzeniach. Najwięcej takich niepewności występuje w późnoglacjalnej części osadu (alleröd, młodszy dryas). Najlepiej zachowany fragment osadu utworzonego w czwartym-szóstym tysiącleciu BP liczy 2636 warw, przy błędzie wynoszącym jedynie 3 warwy.

Rys. 22. Mapa Jeziora Gościąż z zaznaczeniem miejsc poboru rdzeni osadów (+). Jezioro Gościąż (64.3 m n.p.m.) jest największym w systemie czterech jezior połączonych strumieniem. Kursywą podano maksymalne głębokości jezior

Rys. 22. Map of Lake Gościąż with drilling sites (+). Lake Gościąż (64.3 m a.s.l.) is the largestone in the system of four lakes drained by a stream. The maximum water depths are given in italics



Chronologia warwowa, skonstruowana dla części osadu poniżej głębokości 8m, liczy 9662±90 warw. Powyżej głębokości ok. 8m laminacja w rdzeniach centralnych wykazuje wiele zaburzeń i błąd liczenia (2900⁺⁵⁰⁰₋₂₀₀ warw) jest znacznie większy. Z tego względu chronologia warwowa dolnej części osadu jest dalej nazywana "pływającą chronologią warwową" (FVC = Floating Varve Chronology). Wiek bezwzględny FVC dokładniej określono na podstawie datowań radiowęglowych próbek pochodzących z przedziału czasu objętego krzywą kalibracyjną. Datowanie próbek z najstarszego fragmentu osadu jest źródłem danych do kalibracji radiowęglowej skali czasu.

O dużej wiarygodności pływającej chronologii warwowej osadu Jeziora Gościąż decyduje precyzyjna korelacja kilku rdzeni pobranych z różnych miejsc jeziora. Dzięki temu znacznie zmniejszone zostało niebezpieczeństwo przeoczenia nieciągłości w sekwencji chronologicznej, które mogły powstawać w wyniku osuwania się osadu po pochyłości dna. Korelację sekwencji warwowych poszczególnych rdzeni we fragmencie osadu z późnego glacjału i wczesnego holocenu ilustruje rysunek 23. O poprawności chronologii warwowej osadu Jeziora Gościąż przekonuje dobra zgodność wieku zdarzeń zrekonstruowanych w badaniach osadu z niezależnymi określeniami wieku tych samych zdarzeń, pochodzącymi z innych źródeł (Goslar, 1996e, 1996f). Dodatkowym testem chronologii jest bardzo dobre dopasowanie wyników datowań radiowęglowych osadu do danych kalibracyjnych.



Rys. 23. Diagram przedstawiający korelację rdzeni osadu Jeziora Gościąż, użytych w skonstruowaniu chronologii warwowej, we fragmencie z późnego vistulianu (YD) i początku holocenu (PB). Rdzenie zostały pobrane w odcinkach jedno- lub dwumetrowych. n-l. = nie laminowany fragment profilu; = torf. Z prawej strony rdzeni podano numery warw na końcach ciągłych sekwencji laminowanych w poszczególnych odcinkach rdzeni. Szczegółowy opis konstrukcji chronologii przedstawił Goslar (1996b)

Fig. 23. Diagram illustrating the correlation of single cores of the Lake Gościąż sediments, used in the construction of varve chronology in its Lateglacial (YD) and early Holocene (PB) parts. The cores were puuled out in 1m or 2m segments. n-l. = non-laminated section; \blacksquare = peat. Right to the cores the varve numbers of the ends of continuous sequences are given. The detailed description of chronology is given by Goslar (1996b)

4.3.2. Separacja i identyfikacja szczątków makroskopowych roślin lądowych z osadu Jeziora Gościąż

Niewielka ilość makroszczątków roślin lądowych w osadzie jeziornym sprawia, że datowanie radiowęglowe trzeba wykonywać metodą akceleratorową. Masy próbek wymagane do datowania akceleratorem (rzędu 1mg czystego węgla) są około tysiąc razy mniejsze niż wymagane przy zastosowaniu konwencjonalnych metod licznikowych. Koncentracja makroszczątków w osadzie zależy od stanu szaty roślinnej w otoczeniu jeziora, a przede wszystkim od intensywności transportu fragmentów roślin z brzegu jeziora. Duże rozmiary Jeziorza Gościąż powodują, że transport jest słaby i koncentracja makroszczątków jest bardzo mała. Dla uzyskania masy próbek wystarczającej do datowania, do separacji szczątków użyto próbek osadu z większości dostępnych rdzeni (G1/87, G2/87, G1/90, G2/91 i T1/90). Próbki osadu z pojedynczego rdzenia zawierały 10÷20 warw. Wstępna separacja makroszczątków była wykonana przez pracowników Instytutu Botaniki PAN w Krakowie. Próbki osadu

traktowano 4% roztworem HCl, płukano wodą destylowaną, a szczątki makroskopowe były wybierane z zawiesiny wodnej pod binokularem. Ogółem przebadanych zostało ponad 1000 próbek osadu. Z tej liczby szczątki odpowiednie do datowania zostały znalezione w 419 próbkach osadu. Identyfikacja szczątków w większości próbek była dokonana przez autora pracy; pracownicy IB PAN (M. Ralska-Jasiewiczowa, D. Demske, E. Madeyska) identyfikowali szczątki w początkowym okresie oraz szczątki trudniejsze do identyfikacji (łącznie ok. 100 próbek). W etapie identyfikacji usuwano wszelkie zanieczyszczenia powierzchni szczątków widoczne pod binokularem, a uległą częściowemu rozkładowi miękką, wierzchnią warstwę tkanki zdrapywano w kąpieli wodnej za pomocą pędzelka. Tak przygotowane szczątki przechowywano w szczelnie zamkniętych probówkach z niewielką ilością (<1g) wody. Wykaz typów szczątków wybranych do datowania zawiera tabela 5, a ilustrację częściej spotykanych typów szczątków przedstawia rysunek 24.

Nowym typem szczątków, nie stosowanym dotąd w datowaniu osadów, była epiderma sosny. Epiderma stanowi cienką warstewkę tkanki, położoną bezpośrednio pod korą pnia lub gałązki. Koncentracja radiowęgla w epidermie winna więc być taka sama jak w krótkożyciowych, zielonych częściach drzewa. Można się obawiać, że depozycja martwej epidermy w osadzie jest opóźniona w większym stopniu niż innych rodzajów szczątków. Przydatność epidermy do datowania radiowęglowego osadu została sprawdzona w datowaniu par próbek epidermy i łusek, znalezionych w tych samych warwach (rysunek 25). Chociaż zgodność dat radiowęglowych dla epidermy i łusek jest dobra (χ^2 =2.99, liczba stopni swobody=5), próbki epidermy są zwykle starsze od łusek. Średnia różnica - 75±68 lat nie pozwala jednak stwierdzić, że wieki obu typów próbek różnią się w sposób istotny. W przypadku datowania osadów Jeziora Gościąż zastosowanie epidermy było bardzo ważne, gdyż stanowiła ona większość masy znajdowanych w osadzie makroszczątków.

Rys. 24. Ilustracja wybranych typów makroszczątków roślin lądowych, najczęściej występujących w osadach Jeziora Gościąz. a: nasienie sosny (ze skrzydełkiem); b: łuska sosny; c: epiderma sosny; d: orzeszek brzozy (ze skrzydełkiem); c: łuska bazi brzozy

Fig. 24. Illustration of the types of terrestrial plant macrofossils most frequently occurring in the sediments of Lake Gościąż α : pine seed (with wing); b: pine bud scale; c: pine peridermis; d: birch nutlet (with wing); e: birch catkin scale



Tabela 5 Wykaz typów szczątków makroskopowych roślin lądowych, użytych w datowaniu osadów laminowanych Jeziora Gościąż metodą akceleratorową. Rodzaje roślin i typy szczątków podano w kolejności według częstości występowania w osadzie

Roślina	Szczątek
1. Sosna zwyczajna	epiderma,
Pinus sylvestris L.	łuska,
	szpilka
	epiderma z kora.
	kora,
	nasienie (ze skrzydełkiem).
	nasienie
2. Brzoza	orzeszek (ze skrzydełkiem)
Betula sp.	łuska bazi,
	orzeszek (bez skrzydelka)
3. Wierzba	fragmenty liści.
Salix sp.	epiderma
4. Olcha	orzeszek,
Almus sp. 1	fragment owocostanu
5. Lipa	pylnik
Tilia sp. 1	

¹ - tylko w holoceńskim fragmencie osadu

W zdecydowanej większości przypadków masy szczątków znalezionych w pojedynczej próbce były niewystarczające do datowania. Z tego względu szczątki z pochodzące z tych samych (a w razie potrzeby również sąsiednich) poziomów w różnych rdzeniach zbierano w pojedynczą próbkę przeznaczoną do datowania. W kilku przypadkach połączono aż 10 pojedynczych próbek. Połączone próbki obejmują od 10 do 130 warw (średnio 40 warw). Łączenie było wykonywane bezpośrednio przed rozpoczęciem wstępnej preparatyki chemicznej. W tym etapie powierzchnia szczątków była ponownie czyszczona mechanicznie w kąpieli wodnej. Liczba tak przygotowanych połączonych próbek wyniosła 89.





Trzeba podkreślić, że niewielkie rozmiary próbek znacznie zwiekszaja niebezpieczeństwo ich zanieczyszczenia węglem współczesnym. W celu minimalizacji ryzyka zanieczyszczenia w laboratorium Wohlfarth et al. (1993) polecali nawet ograniczenie liczby etapów przygotowania próbek. W przygotowaniu szczątków z osadu Jeziora Gościąż każdy kontakt mechaniczny ze szczatkami był kontrolowany pod binokularem. Najnowsze doświadczenia B. Wohlfarth i współpracowników (1995) wskazują, że powodem odmłodzenia wieku radiowęglowego makroszczatków może być wzrost na ich powierzchni grzybów i bakterii, pobierających współczesny CO₂ z powietrza. Autorzy ci sugerują, że najlepszym sposobem unikniecia tego typu zanieczyszczenia jest jak najszybsze przekazanie wyseparowanych szczatków do preparatyki w laboratorium ¹⁴C. W przypadku szczatków z osadu Jeziora Gościąż spójność i bardzo dobra zgodność wyników datowań z krzywa kalibracyjna (rozdz. 4.4.2) wskazuja, że zanieczyszczenie weglem współczesnym było nieznaczące, pomimo że niektóre szczatki przechowywano po separacji nawet przez pięć lat. Być może istotne znaczenie dla eliminacji zanieczyszczenia miało intensywne mechaniczne czyszczenie powierzchni szczątków na etapie identyfikacji i na etapie łączenia próbek bezpośrednio przed preparatyką chemiczną.

4.3.3. Przygotowanie próbek makroszczątków roślinnych do datowania radiowęglowego metodą akceleratorową

Wstepna preparatyke chemiczna prowadzili N. Tisnerat i autor pracy w laboratorium akceleratorowym w Centre des Faibles Radioactivites CNRS-CEA w Gif-sur-Yvette (Francja). Zastosowano standardowa metode AAA (Acid-Alkali-Acid; de Jong et al., 1986). W pierwszym etapie, w celu usunięcia resztek węglanów, próbkę traktowano 0.5M HCl (1cm³) w temperaturze 50°C. Podczas tego etapu, na powierzchni niektórych szczatków tworzyły się i bardzo powoli narastały pojedyncze pęcherzyki CO2. Traktowanie kwasem prowadzono aż do całkowitego ustania tworzenia pecherzyków (zwykle przez kilka godzin). W drugim etapie, w celu usuniecia kwasów huminowych (np. Pazdur, 1982), próbka była traktowana 0.1M NaOH (1cm³) w temperaturze pokojowej. W tvm etapie, przechodzące do roztworu kwasy huminowe, powodowały zmiane zabarwienia roztworu od bezbarwnego przez żółty do brazowego. Traktowanie przerywano, gdy nasycenie barwy roztworu przestawało się zmieniać (zwykle po ok. 2 godz.). W ostatnim etapie (0.5M HCl, 1cm³, 50°C) usuwane były śladowe ilości atmosferycznego CO2, jaki mógł ulec zaabsorbowaniu w próbce podczas traktowania zasada sodowa. Po każdym etapie próbki były płukane w wodzie demineralizowanej do odczynu obojetnego. Po zakończeniu wstępnej preparatyki chemicznej próbki umieszczano w rurkach kwarcowych i suszono w temperaturze 80°C. W innych laboratoriach akceleratorowych, które prowadziły datowania radioweglowe makroszczątków roślinnych z osadów warwowanych (Zürich, Uppsala), preparatyka wstępna jest bardzo podobna (Hajdas, 1993; Wohlfarth, 1995)

Rurki kwarcowe zawierające wysuszone próbki wraz z ok. 0.2g CuO i ok. 0.1g Ag zatapiano pod próżnią (ok. $10^{-4}hPa$) i następnie umieszczano w piecu o temperaturze 800°C na okres 6 godzin. W tej temperaturze zachodziło spalanie próbek i oczyszczanie spalin ze związków siarki i chloru. Rurki kwarcowe następnie łamano w aparaturze próżniowej, a uwolniowy CO₂ był osuszany w pułapkach o temperaturze ok. -80°C. W tym etapie określano ilość spalonego węgla, mierząc ciśnienie gazu w przestrzeni o wykalibrowanej objętości.

Dwutlenek węgla był następnie przetwarzany na grafit. Redukcja zachodziła w mieszaninie CO_2 i H_2 (600°C, 6-8godz.), przy użyciu żelaza w formie sproszkowanej jako katalizatora (Vogel *et al.*, 1984). Standardowo ilość żelaza była dobierana do ilości węgla w proporcji 5:1. Proszek węglowo-grafitowy, sprasowany w otworku o średnicy 0.7mm w podstawce aluminiowej, jest tarczą w akceleratorze TANDETRON. Najczęściej z pojedynczej próbki można było wyprodukować dwie tarcze. Tarcze zatapiano w ampułkach szklanych i przechowywano w atmosferze argonu.

Pomiar koncentracji izotopu ¹⁴C prowadzono przy użyciu akceleratora TANDE-TRON, pracującego w Centre des Faibles Radioactivites CNRS-CEA w Gif-sur-Yvette (Francja), w laboratorium kierowanym przez M. Arnolda. Zasada pomiaru koncentracji radiowęgla za pomocą akceleratora wywodzi się z klasycznej spektrometrii masowej. Ponieważ koncentracja radiowęgla jest bardzo niska, a masa atomu ¹⁴C bardzo zbliżona do masy atomu azotu ¹⁴N, rejestracja ¹⁴C w spektrometrze masowym jest trudna. Skuteczna eliminacja tła pochodzącego od azotu jest możliwa dzięki przyspieszaniu jonów do dużych energii, zastosowaniu źródła jonów o ujemnym ładunku, faworyzującego produkcję jonów węgla nad jonami azotu, oraz użyciu do detekcji ¹⁴C zestawu liczników gazowych pracujących w układzie Δ E-E (Bennett *et al.*, 1977). W trakcie pomiaru oprócz zliczania jonów ¹⁴C rejestruje się również prądy wiązek jonów ¹³C i ¹²C za pomocą puszek Faradaya. Szczegóły techniczne i tryb pracy akceleratora TANDETRON omówione są w publikacji Arnolda *et al.* (1989). W datowaniu próbek z Jeziora Gościąż wykonywano zwykle dwa niezależne pomiary koncentracji ¹⁴C dla dwóch tarcz.

4.3.4. Datowanie bezwzględne pływającej chronologii warwowej osadów Jeziora Gościąż

Daty radiowęglowe makroszczątków z osadu Jeziora Gościąż zostały wykorzystane dla bezwzględnego wydatowania pływającej chronologii warwowej (FVC, rozdz. 4.3.1) oraz dla kalibracji radiowęglowej skali czasu i rekonstrukcji zmian koncentracji radiowęgla w atmosferze na przełomie glacjału i holocenu. W tym rozdziale przedstawione są wyłącznie wyniki dotyczące bezwzględnego datowania FVC. Większość datowań została wykonana w CFR, Gif-sur-Yvette, pięć dodatkowych dat otrzymano w laboratorium w Zürichu (Hajdas *et al.*, 1995b). Wyniki datowań są zebrane w tabeli 6 i przedstawione na tle krzywej kalibracyjnej na rysunku 26.

Tabela 6

Wyniki datowań szczątków makroskopowych roślin lądowych z osadów laminowanych Jeziora Gościąż w młodszej części osadu, objętej kalibracją ¹⁴C. Numeracja warw jest zgodna z podaną w publikacji Goslara (1996a). Granica młodszy dryas/holocen przypada dla warwy nr 1072. Wiek kalendarzowy chronologii warwowej (±120yr) został określony przez

dopasowanie do niemieckiej chronologii dębu.

Symbol próhki	Masa mgC	Nr warwy	Wiek cal BP	Wiek C14 BP	Uwagi
03 337	0.77	1 765÷1 805	10 730	9 400±100	
03 387	0.90	2 530÷2 630	9 935	9 030± 90	
03 355	0.77	2 575÷2 705	9 875	8 610±100	
03 383	0.90	2 625÷2 665	9 870	9 000± 90	
03 384	0.91	2 665÷2 705	9 830	8 850± 90	
03 328	0.91	2 775÷2 815	9 720	8 650±100	
03 214	1.20	2 805÷2 845	9 690	8 920± 90	
03 300	1.62	2 865÷2 885	9 640	8 950± 70	
93 356	1.05	2 885÷2 935	9 605	8 560± 80	
93 350	2.48	3 005÷3 065	9 480	8 280± 90	2
93 3 30	1.02	3 115÷3 185	9 365	8 340± 80	
93 339	0.03	3 305÷3 325	9 200	8 280±100	
93 330	0.46	3 355÷3 385	9 1 4 5	8 140±110	
93 349	0.90	3 665+3 785	8 790	7 930± 90	
93 300	1.23	3 860÷3 890	8 640	8 010± 80	
93 313	0.94	3 945÷4 015	8 535	7 910± 90	
93 301	0.88	4 055÷4 115	8 430	7 600±100	
93 302	0.84	4 290-4 330	8 205	7 280±100	
93 308	0.04	3 567÷3 742	8 858	7 740± 85	3
		4 102÷4 187	8 368	7 740± 70	3
OM7		4 667÷4 787	7 785	7 075± 80	3
9IVIZ		6 432÷6 592	6 000	5505 ± 90	3
1412112		7 537÷7 627	4 930	4 255± 70	3

Uwagi: 1 - próbki łusek i epidermy z fragmentu rdzenia T1/90 o nieregularnej laminacji, nie wydatowane chronologią warwową; 2 - próbki prawdopodobnie zanieczyszczone węglem współczesnym; 3 - próbki datowane w laboratorium w Zürichu.





Rys. 26. Wyniki datowań radiowęglowych makroszczątków roślin lądowych z osadu Jeziora Gościąż na tle krzywej kalibracyjnej radiowęglowej skali czasu (*Radiocarbon*, vol. 35, 1993). Δ = datowania wykonane w ETH Zürich (Hajdas *et al.*, 1995b); O = datowania wykonane w CFR Gif-sur-Yvette (Goslar *et al.*, 1995a). Znakiem zapytania zaznaczono próbkę prawdopodobnie zanieczyszczoną węglem obcego pochodzenia (patrz tekst)

Fig. 26. Plot of ¹⁴C versus calendar ages of terrestrial macrofossils from the Lake Gościąż sediments, on the background of radiocarbon calibration curve (*Radiocarbon*, vol. 35, 1993). Δ = dates obtained in ETH Zürich (Hajdas *et al.*, 1995b); O = dates obtained in CFR Gif-sur-Yvette (Goslar *et al.*, 1995a). The sample probably contaminated by modern carbon has been denoted by question mark (see text)

Ponieważ różnice między wiekami kalendarzowymi próbek są znane, wiek bezwzględny mógł zostać wyznaczony metodą dopasowania krzywych (wiggle-matching; Pearson, 1986). Poszukiwano wieku chronologii pływającej (FVC), dla którego średni kwadrat różnicy dat ¹⁴C makroszczątków i odpowiednich dat radiowęglowych odczytanych z krzywej kalibracyjnej jest minimalny. Ponieważ błędy wieków poszczególnych próbek znacznie różnią się między sobą, oryginalną procedurę nieco zmodyfikowano, obliczając sumę kwadratów różnic wieków ważonych błędami:

$$S^{2}(T_{FTC}) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_{i} - y(T_{FTC} + T_{i}))^{2}}{(\sigma_{x_{i}}^{2} + \sigma_{y}^{2}(T_{FTC} + T_{i}))}.$$
(4.3)

gdzie T_{FPC} i T_i oznaczają wiek kalendarzowy młodszego końca chronologii pływającej oraz wiek i-tej próbki w stosunku do młodszego końca FVC, x_i , σ_{xi} oznaczają wiek radiowęglowy *i*-tej próbki i jego błąd, a y i σ_y oznaczają wartość i błąd wieku radiowęglowego w punkcie $T_{FVC}+T_i$, odczytane z krzywej kalibracyjnej metodą interpolacji liniowej pomiędzy danymi kalibracyjnymi. Taka metoda określenia y i σ_y różni się nieco od metody zastosowanej przez Krusego et al. (1980) i Pearsona (1986), którzy używali wygładzonej wersji krzywej kalibracyjnej. Ponieważ pozycja każdej próbki względem FVC (T_i) jest znana, wartość statystyki S^2 zależy tylko od wieku kalendarzowego FVC (T_{FVC}). Wartość oczekiwana statystyki S^2 wynosi 1, a jej przedział ufności można określić z rozkładu χ^2 . Jako danych kalibracyjnych użyto wyników datowań opublikowanych przez Stuivera i Beckera (1986), Pearsona et al. (1986) oraz wyników Kromera i Beckera (1993) w ich części dotyczącej chronologii dębu. Ponieważ datowanie dendrochronologiczne skali sosnowej z wczesnego holocenu jest tymczasowe, danych dla tej chronologii nie brano tutaj pod uwagę.

Uzyskanie wystarczającej do datowania masy próbek wymagało zebrania szczątków z odcinków profilu obejmujących często ponad 100 warw. Istotna w tym przypadku stała się niepewność pozycji próbki względem chronologii warwowej. Została ona uwzględniona przez zdefiniowanie statystyki S_m^2

$$S_m^{-2}(T_{FVC}) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - y(T_{FVC} + T_i))^2}{(\sigma_{x_i}^2 + \sigma_{T_i}^2 + \sigma_{y}^2(T_{FVC} + T_i))},$$
(4.4)

gdzie σ_{T_i} oznacza niepewność pozycji próbki (połowa szerokości odcinka profilu). Takie podejście jest ściśle poprawne jedynie, gdy krzywa kalibracyjna jest prostą o nachyleniu 1:1. W rzeczywistości waga statystyczna każdej próbki powinna zależeć od kształtu krzywej kalibracyjnej w sąsiedztwie wieku $T_{FVC}+T_i$. Zaproponowanie bardziej poprawnego podejścia wykracza poza zakres niniejszej pracy.

Wiekszość drobnych maksimów i minimów funkcji $S_{m}^{2}(T_{FVC})$ jest nieistotna, gdyż przebieg krzywej kalibracyjnej oraz pozycje probek względem FVC (T_i) nie są dokładnie znane. Rysunek 27a przedstawia wygładzone wersje funkcji. Odchylenie średniokwadratowe wszystkich 13 dat otrzymanych w Gif ma szerokie minimum dla wieków FVC z zakresu 3170 ± 3020 BP. Jednak przebieg funkcji $S_m^2(T_{FVC})$ silnie zależy od daty radiowęglowej jednej próbki pochodzącej z okresu, w którym krzywa kalibracyjna ma bardzo duże nachylenie (oznaczonej na rysunku 26 znakiem zapytania). Minimum statystyki S_m^2 obliczonej po odrzuceniu krytycznej próbki jest znacznie szersze, tj. pomiędzy 3260 a 3020 BP. Odrzucenie próbki jest równoznaczne z założeniem, że jej wiek radioweglowy jest odmłodzony o ponad 400 lat. Jedynym wytłumaczeniem wydaje się być zanieczyszczenie próbki węglem współczesnym. Jak pokazano w rozdziale 4.4.2, oczywiste zanieczyszczenie o podobnej skali miało miejsce dla jednej próbki z młodszego dryasu - nr 93324 w tabeli 7. Dołączenie dat otrzymanych w Zurichu zmienia położenie minimum funkcji S_m^2 w niewielkim stopniu. Wiek młodszego końca pływającej chronologii warwowej jest więc określony na 3140±120 cal BP. Jest on nieco starszy, niemniej zgadza się w granicach błędu z wiekiem określonym w wyniku liczenia warw (tj. 2900-200 BP)

Rys. 27. Wyniki procedury wiggle-matching dla wydatowa-nia bezwzględnego pływającej chronologii warwowej osadu Jeziora Gościąż względem krzywej kalibracyjnej ¹⁴C uzyskanej przy użyciu niemieckiej chronologij dębu. a: odchylenie średniokwadratowe (wzór (4.4)) dat 14C próbek z J. Gościąż od krzywej kalibracyjnej, w funkcji wieku kalendarzowego młodszego końca pływającej chronologii warwowej (FVC): 1 - dla wszystkich próbek datowanych w CFR; 2 jak 1, z wyłączeniem próbki zanieczyszczonej; 3 - dla wszystkich próbek datowanych w CFR i w ETH, z wyłaczeniem próbki zanieczyszczonej b odchylenie średniokwadratowe w funkcji wskaźnika "rozciągniecia" chronologii (patrz tekst). Oznaczenia krzywych (2 i 3): takie samo jak w części a



for absolute dating of the Lake Gosciaz Floating Varve Chronology (FVC) with respect to the German oak chronology. a: mean-square difference (eq. (4.4)) between ^{14}C ages of Lake Gosciaz samples and ¹⁴C calibration curve, as a function of calendar age of the younger end of FVC: 1 - for all the sampes dated in CFR; 2 - as in 1, except of single, contaminated sample; 3 - for all the samples dated in CFR and in ETH, except of single, contaminated sample. b: meansquare difference of ¹⁴C ages versus the "expansion" of varve chronology (see text). The cuves are denoted as in part a of figure

S-squ

Wartość S_m^2 w szerokim minimum funkcji ($S_{min}^2=1.7\div1.9$) jest wyższa od wartości oczekiwanej. Może to być wynikiem redepozycji szczątków lub przecenienia precyzji datowania. Na przykład zmniejszenie wartości S^2_{min} do 1 otrzymuje się po pomnożeniu błędów dat radiowęglowych przez czynnik 1.3. To, że błąd wyliczony i podawany przez laboratorium jest mniejszy od rzeczywistego błędu datowania, jest normalne w praktyce datowań radiowęglowych. Pojęcie mnożnika błędu, tj. stosunku rzeczywistego błędu datowania do błędu podawanego przez laboratorium radiowęglowe, zostało wprowadzone przez Stuivera (1982), który jego wartość dla datowań wysokiej precyzji wykonywanych w

laboratorium w Seattle określił na 1.53. Tak więc zaniżenie błedu datowania o kilkadziesiat procent nie jest wykluczone.

Inną przyczyną otrzymania wyższej niż oczekiwana wartości S²min mogą być błędy w liczeniu warw. Bład liczby warw w chronologii (oceniony na ok. 50 lat w całym holoceńskim fragmencie FVC) ma jednak charakter kumulatywny i popełnienie dużego błedu na krótkich odcinkach pomiedzy sasiednimi próbkami wydaje się wykluczone. Dla sprawdzenia efektu systematycznego błędu liczenia (identyfikacji) warw na wynik procedury "wiggle-matching" odstępy czasowe pomiędzy próbkami zmieniano proporcjonalnie do odstępów określonych chronologia warwowa. Chronologia osadu była więc rozciągana o czynnik EX, zmieniany w zakresie od 1.10 do 0.88 i S²min obliczano dla każdej wartości EX. Jeżeli identyfikacja i liczenie warw są poprawne, otrzymania minimalnej wartości S^2_{min} można oczekiwać dla EX=1. Wykres Somm(EX) (rys. 27b) pokazuje, że jakiekolwiek proporcjonalne rozciągnięcie (lub skurczenie) chronologii warwowej nie poprawia dopasowania. Widać również, że datowania wykonane wyłacznie w Gif nie pozwalają na potwierdzenie poprawności liczenia warw, ponieważ przedział czasu objęty tymi datowaniami jest zbyt mały (ok. 1700 lat). Uwzględnienie wyników datowań wykonanych w Zürichu (łączny przedział czasu ok. 4800 lat) daje natomiast wyrażne szerokie minimum funkcji S²mm dla rozciągnięcia zawartego w granicach 0.93+1.02 i minimum bezwzględne dla EX=1.002 (co odpowiada rozciągnięciu chronologii warwowej jedvnie o 0.2%). Istotność bezwzględnego minimum nie została przetestowana. W każdym razie można stwierdzić, że datowania radiowęglowe nie przeczą poprawności pływającej chronologii warwowej w badanym przedziale czasu.

4.4. Rekonstrukcja zmian klimatu i kalibracja radioweglowej skali czasu na przelomie vistulianu i holocenu na podstawie osadu laminowanego Jeziora Gościaż

Laminowane osady jeziorne umożliwiają jednoczesne odtworzenie zmian wielu elementów środowiska przyrodniczego w przeszłości z dużą rozdzielczością czasową i na dobrze określonej skali czasu. Przegląd możliwości badań osadów laminowanych przedstawił niedawno Goslar (1995b). W zastosowaniu radiowegla do rekonstrukcji zmian środowiska szczególnie istotną zaletą laminowanych osadów jeziornych jest możliwość jednoczesnej rekonstrukcji zmian klimatu i zmian koncentracji izotopu ¹⁴C w atmosferze.

4.4.1. Wskaźniki zmian klimatu na przełomie vistulianu i holocenu w osadzie Jeziora Gościąż

Odtworzenie zmian klimatu na podstawie osadu laminowanego Jeziora Gościąż było dokonane przez wieloautorski zespół specjalistów z różnych dziedzin. Wnioski o zmianach



klimatu wyciągnięte zostały z badań zmian roślinności w otoczeniu jeziora i w samym jeziorze, zmian w składzie fauny jeziornej, zmian składu mineralogicznego, chemicznego, i izotopowego osadu oraz zmian tempa sedymentacji osadu. Osobisty udział autora niniejszej pracy w rekonstrukcji klimatu polegał na zbudowaniu chronologii osadu, pobieraniu próbek do wszystkich analiz oraz dokonaniu pomiarów i interpretacji grubości warw (tj. tempa sedymentacji). Szczegóły rekonstrukcji zmian klimatu na przełomie vistulianu i holocenu są zawarte w oddzielnych publikacjach (Różański *et al.*, 1992c; Ralska-Jasiewiczowa *et al.*, 1992; Goslar *et al.*, 1993; także Goslar *et al.*, 1995a). W tym miejscu zostaną podane jedynie najistotniejsze informacje.

Najistotniejszym wahnięciem klimatu w okresie deglacjacji, zrekonstruowanym w osadzie Jeziora Gościąż, jest ochłodzenie w okresie młodszego dryasu. Przeprowadzone badania pozwoliły na precyzyjne postawienie w osadzie granicy między allerödem a młodszym dryasem (AL/YD) oraz pomiędzy młodszym dryasem a holocenem (YD/PB; PB=Preboreał). Granica alleröd/młodszy dryas (rys. 28) jest udokumentowana rozwojem gatunków roślin charakterystycznych dla zbiorowisk otwartych, rozwijających się w klimacie chłodnym i suchym. Jednocześnie znacznie został ograniczony rozwój w jeziorze ciepłolubnego gatunku glonów *Tetraedron minimum*. Ochłodzenie jest również udokumentowane spadkiem δ^{18} O w węglanowej frakcji osadu o ponad 2‰ w ciągu ok. 150 lat.

Skład izotopowy tlenu we frakcji weglanowej osadów jeziornych jest determinowany przede wszystkim trzema czynnikami: składem izotopowym opadów, stopniem odparowania wody z jeziora (para wodna jest zubożona w izotop ¹⁸O, a więc parowanie zwiększa δ^{18} O w pozostałej wodzie) oraz frakcjonowaniem izotopowym w procesie krystalizacji kalcytu (np. Siegenthaler, Eicher, 1986) W Jeziorze Gościąż, w którym czas wymiany wody obecnie wynosi 1÷2 lat (Wachniew, Różański, 1996), wpływ odparowania na δ^{18} O jest niewielki. Tak więc zmiany składu izotopowego tlenu w wodzie jeziornej powinny przede wszystkim odzwierciedlać zmiany jego składu w opadach atmosferycznych (zależnego od temperatury; Różański et al., 1992a). Jak pokazał Wachniew (1995), w Jeziorze Gościąż dominujący wpływ na frakcjonowanie izotopowe pomiędzy wodą a kalcytem ma temperatura wody. Tak więc δ18O we frakcji węglanowej osadu powinna zależeć od temperatury. Złożenie współczynnika temperaturowego zmienności δ¹⁸O w opadach (0.58÷0.65 ‰/°C; Różański et al., 1992a) oraz temperaturowego współczynnika równowagowego frakcjonowania między wodą a kalcytem (-0.23‰/°C; O'Neil et al., 1969) sugeruje, że ociepleniu klimatu o 1°C towarzyszy wzrost δ18O w kalcycie o ok. 0.35÷0.4 ‰. Taka interpretacja jest uproszczona choćby z tego wzgledu, że średni skład izotopowy wody w jeziorze jest kształtowany przez opady w ciągu całego roku, a wytrącanie kalcytu następuje głównie latem. Według uproszczonej interpretacji zmniejszenie δ¹⁸O o 2‰ odpowiada ochłodzeniu klimatu na początku młodszego dryasu o ok. 6°C.

Granica między vistulianem (młodszym dryasem) a holocenem jest odzwierciedlona zanikaniem otwartych zbiorowisk roślinnych na korzyść zbiorowisk leśnych w odpowiedzi na znaczne ocieplenie klimatu. Szczególnie istotne jest pojawienie się zdecydowanie ciepłolubnego wiązu (*Ulmus*), który nie mógł rozwijać się w klimacie młodszego dryasu. Wzrost temperatury wody w jeziorze jest natomiast udokumentowany szybkim rozwojem glonów ciepłolubnego gatunku *Tetraedron minimum*. Ekspansja lasów i formowanie się gleb o dużej produktywności biologicznej są odzwierciedlone w osadzie wzrostem koncentracji żelaza, które mogło być łatwiej wymywane z gleb w warunkach redukcyjnych (Engström, Wright, 1984). O rozwoju lasów ograniczających erozję gleby świadczy zmniejszenie tempa sedymentacji, zwłaszcza substancji mineralnej. Synchronicznie ze zmianami szaty roślinnej nastąpił wzrost δ^{18} O w węglanowej frakcji osadu o ok. 2‰. Okres szybkich zmian klimatu trwał ok. 70 lat.

Zmiany szaty roślinnej i składu izotopowego tlenu wskazują również, że klimat był szczególnie chłodny i suchy w pierwszej połowie młodszego dryasu, a w drugiej połowie zaznaczyło się niewielkie ocieplenie i wzrost wilgotności (Ralska-Jasiewiczowa *et al.*, 1992; Goslar *et al.*, 1993).

Kształt krzywej 8180 z Jeziora Gościaż jest bardzo podobny do profili 180 dla rdzeni lodowych GISP2 i GRIP (Grootes et al., 1993) w całym fragmencie z późnego glacjału i wczesnego holocenu (rys. 28 i 34; także Goslar et al., 1995a). Również czasy trwania spadku i wzrostu 8180 na początku i końcu młodszego dryasu w Jeziorze Gościąż i w rdzeniach lodowych są bardzo podobne. Amplituda zmian δ^{18} O jest znacznie mniejsza niż w rdzeniach lodowych, jednak wielkości ochłodzenia określone przy zastosowaniu odpowiednich współczynników temperaturowych (ok. 0.67‰/°C dla lodów Grenlandii i 0.35‰/°C dla osadu J. Gościąż) są porównywalne (ok. 10°C dla Grenlandii i ok. 6°C dla J. Gościąż). Jak wskazano ostatnio (Meese et al., 1994; Kapsner et al., 1995), zmiany δ^{18} O w lodach w dużej części odzwierciedlają zmiany cyrkulacji atmosferycznej i przemieszczenie źródła wilgoci nad Grenlandią, a więc obniżenie temperatury w młodszym dryasie było prawdopodobnie mniejsze od wynikającego z prostego zastosowania temperaturowego współczynnika frakcjonowania. W środkowej Europie natomiast przeważający wpływ zachodniej cyrkulacji powietrza był podtrzymywany również w glacjale (Różański, 1985), co pozwala ufać w prawidłowość paleoklimatycznej interpretacji zmian δ^{18} O w osadzie Jeziora Gościaż (Goslar et al., 1995a). Podobną jak w osadzie Jeziora Gościąż amplitudę zmian δ^{18} O stwierdzono w nie laminowanych osadach jeziora Gerzensee (ok. 2.5%; Dansgaard et al., 1989) i innych jezior w Szwajcarii (Lotter et al., 1992). Wszystkie te podobieństwa wskazują, że krzywa δ180 z osadów Jeziora Gościąż odzwierciedla zmiany klimatu synchroniczne ze zmianami zrekonstruowanymi na Grenlandii i w Szwajcarii. Położenie granic młodszego dryasu w środku okresów szybkich zmian 8180 pozwala określić wiek kalendarzowy początku młodszego dryasu na 12,580±140 BP i wiek kalendarzowy początku holocenu na 11,440±120 BP. Wyznaczony wiek kalendarzowy początku holocenu dobrze się zgadza z wiekiem określonym w badaniach rdzeni lodowych z Grenlandii (11,550±90 BP - Johnsen et al., 1992; 11.640±250 BP - Taylor et al., 1993).



w późnoglacjalnym i wczesnoholoceńskim fragmencie = młodszy dryas, AL = alleröd (szczegółowy Rys. 28. Diagram wskaźników paleoklimatycznych zapisanych w osadach Jeziora Gościąż, w późnog profilu, porównany z przebiegiem 8180 w rdzeniu lodowym GRIP z Grenlandii. PB = preboreal; YD opis. patrz tekst). Diagram pochodzi z publikacji Goslara et al. (1995a)

The record of = Alleröd (detailed Fig. 28. Diagram of climatic proxy data from the Lateglacial and early Holocene section of laminated sediments of Lake Gościąź. $\delta^{18}O$ from the GRIP ice core, Greenland (to the right) is shown for comparison. PB = Preboreal, YD = Younger Dryas, AL = AI description: see text). After Goslar *et al.* (1995a)

4.4.2. Kalibracja radiowęglowej skali czasu na przełomie vistulianu i holocenu

Niepodważalna krzywa kalibracyjna ¹⁴C, wykorzystująca niemiecką chronologię dębu, sięga obecnie do roku 7875 BC (tj. 9825 BP). W kalibracji radiowęglowej skali czasu na podstawie osadów Jeziora Gościąż wykorzystano datowania próbek ze starszej części osadów. Wiek pływającej chronologii warwowej (FVC) wyznaczony został przez dopasowanie wyników datowań makroszczątków z młodszej części osadu do krzywej kalibracyjnej (rozdz. 4.3.4). Wyniki datowań (Goslar *et al.*, 1995a) zawarte są w tabeli 7 i przedstawione na tle danych kalibracyjnych na rysunku 29.

Tabela 7

Wyniki datowań szczątków makroskopowych roślin lądowych z późnoglacjalnej i wczesnoholoceńskiej części osadów laminowanych Jeziora Gościąż. Numeracja warw jest zgodna z podaną w publikacji Goslara (1996a). Granica młodszy dryas/holocen przypada dla warwy nr 1072. Wiek kalendarzowy chronologii warwowej (±120yr) został określony przez dopasowanie do niemieckiej chronologii dębu

Symbol próbki	Masa mgC	Nr warwy	Wiek cal BP	Wiek C14 BP	Uwagi
93 388	0.56	-170÷ -130	12 665	10 920± 90	
93 389	1.68	-130÷ -70	12 615	10 890± 80	
93 377	0.84	-65÷ 55	12 520	10 440±110	
93 401	0.56	370÷ 390	12 140	10 300±100	
93 400	0.51	350÷ 420	12 130	10 200±100	
G201	0.17	380÷ 400	12 124	10 030±250	1
G202	0.76	389÷ 409	12 115	10 450±140	1
93 370	1.19	595÷ 615	11 910	10 420± 90	
93 371	0.96	605÷ 635	11 895	10 170±100	
G223+224+225	0.15	654÷ 714	11 830	9 600±280	1
G233	0.59	780÷ 800	11 724	9 950±150	1
93 324	1.00	755÷ 835	11 720	9 440± 80	2
G236+237	0.36	816÷ 856	11 678	9 870±150	1
G238	0.17	850÷ 870	11 654	9 870±330	1
G244+245	0.23	900÷ 960	11 584	10 040±240	1
G252+255	0.33	980÷1 080	11 484	10 360±160	1
93 342	0.80	1 105÷1 145	11 390	10 050± 90	
G264	0.23	1 147÷1 167	11 357	9 750±210	1
93 395	0.84	1 150÷1 200	11 340	9 920± 90	
93 343	0.56	1 145÷1 205	11 340	10 020±100	
G268	0.83	1 197÷1 217	11 307	10 050±120	1
93 336	2.06	1 205÷1 245	11 290	10 100± 80	
93 344	1.24	1 245÷1 285	11 250	9 950± 90	
93 365	1.10	1 275÷1 325	11 215	10 020±100	
93 366	0.86	1 310÷1 370	11 175	9 680± 80	
93 323	0.96	1 365÷1 405	11 130	9 760± 80	
93 326	0.35	1 380÷1 430	11 110	9 550±120	
93 367	1.01	1 425÷1 485	11 060	9 700±100	
93 396	1.24	1 425÷1 485	11 060	9 740± 90	

98

Tabela 7. (c.d.)

Symbol próbki	Masa mgC	Nr warwy	Wiek cal BP	Wiek C14 BP	Uwagi
93 319	0.97	1 475÷1 535	11 010	9 600± 90	S
93 320	2.60	1 475÷1 535	11 010	9 650±110	Р
93 312	1.20	1 527÷1 567	10 968	9 410± 70	
93 402	0.31	1 540÷1 590	10 950	9 410±120	
93 403	0.40	1 565÷1 605	10 930	9 600±110	
93 346	0.78	1 595÷1 635	10 900	9 340±100	
93 310	0.57	1 595÷1 655	10 890	9 560± 90	S
93 331	0.66	1 595÷1 655	10 890	9 770±120	Р
93 347	2.63	1 645÷1 665	10 860	9 730± 90	
93 432	1.69	1 655÷1 715	10 830	9 560± 90	
93 348	1.46	1 685÷1 765	10 790	9 670±110	
93 406	0.88	1 710÷1 760	10 780	9 490± 90	
93 338	2.77	1 765÷1 805	10 730	9 430±100	Р
93 337	0.77	1 765÷1 805	10 730	9 400±100	S
93 410	1.47	1 805÷1 845	10 690	9 590± 90	
93 316	2.40	1 815÷1 855	10 680	9 450± 90	
93 352	2.09	1 865÷1 905	10 630	9 420±100	
93 411	1.40	1 895÷1 935	10 600	9 330±100	
93 325	0.85	1 895÷1 945	10 595	9 410± 80	
93 349	0.69	1 935÷1 995	10 550	9 360± 80	
93 412	1.51	1 945÷1 995	10 545	9 210± 90	
93 408	0.69	1 985÷2 035	10 505	9 100±110	
93 317	1.93	2 000÷2 040	10 495	9 280± 90	
93 350	1.02	2 045÷2 065	10 460	9 300± 80	
93 409	0.74	2 045÷2 085	10 450	9 190±110	
93 353	1.24	2 175÷2 215	10 320	9 340±110	
93 354	2.27	2 215÷2 265	10 275	9 160± 90	
93 382	0.90	2 530÷2 630	9 935	9 030± 90	
93 355	0.77	2 575÷2 705	9 875	8 610±100	
93 383	0.90	2 625÷2 665	9 870	9 000± 90	
93 384	0.91	2 665÷2 705	9 830	8 850± 90	
93 332	1.67		ca. 10 430	9 340±120	S1
93 335	1.74		ca. 10 430	9 480±120	Pl
93 416	0.57		ca. 10 330	9 050±130	S1
93 417	1.74		ca. 10 330	8 980±100	P1

Uwagi: S, P - próbki łusek i epidermy z tych samych warw; 1 - próbki łusek i epidermy z fragmentu rdzenia T1/90 o nieregularnej laminacji, nie wydatowane chronologią warwową; 2 - próbki prawdopodobnie zanieczyszczone węglem współczesnym.



Rys. 29. Wyniki datowań radiowęglowych makroszczątków roślin lądowych z osadu Jeziora Gościąż (●) na tle danych o kalibracji radiowęglowej skali czasu (*Radiocarbon*, vol. 35, 1993). — = dęby i sosny niemieckie datowane dendrochronologicznie (Kromer, Becker, 1993); ● = korale z Barbadosu i Atolu Mururoa (Bard *et al.*, 1993); ■ = korale z Nowej Gwinei (Edwards *et al.*, 1993). Krzywa ciągła przedstawia dopasowanie funkcji sklejanej trzeciego stopnia (cubic spline, Reinsch, 1967) do danych z Jeziora Gościąż. Cienką linią łamaną przedstawiono krzywą kalibracyjną na podstawie niemieckiej chronologii sosen (Kromer, Becker, 1993), przesuniętą o 200 lat w stosunku do wieku podanego w oryginalnej publikacji. Linia pionowa oznacza starszy koniec bezwzględnie datowanej niemieckiej chronologii dębu. Znakiem zapytania zaznaczono próbkę prawdopodobnie zanieczyszczoną węglem obcego pochodzenia (patrz tekst). YD = młodszy dryas. Rysunek pochodzi z publikacji Goslara *et al.* (1995a)

Fig. 29. Plot of 1^{4} C versus calendar ages of terrestrial macrofossils from the Lake Gościąż sediments (•) on the background of radiocarbon calibration data (*Radiocarbon*, vol. 35, 1993). — = German oaks and pines, dated dendrochronologically (Kromer, Becker, 1993); • = corals from Barbados and Atol Mururoa (Bard *et al.*, 1993); = corals from New Guinea (Edwards *et al.*, 1993). The cubic spline (Reinsch, 1967) fitted to Gościąż data is shown by solid curve. Thin broken line shows the calibration curve of German pines (Kromer, Becker, 1993), shifted by 200 years. Vertical line marks the end of absolutely dated German oak chronology. The sample probably contaminated by modern carbon is indicated by question mark (see text). YD = Younger Dryas. After Goslar *et al.* (1995a) Wyniki datowań makroszczątków z wczesnego holocenu wyraźnie pokazują przesunięcie chronologii warwowej w stosunku do niemieckiej chronologii sosen. Dopasowanie obu chronologii metodą "wiggle-matching" (rys. 30) jest doskonałe (wąskie minimum S_m^2 o wartości bliskiej wartości oczekiwanej) i umożliwia ono synchronizację obu chronologii z dokładnością lepszą niż 50 lat. Wiek radiowęglowy dwóch plateaux wyznaczonych przez dane z Jeziora Gościąż (10,000 ¹⁴C BP i 9,500 ¹⁴C BP) zgadza się bardzo dobrze z wiekiem zrekonstruowanym w wysoko precyzyjnych datowaniach sosen (rys. 29). Można więc uważać, że błąd systematyczny datowania oraz problemy związane z redepozycją i zanieczyszczeniem szczątków z osadu Jeziora Gościąż są zaniedbywalnie małe. Oczywiste zanieczyszczenie dotyczy jednej próbki z przełomu vistulianu i holocenu (próbka nr 93324 w tabeli 7), prawdopodobnie zanieczyszczena jest również jedna próbka z 10 tysiąclecia BP (nr 93358 w tabeli 6).

Rys. 30. Wyniki procedury wiggle-matching dla synchronizacji pływającej chronologii warwowej osadu Jeziora Gościaż z niemieckimi chronologiami debu i sosny. Wykres przedstawia odchylenie średniokwadratowe (wzór 4.4) dat ¹⁴C próbek z J. Gościąż od krzywej kalibracyjnej w przedziałach czasu objetych chronologiami debu i sosny (Kromer, Becker, 1993), w funkcji wieku kalendarzowego granicy młodszy drvas/holocen zidentyfikowanej w profilu osadu. Pionowe linie



przerywane oznaczają przedziały niepewności obu synchronizacji

Fig. 30. Results of the wiggle-matching procedure performed for absolute dating of the Lake Gościąż Floating Varve Chronology (FVC) with respect to the German oak and pine chronologies. The curves show mean-square differences (equation 4.4) between 14C ages of Lake Gościąż samples and 14C calibration curve as a function of calendar age of the Younger Dryas/Holocene boundary identified in the Gościąż sediment, in the periods covered by German oak and German pine chronologies. The uncertainties of synchronizations are illustrated by dashed vertical lines

Synchronizacja chronologii warwowej z chronologią sosny wymaga "skurczenia" chronologii warwowej (o ok. 200 lat w przedziale między 9,700 a 10,500 BP) lub zrewidowania tymczasowego dendrochronologicznego nałożenia chronologii sosen i dębów. Usunięcie 200 warw z sekwencji o długości 800 lat wydaje się nieprawdopodobne, zwłaszcza że w konstrukcji chronologii warwowej wykorzystano korelację rdzeni z dwóch oddzielnych głęboczków jeziora. Z drugiej strony, zrewidowanie nałożenia dendrochronologicznego spowodowałoby rozszerzenie plateau 8,900 ¹⁴C BP do ok. 600 lat. W zasadzie, istnienie takiego plateau sugerują dane z jeziora Soppensee (Hajdas *et al.*, 1993), gdzie w 700-letnim przedziale czasu pięć dat radiowęglowych zawiera się w zakresie 8900÷9000 ¹⁴C BP (rys. 21). Istnienie plateau wieku radiowęglowego w krytycznym przedziale czasu pokazywały również wykonane w gliwickim Laboratorium Radiowęglowym datowania pnia dębu z Lublinka (Goslar, Pazdur, 1989). W późnym allerödzie i młodszym dryasie daty radiowęglowe z Jeziora Gościąż potwierdzają kalibrację dokonaną przy użyciu korali, sugerując istnienie kolejnego plateau 10,400 ¹⁴C BP oraz szybki spadek wieku radiowęglowego na początku młodszego dryasu (Goslar *et al.*, 1995a).

4.5. Zagadnienie jednoczesności ochłodzenia klimatu w młodszym dryasie w rejonie północnego Atlantyku

Jak przedstawiono w rozdziale 3.3 (rys. 15 i 16), ochłodzenie klimatu w młodszym dryasie stwierdzone zostało w bardzo wielu pracach, jednak tylko w kilku przypadkach możliwe było uzyskanie rekonstrukcji o wysokiej rozdzielczości czasowej oraz odtworzenie wieku kalendarzowego. Jak dotychczas, takie rekonstrukcje uzyskano jedynie w badaniach stanowisk położonych w rejonie północnego Atlantyku: rdzeni lodowych GRIP i GISP2, rocznie laminowanych osadów jeziornych w Europie (szwedzkie warwy, Jeziora Gościąż, Holmaar i Soppensee) oraz dla datowanego dendrochronologicznie drewna sosen niemieckich. Stwierdzenie opóźnień między wahaniami klimatu w różnych rejonach mogłoby być bardzo istotne w zrozumieniu mechanizmów rządzących zmianami klimatu. Ze względu na istnienie plateau wieku radiowęglowego stwierdzenie takie nie jest możliwe, gdy skala czasu użyta w rekonstrukcji jest oparta na pojedynczych datach ¹⁴C.

Wartości wieku kalendarzowego granicy młodszy dryas/holocen, określone w badaniach wymienionych wyżej stanowisk, zebrano w tabeli 8. Granica najostrzej zaznacza się w zmianie tempa akumulacji lodu na Grenlandii (okres zmian trwał 20÷30 lat). Zmiany składu izotopowego tlenu w lodzie grenlandzkim i w osadzie Jeziora Gościąż zachodziły podobnie szybko (50÷70 lat) jak zmiany tempa depozycji wapnia i magnezu w lodzie. Nieco wolniej w odpowiedzi na ocieplenie zachodziły zmiany szaty roślinnej zrekonstruowane w Jeziorach Gościąż, Soppensee i Holzmaar (100÷200 lat). Granica młodszy dryas/holocen została umownie postawiona w środku okresów najszybszych zmian składu osadu. Znacznie wolniej

zachodziły zmiany w składzie izotopowym węgla i wodoru w drewnie z niemieckiej chronologii sosnowej. Czas trwania zmian klimatu w badaniach szwedzkich trudno ocenić. Trzeba podkreślić, że dla tego samego typu danych czasy trwania zmian stwierdzone w różnych stanowiskach są podobne. Natomiast wieki kalendarzowe granic różnią się między sobą i różnice są zwykle znacznie większe od czasów trwania zmian. Z tego względu opóźnienia między ociepleniami rejestrowanymi w różnych stanowiskach trzeba uważać za istotne, jeżeli chronologie kalendarzowe poszczególnych rekonstrukcji są poprawne. Ten sam problem dotyczy ochłodzenia klimatu na początku młodszego dryasu (tabela 9).

Tabela 8

Porównanie wartości wieku kalendarzowego granicy młodszy dryas/holocen według różnych rekonstrukcji

Materiał	Definicja granicy	Wiek (BP)	Referencje
Rdzeń lodowy GRIP	Szybki wzrost $\delta^{18}O$	11,550±90	Johnsen et al. (1992)
Rdzeń lodowy GISP2	Szybki wzrost δ ¹⁸ O; Szybki wzrost tempa akumulacji lodu, spadek tempa akumulacji wapnia, magnezu itp.	11,640±250	Alley et al. (1993); Taylor et al. (1993a,b); Mayewski et al. (1993)
Osad Jeziora Gościąż	Szybki wzrost δ ¹⁸ O; Zmiany szaty roślinnej na lądzie i w jeziorze	11,440±120	Goslar <i>et al.</i> (1995a); niniejsza praca
Osad Jeziora Soppensee	Zmiany szaty roślinnej	10,986±69	Hajdas <i>et al</i> . (1993)
Osad Jeziora Holzmaar	Zmiany szaty roślinnej	10,630±180 [*] 11,510±180 [†]	Zolitschka <i>et al.</i> (1992); Hajdas (1993)
Szwedzkie warwy	Początek szybkiego wycofywania lądolodu Otwarcie Bałtyckiego jeziora	10,940	Strömberg (1994)
	zaporowego	10,980	
Niemiecka	Wzrost δ^{13} C i δ D w drewnie	(10,970)+	Becker et al. (1991);
chronologia sosny		11,045§	Kromer, Becker (1993)

*Chronologia warwowa osadu Jez. Holzmaar

^TChronologia warwowa osadu Jez. Holzmaar, poprawiona zgodnie z dopasowaniem dat radiowęglowych osadu do danych kalibracyjnych

Granica postawiona w oryginalnej publikacji

§Granica postawiona w oryginalnej publikacji, przesunięta stosownie do tymczasowego datowania skali sosnowej metodą dendrochronologiczną.

Porównanie wartości wieku kalendarzowego granicy alleröd/młodszy dryas według różnych rekonstrukcji

Materiał	Wiek (BP)	Referencje
GRIP	12,700±100	Johnsen et al. (1992)
GISP2	12,820±260	Alley et al. (1993)*
Jez. Gościąż	12,580±130	Goslar <i>et al.</i> (1995); niniejsza praca
Soppensee	12,125±86	Hajdas <i>et al.</i> (1993)
Jez. Holzmaar	11,080±210 [†] 11,960±210 [‡]	Zolitschka <i>et al.</i> (1992); Hajdas (1993)
Szwedzkie warwy	11,800	Wohlfarth et al. (1993)

^{*}Wiek podany w publikacji Alley'a *et al.* (1993) dotyczył zmian tempa akumulacji, wiek podany tutaj dotyczy środka okresu szybkiego wzrostu δ^{18} O (Grootes, personal communication)

[†]Chronologia warwowa osadu Jez. Holzmaar

+Chronologia warwowa osadu Jez. Holzmaar, poprawiona zgodnie z dopasowaniem dat radioweglowych osadu do danych kalibracyjnych

Możliwe, że dokładność chronologii zbudowanych w wyniku liczenia wielu tysięcy rocznych przyrostów osadu jest przeceniona. Dla weryfikacji tezy o niesynchroniczności zmian klimatycznych w różnych stanowiskach trzeba się posłużyć niezależnymi wskaźnikami umożliwiającymi synchronizację poszczególnych chronologii. Takimi wskaźnikami mogą być warstwy popiołów wulkanicznych znajdowanych w osadach lub synchroniczne w skali globalnej zmiany wieku radiowęglowego.

Na rysunku 31 przedstawiono porównanie dat ¹⁴C dla wszystkich omawianych stanowisk (z wyjątkiem niezbyt wiarygodnych wyników dla szwedzkich warw) i danych kalibracyjnych dla korali. W górnej części rysunku porównano wieki kalendarzowe granic młodszego dryasu. Pokazane są również wieki poziomu popiołów wulkanicznych Laacher See (van den Bogaard, Schmincke, 1985),znalezionych w osadach jezior Holzmaar i Soppensee. Różnice wieków kalendarzowych granic młodszego dryasu dla różnych stanowisk są duże, lecz rozbieżności między wynikami datowań ¹⁴C są również znaczne. Dane z Jeziora Gościąż generalnie pasują do danych koralowych, natomiast daty radiowęglowe dla Jezior Holzmaar i Soppensee są wyraźnie starsze. Wniosek stąd, że chronologie osadów poszczególnych jezior oraz korali nie są synchroniczne. Różnice określeń wieku końców młodszego dryasu mogą więc być częściowo spowodowane błędami chronologii kalendarzowych (Goslar *et al.*, 1995b).

Tabela 9

104



Rys. 31. Wykres przedstawiający porównanie danych kalibracyjnych ¹⁴C i wieków kalendarzowych granic młodszego dryasu określonych w różnych rekonstrukcjach. — = sosny niemieckie datowane dendrochronologicznie (Kromer, Becker, 1993); \blacklozenge = korale z Barbadosu i Atolu Mururoa (Bard *et al.*, 1993); \blacksquare = korale z Nowej Gwinei (Edwards *et al.*, 1993); \square = osady laminowane Jeziora Holzmaar (Hajdas *et al.*, 1995); \Diamond = osady laminowane Jeziora Soppensee (Hajdas *et al.*, 1993); \blacksquare = osady Jeziora Gościąż (niniejsza praca). Wiek granic młodszego dryasu określonych w poszczególnych badaniach (tabele 8 i 9) zaznaczono w górnej części rysunku w formie punktów połączonych grubymi liniami. Z lewej strony linii zaznaczono wiek poziomu popiołów wulkanicznych Laacher See, zidentyfikowanych w osadach jezior Holzmaar i Soppensee. = granice młodszego dryasu w rdzeniach lodowych GRIP i GISP2; O = granice młodszego dryasu wydatowane na podstawie szwedzkiej chronologii warwowej. Rysunek pochodzi z publikacji Goslara *et al.* (1995b)

Fig. 31. Comparison of ¹⁴C calibration data and of calendar ages of Younger Dryas boundaries, reconstructed in different archives. — = German pines dated dendrochronologically (Kromer, Becker, 1993); \blacklozenge = corals from Barbados and Atol Mururoa (Bard *et al.*, 1993); \blacksquare = corals from New Guinea (Edwards *et al.*, 1993); \square = laminated sediments of Lake Holzmaar (Hajdas *et al.*, 1995); \Diamond = laminated sediments of lake Soppensee (Hajdas *et al.*, 1993); \blacklozenge = the Lake Gościąż sediments osady (this work). In the upper part of figure the boundaries of Younger Dryas are indicated by symbols connected with heavy bars. Left to the bars of Soppensee and Holzmaar, the age of Laacher See tephra is additionally shown. \clubsuit = boundaries of Younger Dryas in the ice cores GRIP i GISP2; O = boundaries of Younger Dryas dated by Swedish varve chronology. After Goslar *et al.* (1995b)



Rys. 32. Porównanie danych kalibracyjnych ¹⁴C i wieków kalendarzowych granic młodszego dryasu po skorygowaniu chronologii rekonstrukcji przedstawionych na rys. 32. Oznaczenia są identyczne jak na rys. 32. Chronologie warwowe osadów jezior Holzmaar, Soppensee i Gościąż zostały skorygowane tak, by zsynchronizować granice młodszego dryasu z granicami zrekonstruowanymi w rdzeniach lodowych oraz zsynchronizować poziom popiołów Laacher See. Wprowadzona korekta wieku chronologii warwowej osadu Jeziora Gościąż mieści się w granicach błędu (rys. 31). Niemiecka chronologia sosny została zsynchronizowana z osadem J. Gościąż. Rysunek pochodzi z publikacji Goslara *et al.* (1995b)

Fig. 32. Revised comparison of ¹⁴C calibration data and of calendar ages of Younger Dryas boundaries in different archives. The symbols and the same as in fig. 32. The varve chronologies of Lake Holzmaar, Soppensee and Gościąż were corrected to synchronize the boundaries of Younger Dryas with those reconstructed in ice cores, and to synchrozine the level of Laacher See tephra. The german pine chronology was synchronized to the Lake Gościąż sediments. After Goslar *et al.* (1995b)

Z tego powodu poszczególne chronologie spróbowano "poprawić" tak, aby uzyskać wieki kalendarzowe granic młodszego dryasu zbliżone do wieków określonych w rdzeniach GRIP i GISP2 oraz aby dokładnie zsynchronizować poziom popiołów wulkanicznych Laacher See. Wymagało to dodania ok. 450 warw w chronologii osadu z Soppensee poniżej poziomu 10,400 BP, i ok. 600 warw w chronologii osadu z Holzmaar poniżej poziomu 11,800 BP. Również nieco poprawiony został wiek chronologii osadu z Jeziora Gościąż (FVC). Poprawiony wiek (starszy o 100 lat) jest w granicach błędu zgodny z dopasowaniem FVC do

chronologii dębowej. Chronologia sosen została zsynchronizowana z FVC tak, jak omówiono w rozdziale 4.4.2.

Daty radiowęglowe dla "poprawionych" chronologii przedstawione są na rysunku 32. Nietrudno zauważyć, że dane z poszczególnych stanowisk pasują do siebie znacznie lepiej niż na rys. 31. Wskazuje to jasno, że rozbieżności w określeniach wieku kalendarzowego granic młodszego dryasu w różnych stanowiskach wynikają z błędów chronologii poszczególnych stanowisk (Goslar *et al.*, 1995b). Pewne wątpliwości budzą dwie daty z granicy młodszy dryas/holocen w Soppensee, wyraźnie młodsze od plateau 10,000 ¹⁴C BP. Jednak datowania nielaminowanych osadów położonego w niewielkiej odległości Jeziora Rotsee (rys. 33; Ammann, Lotter, 1989) pokazują, że granica YD/PB, zdefiowana identycznie jak w osadach Soppensee, leży w środku plateau wyznaczonego przez 11 dat. Wydaje się więc, że dwie krytyczne próbki z Soppensee można uznać za zanieczyszczone (Goslar *et al.*, 1995b).

Rys. 33. Porównanie wieków 14 C makroszczątków z osadów Jeziora Soppensee (\diamond) i nie laminowanych osadów Jeziora Rotsee (\star ; Ammann, Lotter, 1988). Wieki kalendarzowe próbek z Soppensee pochodzą z publikacji Hajdas *et al.* (1993). Wieki próbek z Rotsee zostały określone przez zsynchronizowanie granic zon pyłkowych odpowiadających sobie w obu profilach (opisane kursywą; według Lottera *et al.*, 1992) i interpolację liniową pomiędzy granicami według głębokości położenia próbek. Rysunek pochodzi z publikacji Goslara *et al.*, (1995b)



Fig. 33. Comparison of ¹⁴C ages of terrestrial macrofossils form the sediments of lake Soppensee (\diamond) and non-laminated sediments of lake Rotsee (\star ; Ammann, Lotter, 1988). The calendar ages of Soppensee samples are according to Hajdas *et al.* (1993). The calendar ages of Rotsee samples have been determined by synchronization of corresponding pollen assemblage zones (printed in italics; after Lotter *et al.*, 1992) and linear interpolation between zone boundaries, according to sample depths. After Goslar *et al.*, (1995b)

Jedyną istotnie opóźnioną jest granica YD/PB rozpoznana w chronologii sosen Bez względu na wartość wieku kalendarzowego dane z Jeziora Gościąż wskazują, że ocieplenie w Polsce, podobnie szybkie jak na Grenlandii (rys. 34) nastąpiło ok. 250 lat przed końcem plateau 10,000 ¹⁴C BP. Z drugiej strony, granica YD/PB w chronologii sosen przypada na koniec plateau. Bez wątpienia więc zmiany składu izotopowego drewna rozpoczeły się ok. 200

lat po głównym wzroście δ^{18} O w osadzie Jeziora Gościąż, w okresie rozwoju wiązów, a więc na pewno po zakończeniu chłodnego okresu młodszego dryasu. Bliskie sąsiedztwo obu rejonów (ok. 1000 km) położonych w obszarze działania wspólnej cyrkulacji zachodniej sprawia, że jest nieprawdopodobne, aby ocieplenie na wschodzie nastąpiło zdecydowanie wcześniej niż na zachodzie. Ponadto, wzrost δ^{13} C i δ D trwał ok. 500 lat, w jaskrawej sprzeczności z szybkimi zmianami klimatu udokumentowanymi w innych rekonstrukcjach. Można więc sądzić, że wzrost δ^{13} C i δ D jest opóźniony i zniekształcony w stosunku do zmian temperatury na początku holocenu (Goslar *et al.*, 1995a).

Zmiany δ^{13} C i δ D określono w pniach sosen znalezionych w osadach doliny Dunaju. Jak zauważył K. Różański, ocieplenie na początku holocenu mogło powodować wzmożony dopływ zubożonej w deuter wody pochodzącej z wytapiających się lodowców alpejskich (Goslar *et al.*, 1995a). Ponieważ δ D w drewnie jest kontrolowana przez skład izotopowy wody w podłożu (White *et al.*, 1994), 200-letnie opóźnienie zmian koncentracji deuteru w drewnie mogło być spowodowane wzmożonym topnieniem lodowców na początku holocenu. Następujący stopniowy wzrost δ D może oznaczać zmniejszanie się udziału tego źródła wody w stosunku do lokalnych opadów atmosferycznych. Opóźnienie wzrostu δ^{13} C jest trudniejsze do wyjaśnienia. Być może było ono efektem nałożenia się wzrostu dopływu wody i fizjologicznej reakcji drzewa na wzrost temperatury (Goslar *et al.*, 1995a). Trzeba dodać, że wnioski z badań korelacji zmian δ^{13} C i δ D w dębach ze zmianami klimatu w ostatnim tysiącleciu (Lipp *et al.*, 1991) nie są zbyt przekonujące.

Przedstawiona dyskusja pokazuje, że ochłodzenie w młodszym dryasie nastąpiło w różnych miejscach synchronicznie, jednak nie pozwala rozstrzygnąć, jaki jest faktyczny wiek kalendarzowy. Nie wiadomo bowiem, czy błędne są chronologie Jeziora Gościąż i korali, czy chronologie warwowe jezior Holzmaar i Soppensee. Ewentualny bład chronologii z Holzmaar i Soppensee polegałby na nieciągłości (braku kilkuset warw) profilu osadu, natomiast błąd chronologii z Jeziora Gościaż mógłby wynikać z tego, że pewien fragment (fragmenty) sekwencii lamin został w profilu zdublowany, np. wskutek osuniecia sie warstwy osadu laminowanego po pochyłości dna. Trzeba wspomnieć, że na podstawie datowań radiowęglowych Hajdas (1993) wykazała istnienie nieciągłości w profilu osadu z Jeziora Holzmaar we fragmencie z 4 tysiaclecia BP. Liczbe brakujących warw Hajdas (1993) oceniła na 880. Istotne jest, że nieciągłość nie została wykryta wcześniej w analizach mikroskopowych struktury warw. Zdublowanie sekwencji laminowanej w osadzie bez zaburzenia struktury wydaje się mniej prawdopodobne. Co więcej, idealna korelacja rdzeni osadu z Jeziora Gościąż oznacza, że zdublowaniu musiałaby ulec dokładnie taka sama sekwencja we wszystkich rdzeniach pochodzących z dwóch oddzielnych głęboczków. Taki przypadek należy traktować jako nieprawdopodobny. Nie ma, jak na razie, niezależnych przesłanek wskazujących na niepoprawność datowań korali. O poprawności chronologii warwowej Jeziora Gościąż i chronologii korali wydaje się dodatkowo świadczyć zgodność wieku granic młodszego dryasu w Jeziorze Gościaż i w rdzeniach z Grenlandii.

Zaprezentowana w tym rozdziale dyskusja pokazuje, że nie ma na razie podstaw, aby sądzić, że szybkie zmiany klimatu na przełomie vistulianu i holocenu zachodziły nierównocześnie w różnych miejscach w rejonie północnego Atlantyku. Najczęstszą przyczyną rozbieżności ocen co do wieku głównych zmian klimatycznych zdają się być niedokładności chronologii kalendarzowych dla różnych stanowisk. Przytoczone argumenty wskazują, że brak kilkuset warw w sekwencjach laminowanych osadów jezior Holzmaar i Soppensee jest znacznie bardziej prawdopodobny niż błąd chronologii warwowej Jeziora Gościąż. Jedyna istotnie opóźniona jest granica YD/PB, zdefiniowana zmianami składu izotopowego drewna, można jednak sądzić, że zmiany te nie są dobrym wskaźnikiem szybkich zmian klimatu.

Fig. 34. Synchronization of ¹⁴C calibration curve and the curves of δ^{18} O representing climatic variations in the Late Glacial and early Holocene. YD = Younger Dryas; PB = Preboreal. Synchronization of chronologies of the Lake Gościąż sediments and German pines requires one chronology to be shifted by *ca*. 200 years. The changes of δ^{13} C i δ D in German wood at the YD/PB boundary (Becker *et al.*, 1991) are represented by trend curves. The uncertainties of calendar age estimates of the YD/PB boundaries are indicated by horizontal bars. After Goslar *et al.* (1995a)



Rys. 34. Synchronizacja krzywej kalibracyjnej ¹⁴C i krzywych δ^{18} O reprezentujących zmiany klimatu w późnym vistulianie i na początku holocenu. YD = młodszy dryas; PB = preboreał. Zsynchronizowanie chronologii osadów Jeziora Gościąż i niemieckich sosen wymaga przesunięcia jednej z chronologii o ok. 200 lat. Zmiany δ^{13} C i δ D sosen niemieckich na granicy YD/PB (Becker *et al.*, 1991) są zilustrowane krzywymi wygładzonymi. Poziome odcinki z obu stron granicy YD/PB na krzywych δ^{18} O reprezentują niepewność określenia (±1σ) wieku kalendarzowego granicy. Rysunek pochodzi z publikacji Goslara *et al.* (1995a)

4.6. Zmiany atmosferycznej koncentracji radiowęgla na przelomie późnego glacjalu i holocenu

Znajomość krzywej kalibracyjnej ¹⁴C jest równoważna znajomości koncentracji ¹⁴C w atmosferze w dowolnej chwili czasu. Rekonstrukcję zmian koncentracji radiowęgla w atmosferze przedstawia rysunek 35. Dane uzyskane w badaniach osadów Jeziora Gościąż potwierdzają znaczny wzrost Δ^{14} C w atmosferze na początku młodszego dryasu (o 40÷70‰ w ciągu 300 lat). Wzrost jest wykazany przez cztery punkty pomiarowe, uzyskane w trzech niezależnych laboratoriach przy użyciu dwóch różnych rodzajów materiału (rys. 35*a*). Z drugiej strony, na początku holocenu koncentracja ¹⁴C w atmosferze spadła o 50÷70‰. Podobnie silnych zmian Δ^{14} C w atmosferze nie stwierdzono w całym przedziale objętym kalibracją radiowęglowej skali czasu (rys. 35*b*). Wystąpienie najsilniejszych zmian atmosferycznej koncentracji radiowęgla w okresie szczególnie szybkich globalnych zmian klimatu sugeruje, że oba zjawiska są związane wspólną przyczyną (Goslar *et al.*, 1995a). Dyskusja możliwych przyczyn zostanie przedstawiona w rozdziale 6.







Rys. 35. a: Rekonstrukcja atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w późnym vistulianie i na początku holocenu. Znaczenie symboli jest takie samo jak na poprzednich rysunkach. Dane kalibracyjne na podstawie niemieckiej chronologii sosny opuszczono. Zaniedbano błąd Δ^{14} C wynikający z niepewności określenia chronologii wieku chronologii warwowej Jeziora Gościąż. Połączona funkcja sklejana (Reinsch, 1967) dopasowana do danych z Jeziora Gościąż (——) i do danych koralowych (——) jest stosowana jako przebieg Δ^{14} C w dalszych obliczeniach modelowych (rozdz. 6). b: Rekonstrukcja atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w ostatnich 15 tysiącach lat. Liniami kropkowymi zamarkowano wzrost i spadek Δ^{14} C na początku i końcu młodszego dryasu

stat. Zanco de la constante de



5. MODELE OBIEGU WĘGLA NA ZIEMI DLA REKONSTRUKCJI PRZYCZYN ZMIAN KONCENTRACJI RADIOWĘGLA W ATMOSFERZE

5.1. Typy istniejących modeli i ich charakterystyka

Ilościowe przedyskutowanie przyczyn zmian koncentracji radiowęgla jest możliwe po przyjęciu modelu globalnego obiegu węgla. Stosowane obecnie modele obiegu węgla można w ogólności podzielić na fizyczne i parametryczne. W modelach GCM (General Circulation Models) cyrkulacja w oceanie i w atmosferze jest opisywana bezpośrednio prawami fizyki. Na przykład, model cyrkulacji w oceanie opracowany w Uniwersytecie w Princeton (Toggweiler *et al.*, 1989) wykorzystuje równanie dynamiki płynu, równanie ciagłości i równanie stanu (zależność gęstości wody od ciśnienia, temperatury i zasolenia). Cyrkulacja jest wymuszana działaniem wiatrów, których globalny rozkład prędkości stanowi zestaw danych wejściowych. W opisie numerycznym ocean jest podzielony na bardzo wiele trójwymiarowych pudełek i rzeczywista cyrkulacja wody jest przybliżona przez wymianę między pudełkami. Obliczenia w takim modelu są bardzo skomplikowane i z tego względu modele GCM pracują tylko w kilku ośrodkach naukowych na świecie (np. Heinze *et al.*, 1991; Sarmiento *et al.*, 1992).

W drugiej grupie modeli cyrkulację opisuje się jako wymianę między rezerwuarami Rezerwuary traktowane są jak dobrze wymieszane jednorodne ośrodki. Szczegóły cyrkulacji wewnątrz rezerwuarów są pomijane. Szybkość wymiany między rezerwuarami jest dopasowana tak, aby pewne przewidywania modelu były zgodne z rzeczywistością. Zasadniczymi rezerwuarami są: atmosfera, ocean i biosfera, podzielone na odpowiednie części. W pierwszych modelach stosowanych w obliczeniach zmian koncentracji ¹⁴C (3-pudełkowy -Houtermans *et al.*, 1973; 5- i 6-pudełkowy - Ekdahl, Keeling, 1973; 5-pudełkowy - Lal, 1985) współczynniki wymiany węgla między rezerwuarami były dobierane na podstawie znajomości wzajemnych stosunków koncentracji radiowęgla w stanie stacjonarnym. Modele kilkupudełkowe stosowane w badaniach wpływu oceanu na zmiany atmosferycznej koncentracji dwutlenku węgla w późnym glacjale (Sarmiento, Toggweiłer, 1984; Siegenthaler, Wenk, 1984; Knox, McElroy, 1984; Marino *et al.*, 1992) uwzględniały strumienie węgla organicznego w oceanie oraz realistyczne zależności między ciśnieniem cząstkowym pCO₂, Σ CO₂ i zasadowością w poszczególnych rezerwuarach. Te modele nie zajmowały się opisem

zmian koncentracji radiowegla. Do opisu zmian koncentracji CO2 i ¹⁴C spowodowanych spalaniem paliw kopalnych opracowany został model pudełkowo-dyfuzyjny (Oeschger et al., 1975; Siegenthaler, Oeschger, 1978). W modelu pudełkowo-dyfuzyinym (BD = ang. Box-Diffusion) rozkład koncentracji węgla i radiowegla w oceanie wraz z głebokością nie jest jednorodny i jest kontrolowany równaniem dyfuzji. Model BD był bodaj najczęściej stosowany w rozważaniach możliwych przyczyn naturalnych zmian atmosferycznej koncentracji radiowegla (Siegenthaler et al., 1980; Stuiver, Quay, 1980, 1981; Stuiver et al., 1991; Stuiver, Braziunas, 1993a). Jednak model BD przewiduje zbyt wolny transport industrialnego CO2 z atmosfery do oceanu. Pewnym ulepszeniem był model OD (Outcrop Diffusion), w którym dopuszczono, że na dużych szerokościach geograficznych istnieje bezpośredni kontakt głębin oceanicznych z atmosfera (Siegenthaler, 1983; Siegenthaler, Oeschger, 1987). Współczynniki wymiany i stała dyfuzji w modelach BD i OD były dobierane tak, by otrzymać zgodny z rzeczywistością rozkład koncentracji radiowegla w poszczególnych rezerwuarach. Wada modeli BD i OD jest, że stała dyfuzji, którą trzeba przyjąć do opisania rozkładu oceanicznej koncentracji radiowęgla w okresie prób z bronią jądrową, jest niemal dwukrotnie wieksza niż stała przyjęta do poprawnego opisu rozkładu radiowęgla w stanie naturalnym. Jednoczesny poprawny opis rozkładu radiowegla naturalnego i "bombowego" daje model adwekcyjnodyfuzyjny HILDA (Siegenthaler, Joos, 1992), w którym stała dyfuzji zależy od głębokości. Modyfikacje modelu BD zostały wprowadzone dla opisu szybkich i silnych antropogenicznych zmian koncentracji CO2 i ¹⁴C. Wydaje się, że w opisie naturalnych, niezbyt szybkich zmian model BD może być stosowany równie dobrze jak OD czy HILDA. Trzeba podkreślić, że modele BD i OD nie pozwalają przewidywać naturalnych zmian koncentracji dwutlenku wegla w powietrzu. Poza tym, traktowanie całego oceanu jako zbiornika horyzontalnie jednorodnego jest bardzo dużym uproszczeniem, gdyż, jak omówiono w rozdziale 1.6, geograficzny rozkład koncentracji radiowęgla w głębokim oceanie jest bardzo niejednorodny.

Próbę bardziej realistycznego opisu cyrkulacji w głębi oceanu dają modele wielopudełkowe (Keir, 1988; Broecker, Peng, 1986; Bard *et al.*, 1994). W tych modelach ocean podzielony jest na kilka rezerwuarów o wyraźnie różnych koncentracjach węgla i radiowęgla. Szczegóły jednego z tych modeli zostaną omówione w rozdziale 5.2.2.

5.2. Adaptacja i kalibracja modeli obiegu węgla dla rekonstrukcji przyczyn zmian atmosferycznej koncentracji radiowegla

5.2.1. Model pudelkowo-dyfuzyjny

Schemat modelu przedstawia rysunek 36, a opis stałych, zmiennych oraz parametrów modelu zawarto w tabeli 10. Opracowany program komputerowy pozwala zadawać dowolną

zmienność niektórych parametrów modelu w funkcji czasu Pełny zestaw równań modelu przedstawiony jest w dodatku 2.

Według modelu dobrze wymieszanymi rezerwuarami węgla są: atmosfera, biosfera lądowa i powierzchniowa warstwa oceanu. Strumienie węgla między atmosferą, oceanem a biosferą są proporcjonalne do mas węgla w odpowiednich rezerwuarach (równania BD-1...BD-3). Wyjątkiem jest strumień węgla z powierzchniowej warstwy oceanu do atmosfery, proporcjonalny do ciśnienia cząstkowego gazowego dwutlenku węgla w wodzie ($pCO_{2,m}$). Zmiany $pCO_{2,m}$ są związane ze zmianami ΣCO_2 czynnikiem Revelle ξ (dodatek 1). Koncentracja węgla w głębokim oceanie jest funkcją głębokości spełniającą równanie dyfuzji. W algorytmie numerycznym ocean jest podzielony na 42 poziome, dobrze wymieszane warstwy, a strumień węgla między sąsiednimi warstwami jest proporcjonalny do różnicy koncentracji przypadającej na jednostkę grubości warstwy (BD-3...BD-5). Współczynnik proporcjonalności K jest odpowiednikiem stałej dyfuzji. Strumienie radiowęgla są proporcjonalne do strumieni węgla. Radiowęgiel jest produkowany wyłącznie w atmosferze, a ulega rozpadowi promieniotwórczemu we wszystkich rezerwuarach.

Istotną modyfikacją modelu poczynioną w niniejszej pracy jest uwzględnienie czynników powodujących naturalne zmiany koncentracji CO2 w atmosferze. Są nimi: transport wegla z powierzchni w głab oceanu ("pompa biologiczna"; rozdz. 1.6, 3.4.2), zmiany zasadowości oceanu i zmiany masy biosfery lądowej. W modelu "pompy biologicznej" strumień węgla MD jest odprowadzany z powierzchniowej warstwy oceanu i jest uwalniany w warstwach położonych na głębokościach pomiędzy 550m a 1560m, w częściach proporcjonalnych do grubości tych warstw. Odpowiada to założeniu, że materia organiczna ulega równomiernemu rozkładowi w przedziale głębokości 550÷1560m. Przy takim założeniu model z dobrym przybliżeniem opisuje kształt średniego pionowego rozkładu ΣCO2 w oceanie (rys. 7a). W algorytmie obliczeniowym zadawana jest wartość tzw. wskaźnika szybkości opadania materii organicznej wMD. Bezwzględny strumień materii organicznej jest obliczany jako iloczyn tego wskaźnika i stałej dyfuzji K (tab. 10). Produktywność biofery oceanicznej jest bowiem limitowana dostępnością substancji odzywczych (rozdz. 1.6, 3.4.2), dostarczanych z głębi oceanu w tempie proporcionalnym do K. Taki sposób obliczania MD sprawia, że rozkład pionowy koncentracji wegla w oceanie (a także masa wegla zawartego w atmosferze) nie zmienia sie podczas zmian samej stałej K.

Zasadowość powierzchniowej warstwy oceanu nie występuje w modelu w sposób jawny. Odstępstwa stosunku p $CO_2/\Sigma CO_2$ od wartości nominalnej są wyrażone bezwymiarowym parametrem α . Model został opracowany w celu rekonstrukcji zmian koncentracji radiowęgla w atmosferze w okresie naturalnych zmian atmosferycznej koncentracji CO_2 pod koniec vistulianu. Dane o zmianach zasadowości w tym okresie nie są znane i, jak zostanie wykazane w rozdziale 5.3.2, dla powyższego celu ich znajomość nie jest potrzebna.

Zmiennym parametrem modelu jest również masa biosfery lądowej Skokowy wzrost zadanej masy N_{bp} wymusza wzrost strumienia atmosfera-biosfera (wzrost k_{ab} , tab. 10) i asymptotyczny wzrost biosfery N_b . Takie potraktowanie zagadnienia wynika z założenia, że przyrost biosfery na przełomie vistulianu i holocenu odbywał się wprawdzie kosztem CO₂ zawartego w powietrzu, lecz zależał od zmian klimatu a nie od koncentracji CO₂. Niezmienny natomiast jest średni czas przebywania węgla w biosferze.

Standardowy model BD opisuje obieg węgla w stanie stacjonarnym w okresie przedindustrialnym. Masy węgla w atmosferze, biosferze i całym oceanie oraz grubości warstw w oceanie przyjęto za Oeschgerem *et al.* (1975), Siegenthalerem i Oeschgerem (1987) oraz Siegenthalerem *et al.* (1980). Mniejsza masa węgla w warstwie powierzchniowej jest wynikiem działania "pompy biologicznej", powodującej zaniżenie powierzchniowej koncentracji ΣCO_2 o ok. 15%. Bezwzględna wydajność "pompy biologicznej" mieści się w zakresie oszacowań innych autorów (Marino *et al.*, 1992; Siegenthaler, Sarmiento, 1993; rozdz. 1.6). Czas wymiany atmosfera-ocean τ_{am} oraz stała dyfuzji K zostały dobrane w celu uzyskania odpowiedniej koncentracji ¹⁴C w powierzchniowej warstwie oceanu oraz średniej koncentracji w głębokim oceanie. Standardowy strumień węgla atmosfera-ocean: $F_{am}=17.4$ mol/m² yr zgadza się z większością innych oszacowań (rozdz. 1.5). Nieco większa niż podana w oryginalnych pracach wartość K wynika z wprowadzenia mechanizmu "pompy biologicznej".

Wartość czynnika Revelle ξ przyjęto jako stałą. Czynnik ten decyduje o wielkości zmian strumienia węgla ocean-atmosfera w przypadku zmieniającej się koncentracji CO₂ w atmosferze i w oceanie. Siegenthaler i Oeschger (1978, 1983) zwrócili uwagę, że czynnik Revelle zależy od Σ CO₂. Jak pokazano w dodatku 1, przy opisie zmian atmosferycznej koncentracji dwutlenku węgla w vistulianie (w zakresie 200÷280ppm), w odniesieniu do całego oceanu zastosowanie stałej wartości ξ jest niewiele gorsze niż przyjęcie wzoru podanego przez Siegenthalera i Oeschgera (1978).

Rys. 36. Schemat modelu pudelkowodyfuzyjnego obiegu węgla (BD) używanego w niniejszej pracy. Szczegółowe objaśnienia zawarte są w tekście, w tabeli 10 oraz w dodatku 2

Fig. 36. Schematic representation of the Box-Diffusion model (BD) of the global carbon cycle, used in this work. The detailed explanations are given in the text, in Table 10 and Appendix 2



Tabela 10

Wykaz zmiennych i parametrów używanych w modelu BD globalnego obiegu węgla (w nawiasach prostokątnych podano wielkości występujące w modyfikacjach modelu)

The state of the s	Opis	Wartość
Parametry state	Naminalna masa wegla w atmosferze	598 Gt
NaO	Nominalna masa wegla w nowierzchniowei	696 Gt
N _{m0}	warstwie oceanu	(1Gt=10 ¹² kg)
ΣCO _{2.m0} , pCO _{2.m0}	Nominalne stężenie molowe węgla i ciśnienie czastkowe CO ₂ na powierzchni oceanu	2.15 mol/m ³ ; 280 μatm
h	Grubość powierzchniowej warstwy oceanu	75 m
his hais	Grubości warstw w glębokim oceanie	$h_{1,1} = \int 25 \text{ m dia i} = 137$
"d.1a.+2		$n_{d_i} = 1560 \text{ m dla i} = 3842$
TI [T.J.]	Czas przebywania węgla w biosferze [i w DOC]	60 yr, [200 yr]
100-1-001	Czynnik Revelle	9
5	Pole powierzchni occanu	3.6 10 ¹⁴ m-
Aoc	Stala roznadu izotopu ¹⁴ C	1/8267 yr-1
A	Masa molowa wegla	12-10 ⁻³ kg/mol
μ		Wartość w modelu standardowym
Zmienne obliczane	Opis	$=N_{a0}$ = N_{m0} , 1440Gt lub [2150Gt]
N _a . N _m . N _b	warstwie oceanu i biosferze	
Not Not 12	Masy węgla w warstwach glębokiego oceanu	$\sum N_{d,j} = 38900001$
R, R ,	Względne koncentracje ¹⁴ C w rezerwuarach	1000‰, 947‰, 993‰, [922‰]
R_{11} R_{112}	Względne koncentracje 14C w glębi oceanu	średnio: 837‰
Na.1. Na.+2	Steżenia molowe węgla w oceanie	2.15 mol m
200 <u>2.m</u>		2.46 mol m ⁻³ dla i=42
2002.d.i	Ciépienie parcialne CO2 na powierzchni oceanu	=pCO _{2.m0}
pCO_{2m}	Maga words organicznego rozpuszczonego W	[1600Gt]
[Ndo]	oceanie	
Parametry zmienne	Opis	Wartość w modelu
niezależne		standar dowym
4	Względna szybkość produkcji izotopu 14C	patrz rozdz. 5.3.4
7	Czas wymiany węgla: atmosfera -	7.95 yr
-am	powierzchniowa warstwa oceanu	1100 - 74-
K	Stała dyfuzji w glębokim oceanie	4400 m-/vi
WARD	Wskaźnik szybkości opadania materii	$w_{MD} K = 5.8 \text{ mol/m}^2 \text{ vi}$
"MD	organicznej w głąb oceanu	the local data and the second data and the
0	Wskażnik proporcjonalności między pCO2 a	
u	ΣCO ₂ w powierzchniowej warstwie oceanu	
	(zależny od zasadowości)	
New [Ndow]	Docelowa masa biosfery lądowej [i DOC]	1440 GtC, [1600 GtC
[dC : dC]	Strumień węgla uciekającego z i dopływającego	[1.7 GtC/yr; 1.7 GtC/yr
(acout. a cinj	do obiegu	7
Parametry zależne	Opis	Zwiazer
kam. kma. kab. kba.	Odwrotności czasu przebywania węgla w	$k_{am} = 1/\tau_{am}, k_{ba} = 1/\tau_{ba}$
[k _{mdo} , k _{dom}]	rezerwuarach	kab=kba Nby Na
		$[k_{dom}=1/\tau_{do}]$
		[kmdo=kdom Ndon Nm
Г	Strumień wogla: atmosfera - occan	$F_{am} = k_{am} N_a (\mu A_{ac})$
r am	Strumień motorii organicznej w dab oceanu	MD=WADK HA
MD	Strumien materir organicziej w grąb oceanu	

5.2.2. Model PANDORA

Schemat modelu przedstawia rysunek 37. Pełny zestaw równań przedstawiony jest w dodatku 3. Standardowa wersja modelu została opublikowana przez Broeckera i Penga (1986) i Broeckera *et al.* (1990b). Model PANDORA nie był dotąd stosowany w obliczeniach zmian koncentracji radiowęgla w przeszłości.

Model uwzględnia zasadnicze aspekty oceanicznej cyrkulacji węgla opisane w rozdziale 1.6. W modelu ocean światowy podzielono na dziesięć rezerwuarów (rys. 37*a*). Rezerwuary #2 i #8 reprezentują warstwę powierzchniową oceanów na niskich szerokościach geograficznych. Rezerwuary pośrednie reprezentują wody o głębokości do 1000m, które na dużych szerokościach geograficznych mają kontakt z atmosferą (por. powstawanie NADW, AABW i upwelling opisane w rozdz. 1.6). Większość objętości oceanu zajmują rezerwuary głębokowodne.

Produktywność biosfery oceanicznej jest w modelu związana z cyklem fosforu (rys. 37b). Szybkość produkcji węgla organicznego jest zależna od stosunku Redfielda (rozdz. 1.6) i średniego czasu przebywania fosforu w warstwie powierzchniowej (tabela 11; równania PA-3 i PA-4 w dodatku 3). Rozkład materii organicznej odbywa się w rezerwuarach głębokich i pośrednich. Z produkcją substancji organicznej związane jest wytrącanie węglanu wapnia (rys. 37c). W modelu standardowym węglan wytrącany na powierzchni jest w całości rozpuszczany na dużych głębokościach. Rola sedymentacji węglanu powyżej lizokliny, który w rzeczywistości się nie rozpuszcza, zostanie przedyskutowana w rozdziale 5.3.4.

Obieg węgla nieorganiczego (DIC) jest związany z cyrkulacją wody (rys. 37*d*). W modelu została ona przedstawiona w formie ośmiu pętli (L1÷L8) reprezentujących główne kierunki rzeczywistej cyrkulacji wód oceanicznych. Zasadnicza wentylacja głębokiego oceanu ma źródło w północnym Atlantyku (NADW=L1+L2+L3). Silne mieszanie wód powierzchniowych i głębokich ma miejsce również w pasie wokółantarktycznym (pętla L5, L2, L6). Strumienie wód dopływających z dużych głębokości do rezerwuarów pośrednich (L1+L6 w północnym Pacyfiku i L1+L2+L3 w pd. Atlantyku) dzielą się na dwie części, z których jedna przepływa przez rezerwuar powierzchniowy. Podział strumieni na części odbywa się w stosunkach oznaczonych literami g i f. Wartości czasów przebywania fosforu w poszczególnych rezerwuarach, tempa wytrącania i rozpuszczania węglanów oraz strumieni wody w poszczególnych pętlach przyjęto za Broeckerem (1990), z wyjątkiem czasu przebywania fosforu w północnym Pacyfiku.

Wymiana CO₂ między powierzchnią oceanu i atmosferą jest proporcjonalna do ciśnień cząstkowych dwutlenku węgla w wodzie i w atmosferze (równania PA-3+PA-5 w dodatku 3). Bezwzględną wartość ciśnienia pCO₂(aq) można obliczyć znając koncentrację węgla nieorganicznego Σ CO₂, rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie, zasadowość i stałe równowagi reakcji dysocjacji kwasu węglowego (dodatek 1). Rozpuszczalność dwutlenku

wegla i stałe równowagi są funkcjami temperatury i zasolenia. Dla ciśnienia cząstkowego pCO₂(ag) jako funkcji temperatury najwieksze znaczenie ma temperaturowa zależność rozpuszczalności. Przykładowo, w całkowitym wzroście ciśnienia cząstkowego między 2°C a 22°C udział temperaturowej zależności rozpuszczalności CO2 jest pięciokrotnie większy niż udział temperaturowej zależności wszystkich innych stałych. W zaadaptowanej w niniejszej pracy numerycznej wersji modelu zależność tę uwzględniono przyjmując, że rozpuszczalność dwutlenku w rezerwuarach #2 i #8 jest dwukrotnie mniejsza niż w pozostałych rezerwuarach. Jest to równoważne założeniu, że woda powierzchniowa oceanu w niskich szerokościach geograficznych jest o ok. 20°C cieplejsza niż w obszarach podbiegunowych. Natomiast bezwzględne wartości rozpuszczalności CO2, zasadowości i stałych równowagi nie są w modelu wykorzystywane. Model jest przeznaczony do obliczeń koncentracji radiowegla z uwzglednieniem późnoglacjalnych zmian atmosferycznej koncentracji dwutlenku węgla. Jak przedstawiono w dyskusji w rozdziale 3.4.2, głównymi przyczynami wzrostu atmosferycznej koncentracji CO2 w tym okresie były: wzrost biosfery lądowej, zmniejszenie wydajności "pompy biologicznej" oraz zmniejszenie zasadowości. Dwa pierwsze czynniki powodowały zmiane całkowitej koncentracji wegla nieorganicznego (ΣCO₂) na powierzchni oceanu, zaś zmiana zasadowości wpływała na zmianę stosunku koncentracji gazowego dwutlenku (CO2(aq)) do całkowitego wegla nieorganicznego. W prezentowanej wersji modelu przyjęto, że przy stałej zasadowości zmiany ciśnienia CO2 są w każdym rezerwuarze związane ze zmianami ΣCO2 za pomocą czynnika Revelle, a zależność pCO2(aq) od zasadowości wyrażono przez bezwymiarowy współczynnik α (równanie PA-5), nominalnie równy jedności dla okresu przedindustrialnego. Zmiany ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla w poszczególnych rezerwuarach są więc tu zależne do odstępstw koncentracji ΣCO_2 i współczynnika α od wartości nominalnych. Przyjęto takie wartości nominalne ΣCO_2 w poszczególnych rezerwuarach, by ciśnienia cząstkowe pCO2(aq) obliczone wzorem PA-5 odpowiadały wartościom podanym przez Broeckera et al. (1990b). Tak zdefiniowana nominalna koncentracja ΣCO_2 jest funkcja rozpuszczalności, zasadowości, zasolenia i temperatury.

Wartości całkowitej koncentracji węgla nieorganicznego (DIC) i koncentracji radiowęgla w poszczególnych rezerwuarach oraz ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla w rezerwuarach powierzchniowych w okresie przedindustrialnym podane są na rysunku 37*f*. Model poprawnie przewiduje zmniejszenie koncentracji DIC na powierzchni względem głębin oceanu. Większe wartości powierzchniowej ΣCO₂ na dużych szerokościach geograficznych są odzwierciedleniem wynoszenia wód głębokich. Wyjątkiem jest rezerwuar północnego Atlantyku, gdzie ma miejsce najsilniejsze opadanie wód w głąb oceanu. Poprawne jest również przewidywanie przez model największej koncentracji DIC w głębokim Pacyfiku (rys. 7*a*).





Rys. 37. Schemat modelu PANDORA obiegu węgla używanego w niniejszej pracy. a: Układ, objętości i pola powierzchni oceanicznych rezerwuarów modelu. b: Schemat cyklu fosforu w oceanie. Podane zostały czasy przebywania fosforu w rezerwuarach powierzchniowych oraz współczynniki podziału strumienia materii organicznej rozkładanej w głębi oceanu. c: Schemat cyklu węglanów. Podano stosunek ilości węgla w formie węglanowej i organicznej w materii biogenicznej oraz współczynniki podziału strumienia węglanów rozpuszczanych w głębi oceanu. d: Schemat obiegu wody w oceanie i wymiany CO₂ między oceanem a atmosferą. Obieg wody jest reprezentowany ośmioma pętłami. Literami "g" i "f" oznaczono części strumieni przepływających przez rezerwuary powierzchniowe. Strumień CO₂ między rezerwuarami oceanicznymi a atmosferą jest proporcjonalny do różnicy ciśnień parcjalnych CO₂ w wodzie i w powietrzu oraz do powierzchni rezerwuarów. e: Rozkład koncentracji PO4 w oceanie w modelu standardowym. f: Rozkład stężenia molowego węgla nieorganicznego w wodzie, ciśnienia parcjalnego CO₂ na powierzchni oceanu oraz koncentracji radiowęgla (w odniesieniu do standardu aktywności współczesnej biosfery) w modelu standardowym

Fig. 37. Schematic representation of the PANDORA model used in this work. a: Configuration, volume and surface area fractions of oceanic reservoirs. b: Scheme of oceanic phosphorus cycle. Residence times of phosphate in surface reservoirs are given. Also shown is the fate of the phosphorus atoms removed from the surface water in organic form. c: Scheme of oceanic carbonate cycle. The ratios of carbonate to organic carbon removed from surface reservoirs in biogenic particulate forms are given. d: Scheme of water cycle and CO₂ exchange between oceans and atmosphere. The water cycle is represented by eight loops. The letters "g" and "f" determine the division of water fluxes through the surface reservoirs. The flux of CO₂ between ocean and atmosphere is proportional to the difference of partial CO₂ pressures in the air and in water, and to the surface area. e: Distribution of oceanic PO₄ in the standard model. f: Distribution of dissolved inorganic carbon, partial pressure of CO₂ at the surface and radiocarbon concentration (with respect to the standard modern biosphere) in the standard model

Tabela 11

Wykaz zmiennych i parametrów używanych w modelu PANDORA globalnego obiegu węgla (w nawiasach prostokątnych podano wielkości występujące w modyfikacjach modelu)

Parametry stale	Opis	Wartość
N _{a0}	Nominalna masa węgla w atmosferze	$600 \text{ Gt} (1\text{Gt}=10^{12}\text{kg})$
C _{0.1} , p0	Nominalne stężenie molowe węgla i ciśnienie cząstkowe CO ₂ na powierzchni oceanu	patrz tekst; 280 µatm
V ₁ V ₁₀	Objętości rezerwuarów w oceanie	rys. $37a (\Sigma V_{1}=13.68 \cdot 10^{17} \text{m}^{3})$
A1A10	Pola powierzchni rezerwuarów w oceanie	rys. 37a ($\Sigma A_i = 3.6 \ 10^{14} \ m^2$)
RO	Stosunek Redfielda (C:P w materii organicznej)	130
fP ₂₁ fP ₈₁₀	Współczynniki podziału rozpuszczanej subst. organicznej w poszczególnych rezerwuarach	rys. 37b
RM1RM9	Ccarb/Corg w opadającej materii biogenicznej	rvs. 37c
fM ₂₁ fM ₈₁₀	Współczynniki podziału masy opadającego węglanu na poszczególne rezerwuary	rys. 37c
ξi	Czynnik Revelle	9
soli	Wskaźnik rozpuszczalności	l dla i=2,8; 2 dla i=1,3+7,9,10
<i>f</i> , <i>g</i>	Współczynniki podziału strumienia wody	0.65, 0.65 (rvs. 37d)
τ _{ba}	Czas przebywania węgla w biosferze	40 vr
λ	Stala rozpadu izotopu ¹⁴ C	1/8267 yr ⁻¹
μ	Masa molowa węgla	12 ·10 ⁻³ kg/mol
Zmienne obliczane	Opis	Wartość w modelu standardowym
P ₁ P ₁₀	Stężenia molowe fosforu (ΣPO_4) w rezerwuarach	rvs. 37e
P _{tot}	Średnie stężenie molowe fosforu w oceanie	1.8 mmol/m ³
C1 C10	Stężenia molowe wegla (ΣCO_2) w oceanie	rvs. 37f
C _{tot}	Średnie stężenie węgla fosforu w oceanie	2.25 mol/m ³
pC_i	Ciśnienia parcjalne CO2 na powierzchni wody	rvs. 37f
R_a , R_b , R_i	Względne koncentracje 14C w rezerwuarach	rys. 37f
N _a , N _b	Masy węgla w atmosferze i biosferze lądowej	$=N_{a0}, 2150 \text{ Gt}$
Pa	Ciśnienie CO ₂ w atmosferze	=p0
Param. zmienne	Opis	Wartość w modelu
niezależe		standardowym
9	Względna szybkość produkcji izotopu 14C	patrz rozdz. 5.3.4
P	Szybkość wymiany węgla na powierzchni oceanu	15 mol/m^2 yr (przy $p_a=280 \mu \text{atm}$)
TP _j	Czasy przebywania fosforu w rezerwuarach	rys. 37b
Li	Strumienie wody w cyrkulacji oceanicznej	rys. 37d
α	Współcz, proporcjonalności między pCO_2 a ΣCO_2 na powierzchni oceanu (zależny od zasadowości)	1
N _{bp}	Docelowa masa biosfery lądowej	2150 Gt 1
$[\Phi P]$	Strumień fosforu z rezerwuarów #2 i #8	[0]
$[\Phi C_{out}: \Phi C_{in}]$	Strumień węgla uciekającego z i dopływającego do obiegu	[1.85 GtC/yr; 1.85 GtC/yr]
Parametry zmienne zależne	Opis	Związek
τ _{ab}	Czas wymiany atmosfera-biosfera	tab=tba Na Nbp

Opisywany modelem rozkład ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla w powierzchniowej warstwie oceanu jest silnie niejednorodny. Najniższe ciśnienie występuje na powierzchni północnego Atlantyku. Jest to spowodowane zaniżeniem koncentracji DIC w związku z brakiem wynoszenia wód głębokich. Tak więc w północnym Atlantyku strumień netto dwutlenku węgla z atmosfery do oceanu jest największy. Zaniżenie ciśnienia CO_2 w północnym Atlantyku o 30÷40 µatm jest zgodne z wynikami bezpośrednich pomiarów (Tans *et al.*, 1990). Największe ciśnienie cząstkowe CO_2 model przewiduje w północnym Pacyfiku. Można je tłumaczyć silnym wynoszeniem wód głębokich w tym rejonie. Jednak bezpośrednie pomiary (Tans *et al.*, 1990) wskazują, że ciśnienie dwutlenku węgla na powierzchni północnego Pacyfiku tylko nieznacznie przewyższa wartość ciśnienia atmosferycznego CO_2 . Ciśnienia cząstkowe CO_2 w rezerwuarach powierzchniowych modelu są nieznacznie mniejsze niż w atmosferze, podczas gdy według pomiarów w strefie równikowej oceanów są one wyższe o ok. 30 µatm.

Trzeba dodać, że czas przebywania fosforu w północnym Pacyfiku przyjęty w niniejszej wersji modelu (150 lat) jest znacznie krótszy od wartości 500 lat podanej przez Broeckera *et al.* (1990b). Przy czasie przebywania 500 lat otrzymywano bowiem w stanie stacjonarnym wysoką wartość koncentracji węgla nieorganicznego w pośrednim rezerwuarze północnego Pacyfiku (ok. 2.4 mol/m³) i nierealnie wysoką wartość ciśnienia cząstkowego CO₂ w tym rezerwuarze. W przyjętym reżimie cyrkulacji jedynym źródłem wody dla pośredniego rezerwuaru północnego Pacyfiku (#9) jest głęboki Pacyfik (#10), o największej koncentracji węgla nieorganicznego. Tak więc, przy słabej produktywności biosfery ($\tau POA=500$ lat), koncentracje DIC w tym rezerwuarze i w głębokim Pacyfiku winny być niemal równe. Trzeba również dodać, że we wcześniejszej wersji modelu PANDORA (Broecker, Peng, 1986), w której pośredni rezerwuar północnego Pacyfiku zajmował 4 razy mniejszą objętość niż w publikacji Broeckera *et al.* (1990), podany przez autorów czas przebywania fosforu wynosił jedynie 60 lat. Być może wartość podana w pracy Broeckera *et al.* (1990) jest po prostu wynikiem błędu drukarskiego.

Wartość stałej wymiany dwutlenku węgla między powierzchnią oceanu a atmosferą $F=15 \text{mol/m}^2$ yr (rozdz. 1.5) została dobrana tak, by koncentracja radiowęgla w rezerwuarach powierzchniowych była zgodna z obserwowaną w niskich szerokościach geograficznych. Dla wszystkich rezerwuarów przyjęto taką samą wartość stałej *F*. Wprawdzie szybkości wiatrów i szybkości wymiany CO₂ są w rejonach subpolarnych wyższe niż w tropikach (rozdz. 1.5), jednak efekt ten jest kompensowany sezonowym zamarzaniem części powierzchni oceanu. Tym samym argumentem uzasadniano przyjęcie stałej szybkości wymiany w innych modelach obiegu węgla (np. w modelu HILDA, Siegenthaler, Joos, 1992). Model poprawnie opisuje rozkład koncentracji radiowęgla w oceanie (rozdz. 1.6). Z rezerwuarów pośrednich najwyższa koncentracja radiowęgla występuje w północnym Atlantyku; w pozostałych rezerwuarach pośrednich jest ona o ponad 50‰ niższa niż na powierzchni dla niskich szerokości geograficznych. Szczególnie wyraźne obniżenie koncentracji ¹⁴C w północnym Pacyfiku jest

rezultatem wynoszenia wód głębokich. Najniższa koncentracja radiowęgla występuje w głębinach Oceanu Indyjskiego i Pacyfiku.

Model PANDORA umożliwia uwzględnienie mechanizmów naturalnych zmian atmosferycznej koncentracji CO₂ w bardzo podobny sposób jak zmodyfikowany model BD. Wydajność "pompy biologicznej" w oceanie jest w modelu określona strumieniem fosforu opadającego w głąb oceanu z rezerwuarów powierzchniowych i pośrednich. Zmiany tej wydajności można modelować zmieniając czasy przebywania fosforu w poszczególnych rezerwuarach. Efekty zmian zasadowości i rozmiarów biosfery lądowej zostały uwzględnione tak samo jak w opisywanej wyżej wersji modelu BD. Ponieważ zmiany zasadowości wody oceanicznej w późnym glacjale były w stosunku do tempa mieszania wód powolne (rozdz. 3.4.2), przyjęto, że względne zmiany zasadowości były we wszystkich rezerwuarach takie same.

Trzeba podkreślić, że opisy pionowego transportu węgla nieorganicznego (i wody) w oceanie w obydwu stosowanych modelach różnią się zasadniczo między sobą. Według modelu BD pionowa wymiana wody odbywa się drogą dyfuzji turbulentnej, zaś model PANDORA traktuje wymianę jako efekt wielkoskalowych prądów konwencyjnych. W rzeczywistym oceanie mieszanie pionowe wód jest efektem działania obu mechanizmów. Ocenia się, że strumień prądów konwekcyjnych związanych z cyrkulacją NADW wynosi ok. 20Sv (1Sv=10⁶m³/s; np. Broecker *et al.*, 1988; Schmitz, McCartney, 1993; Rahmstorf, 1995). Strumień NADW w standardowym modelu PANDORA (L1+L2+L3) został dobrany tak, aby symulować faktyczną przeciętną koncentrację radiowęgla w głębokim oceanie. Jest on większy niż 20Sv (30Sv - Broecker *et al.*, 1990b), gdyż w modelu reprezentuje on również efekty działania dyfuzji turbulentnej. Opis modelowy rzeczywistych procesów pionowej cyrkulacji w oceanie ma więc charakter pośredni między opisami w modelach używanych w niniejszej pracy.

5.3. Szczególne zagadnienia globalnego obiegu węgla, istotne dla modelowania zmian atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w przeszłości

Spośród czynników istotnych dla atmosferycznej koncentracji radiowęgla w przeszłości najlepiej zrekonstruowane są zmiany natężenia ziemskiego pola magnetycznego i zmiany koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze. Obecnie wydaje się (np. Stuiver *et al.*, 1991; Stuiver, Braziunas, 1993), że w holocenie zmiany atmosferycznej koncentracji ¹⁴C były sterowane głównie polem magnetycznym Ziemi. W tym okresie koncentracja atmosferycznego dwutlenku węgla była mniej więcej stała. Na przełomie vistulianu i holocenu, którego dotyczy niniejsza praca, miały miejsce silne zmiany koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze. W pracy podjęto więc próbę wykorzystania dokładnej znajomości koncentracji CO₂ w modelowaniu zmian koncentracji radiowegla.

Przedstawione wcześniej dwa modele globalnego obiegu węgla umożliwiają uwzględnienie zmian wydajności "pompy biologicznej", zmian parametru reprezentującego zasadowość oceanu oraz zmian rozmiarów biosfery. W przeprowadzonych eksperymentach zmieniano pojedyncze parametry modeli tak, aby uzyskać zmianę koncentracji CO₂ w granicach 200÷280µatm. Jednocześnie rejestrowane były zmiany koncentracji radiowęgla w atmosferze Zestawienie eksperymentów przedstawiono w tabeli 12, a uzyskane wyniki ilustruje rysunek 38.

W każdym eksperymencie szybkość produkcji radiowęgla dobierano tak, aby w modelu standardowym podtrzymywała ona standardową koncentrację radiowęgla w atmosferze. W każdym eksperymencie symulowano cyrkulację węgla przez 3000 lat po skokowej zmianie odpowiedniego parametru modelu i przez następne 3000 lat po przywróceniu parametrowi wartości pierwotnej. We wszystkich eksperymentach (z wyjątkiem PA*PtC*) okres 3000 lat po zmianie parametru był wystarczający dla ustalenia się nowego stanu równowagi. Cztery eksperymenty dotyczyły wpływu zmian masy biosfery na zmianę koncentracji CO_2 i ^{14}C , pozostałe eksperymenty ilustrują wpływ różnych mechanizmów oddziaływania oceanu na koncentrację CO_2 i ^{14}C w atmosferze.

5.3.1. Wpływ zmian masy biosfery na przełomie vistulianu i holocenu na zmiany koncentracji radiowęgla w atmosferze

Przyrost biosfery na przełomie vistulianu i holocenu jest określony na ok. 500 GtC (Leuenberger et al., 1992; rozdz. 3.4.2). Możliwe, że przyrost biosfery lądowej w tym okresie był większy (1300 GtC - Adams et al., 1990) i był skompensowany zmniejszeniem masy węgla organicznego rozpuszczonego w oceanie (DOC; rozdz. 3.4.2). Oryginalne modele BD i PANDORA nie uwzględniają rezerwuaru węgla organicznego rozpuszczonego w oceanie. Rezerwuar DOC był uwzględniony np. w modelu pudełkowym przedstawionym przez Siegenthalera i Sarmiento (1993). W modelu tym węgiel do rezerwuaru DOC przedostaje się z powierzchniowej warstwy oceanu i jest uwalniany z DOC w głębokim oceanie. W niniejszej pracy, w wersji pochodnej modelu BD, założono dla uproszczenia, że rezerwuar DOC wymienia wegiel z powierzchniową warstwą oceanu (równania BD-3a,b i BD-9a,b; odpowiednie dodatkowe wielkości podano w tabeli 10 w nawiasach prostokątnych). Takie uproszczenie pozwala oddzielić zbadanie wpływu zmian wydajności "pompy biologicznej" (wyrażonej niezależnym parametrem MD) na zawartość CO₂ i ¹⁴C w atmosferze od zbadania wpływu wyłącznie zmian w rozmiarach biosfery. Standardową wielkość rezerwuaru DOC i czas przebywania w nim węgla przyjęto za Siegenthalerem (1993). Wprowadzono możliwość zmian masy DOC w sposób identyczny jak dla masy biosfery lądowej (rozdz. 5.2.1).

W oryginalnej wersji modelu BD biosfera lądowa zawierała ok. 1440 GtC (Siegenthaler et al., 1980). Nowsze dane (rys. 10; rozdz. 1.7) wskazują, że rozmiar biosfery lądowej biorącej udział w obiegu jest istotnie większy. W eksperymentach BDNb i BDNb1 zmieniano masę

Tabela 12

Zestawienie symulacji określających wpływ zmian atmosferycznej koncentracji CO₂ w zakresie 200+280ppm na zmiany koncentracji ¹⁴C w atmosferze. (CO₂)→ i (Δ¹⁴C)→ oznaczają wartości po ustaleniu się nowego stanu stacjonarnego cyrkulacji. Δ jest zdefiniowana jako różnica między Δ¹⁴C bezpośrednio obliczoną podczas eksperymentu a wartością obliczoną przy przyjęciu liniowej zależności pomiędzy Δ¹⁴C a pCO₂: Δ = Δ¹⁴C-(pCO₂-280) Y_∞/(X_∞-280). Dwie maksymalne wartości Δ (Δmax→ i Δmax←) dotyczą odpowiednio okresu po zmianie parametru modelu i po przywróceniu parametrowi wartości pierwotnej

Symbol	Opis eksperymentu	Wartość parametru modelu po zmianie	$\begin{array}{l} X_{\infty} = (CO_2)_{\rightarrow}; \\ Y_{\infty} = (\Delta^{14}C)_{\rightarrow} \end{array}$	$Y_{\infty}/(X_{\infty}-280);$ $\Delta \max_{\rightarrow} / \Delta \max_{\leftarrow}$
BDNb	Zmiana masy biosfery lądowej N _{bp}	1440↔840 GtC	313.7 μatm; -2.3 ‰	-5.4‰/80µatm; -3.0‰ / 8.5‰
BDNb1	Zmiana masy biosfery lądowej N _{bn}	2150↔1550 GtC	313.8 µatm;	-6.6‰/80μatm;
BD <i>Ndc</i>	Zmiana masy biosfery lądowej N _{hn} i węgla organi- cznego w oceanie N _{doa}	2150↔850 GtC; 1600↔2300 GtC	313.6 µatm; -0.6 ‰	-1.4‰/80μatm; -9.0‰ / 27.1‰
PANb	Zmiana masy biosfery lądowej N _{hn}	2150⇔1550 GtC	320.3 μatm; -4.7 ‰	-9.3 ‰/80µatm; 5.7‰ / -4.9‰
BDα	Skokowa zmiana wskażnika zasadowości α	1↔0.7	203.2 μatm; 20.5 ‰	-21.4‰/80µatm;
BDMD	Skokowa zmiana szybkości opadania subst. organicznej wMD K	5.8↔7.6mol/m ² yr	205.2 μatm; 20.3 ‰	-21.6 ‰/80µatm; -2.9‰ / 1.3‰
ΡΑα	Skokowa zmiana wskaźnika zasadowości α	1↔0.68	200.0 μatm; 25.3 ‰	-25.4‰/80µatm;
ΡΑτῦ	Skokowa zmiana czasu τ_5 przebywania fosforu w rezerwuarze #5	100 ↔ 6 yr	199.0 μatm; 27.5 ‰	-27.3‰/80µatm; -5.8‰ / 1.8‰
ΡΑτ/-9	Skokowa zmiana czasów przebywania fosforu τ_i w rezerwuarach #1,3,7,9	#1,3,7: 500↔100 yr #9: 150↔30 yr	199.1 μatm; 35.0 ‰	-34.6‰/80µatm; -7.8‰ / 2.6‰
PAPtot	Zmiana P_{tot} (i C_{tot}) poprzez jednostajny dopływ/odpływ fosforu do/od #2 i #8 przez 1600 lat	1.80↔2.43 mmol/m ³ (2.25↔2.26 mol/m ³)	199.5 μatm; 25.3 ‰	-25.0‰/80µatm; -5.0‰ / 5.2‰
PAP1C	Zmiana P_{tot} i C_{tot} poprzez jednostajny odpływ fosforu i węgla w stosunku Redfielda od #2 18 przez 1600 lat	2.43→1.80 mmol/m ³ 2.26→2.18 mol/m ³	188.8 µatm; 53.9 ‰ ¹	

biosfery lądowej o 500 GtC, z tym że masy biosfery (a także masy całego węgla w będącego obiegu i bezwzględne szybkości produkcji radiowęgla w atmosferze) w modelach standardowych były różne. Porównanie eksperymentów wskazuje, że zmiany CO₂ i ¹⁴C słabo zależą od standardowej masy biosfery.

W obu eksperymentach zmiana koncentracji radiowęgla w atmosferze nie przekroczyła 5‰. W przypadku, gdy wzrost masy biosfery lądowej był większy niż 500GtC, lecz był częściowo skompensowany zmniejszeniem rezerwuaru DOC (eksperyment BDNdc), wzrost koncentracji ¹⁴C w atmosferze był (przy takim samym zmniejszeniu koncentracji CO₂) mniejszy od 1‰. Znaczny przyrost biosfery lądowej, której rezerwuar jest w najbliższym kontakcie z atmosferą, kompensuje bowiem w tym przypadku efekt zmniejszenia atmosferycznego rezerwuaru węgla.

Wszystkie eksperymenty przewidują, że przyrost biosfery na początku holocenu powodował zmniejszenie ciśnienia CO₂ w atmosferze o 35÷40µatm. Podobną zmianę koncentracji dwutlenku węgla przewidzieli Broecker i Peng (1993) przy pominięciu kompensacji związanej z wytrącaniem i rozpuszczaniem węglanów (rozdz. 3.4.2). Trzeba podkreślić, że żaden z przeprowadzonych eksperymentów nie uwzględniał procesów wytrącania i rozpuszczania.

We wszystkich eksperymentach szczególnie silne zmiany koncentracji CO_2 i ¹⁴C wystąpiły w 100÷200–letnim przejściowym okresie najszybszych zmian masy biosfery (rys. 38). W tym okresie również zaznaczyły się najsilniejsze odstępstwa od liniowej zależności między zmianą koncentracji CO_2 i ¹⁴C. Odstępstwa od zależności liniowej przekroczyły 10‰ jedynie w przypadku eksperymentu BD*Ndc*. Można się spodziewać, że przyrost biosfery na przełomie vistulianu i holocenu był znacznie wolniejszy niż w przeprowadzonych eksperymentach i anomalne "przejściowe" zachowanie koncentracji CO_2 i ¹⁴C było w tym okresie zaniedbywalnie małe.

5.3.2. Oddziaływanie oceanu na zmiany koncentracji dwutlenku węgla i radiowęgla w atmosferze na przełomie vistulianu i holocenu

Zasadniczymi przyczynami wzrostu atmosferycznej koncentracji dwutlenku węgla na przełomie vistulianu i holocenu było zmniejszenie wydajności "pompy biologicznej" oraz zmniejszenie zasadowości. Związek między zmianami koncentracji CO_2 i ¹⁴C spowodowanymi obydwoma mechanizmami zbadano w eksperymentach przedstawionych w dolnej części tabeli 12 i zilustrowanych na rysunku 38. W eksperymentach zmieniano w sposób skokowy parametry modelu tak, aby zmiana atmosferycznej koncentracji CO_2 w stanie stacjonarnym wynosiła 80ppm.



W modelu Box-Diffusion zmiany wydajności "pompy biologicznej" i wskaźnika zasadowości dają w stanie stacjonarnym niemal identyczne zmiany koncentracji radiowęgla. Skokowa zmiana zasadowości powoduje początkowo szybsze zmiany zarówno Δ^{14} C, jak i pCO₂ niż skokowa zmiana pompy biologicznej. Jest to spowodowane tym, że przy zmianie zasadowości ciśnienie cząstkowe CO₂ w wodzie zmienia się momentalnie, natomiast po zmianie wydajności pompy biologicznej koncentracja węgla nieorganicznego w wodzie zmienia się stopniowo. Jednak związek między zmianami Δ^{14} C i pCO₂ jest niemal liniowy (odstępstwa od liniowości są w okresie wzrostu pCO₂ mniejsze od 2.5‰), a współczynnik zależności liniowej Δ^{14} C=f(pCO₂-280) jest dla obu eksperymentów praktycznie nierozróżnialny. Tak więc, aby w symulacjach za pomocą modelu BD uwzględnić wpływ obu mechanizmów na zmiany koncentracji radiowęgla w atmosferze, można wybrać dowolną kombinację przebiegu zmian obu parametrów, byle tylko dawała ona zmiany koncentracji CO₂ zgodne z obserwowanymi.

Podobnie, niemal identyczny jest związek między zmianami pCO₂ i Δ^{14} C symulowanymi modelem PANDORA w eksperymentach PA α , PA τ 5 i PAPtot. Większą niż w modelu BD zmianę Δ^{14} C należy wiązać z pionowym wymieszaniem rezerwuarów oceanicznych. Sprawia ono, że zmiany rozkładu koncentracji w głębi oceanu oddziałują w modelu PANDORA niemal bezpośrednio na atmosferę, podczas gdy w modelu BD układ wielu warstw wody oceanicznej działa jak bufor, separujący atmosferę od głębokiego oceanu. Eksperyment PA τ 5 jest symulacją zmiany wydajności biosfery oceanicznej w pasie wokółantarktycznym. Symulacja zmiany wydajności biosfery w innych rejonach (eksperyment PA τ 1-9) daje wzrost Δ^{14} C wyższy o 8÷10‰ niż w przypadku pozostałych symulacji. Wynika to z anomalnie wysokiego ciśnienia cząstkowego pCO₂, przy jednocześnie niskiej koncentracji 1⁴C w powierzchniowym rezerwuarze #9 (rys. 37*f*), co sprawia, że zmiany Σ CO₂ w tym rezerwuarze oddziałują szczególnie silnie na atmosferyczną koncentrację radiowęgla.

Rys. 38. Zmiany koncentracji α . CO₂; b: ¹⁴C w atmosferze, spowodowane skokowymi zmianami niektórych parametrów modeli BD (-----) i PANDORA (-----), obliczone w eksperymentach zestawionych w tabeli 12. Poszczególne krzywe dotyczą następujących eksperymentów: Nb = BDNb i PANb; Corg = BDMD i PA $\tau 5$; $\alpha = BD\alpha$ i PA α ; Ptot = PAPtot; PtC = PaPtC. Krzywa F odpowiada zwiększeniu szybkości wymiany CO₂ między oceanem a atmosferą o 60%

Fig. 38. Variations of atmospheric α : CO₂; b: ¹⁴C concentrations, after stepwise change of selected parameters of Box-Diffusion (-----) and PANDORA (-----) models, calculated in simulations listed in Table 12. The particular curves concern the following simulations: Nb = BDNb i PANb; Corg = BDMD i PA τ 5; α = BD α i PA α ; Ptot = PAPtot; PtC = PaPtC. Curve F corresponds to an increase of CO₂ exchange rate between ocean and atmosphere by 60%

129





W modelu Box-Diffusion zmiany wydajności "pompy biologicznej" i wskaźnika zasadowości dają w stanie stacjonarnym niemal identyczne zmiany koncentracji radiowęgla. Skokowa zmiana zasadowości powoduje początkowo szybsze zmiany zarówno Δ^{14} C, jak i pCO₂ niż skokowa zmiana pompy biologicznej. Jest to spowodowane tym, że przy zmianie zasadowości ciśnienie cząstkowe CO₂ w wodzie zmienia się momentalnie, natomiast po zmianie wydajności pompy biologicznej koncentracja węgla nieorganicznego w wodzie zmienia się stopniowo. Jednak związek między zmianami Δ^{14} C i pCO₂ jest niemal liniowy (odstępstwa od liniowości są w okresie wzrostu pCO₂ mniejsze od 2.5‰), a współczynnik zależności liniowej Δ^{14} C=f(pCO₂-280) jest dla obu eksperymentów praktycznie nierozróżnialny. Tak więc, aby w symulacjach za pomocą modelu BD uwzględnić wpływ obu mechanizmów na zmiany koncentracji radiowęgla w atmosferze, można wybrać dowolną kombinację przebiegu zmian obu parametrów, byle tylko dawała ona zmiany koncentracji CO₂ zgodne z obserwowanymi.

Podobnie, niemal identyczny jest związek między zmianami pCO₂ i Δ^{14} C symulowanymi modelem PANDORA w eksperymentach PA α , PA $\tau 5$ i PAPtot. Większą niż w modelu BD zmianę Δ^{14} C należy wiązać z pionowym wymieszaniem rezerwuarów oceanicznych. Sprawia ono, że zmiany rozkładu koncentracji w głębi oceanu oddziałują w modelu PANDORA niemal bezpośrednio na atmosferę, podczas gdy w modelu BD układ wielu warstw wody oceanicznej działa jak bufor, separujący atmosferę od głębokiego oceanu. Eksperyment PA $\tau 5$ jest symulacją zmiany wydajności biosfery oceanicznej w pasie wokółantarktycznym. Symulacja zmiany wydajności biosfery w innych rejonach (eksperyment PA $\tau 1-9$) daje wzrost Δ^{14} C wyższy o 8+10‰ niż w przypadku pozostałych symulacji. Wynika to z anomalnie wysokiego ciśnienia cząstkowego pCO₂, przy jednocześnie niskiej koncentracji 1⁴C w powierzchniowym rezerwuarze #9 (rys. 37f), co sprawia, że zmiany Σ CO₂ w tym rezerwuarze oddziałują szczególnie silnie na atmosferyczną koncentrację radiowęgla.

Rys. 38. Zmiany koncentracji α : CO₂; b: ¹⁴C w atmosferze, spowodowane skokowymi zmianami niektórych parametrów modeli BD (——) i PANDORA (……), obliczone w eksperymentach zestawionych w tabeli 12. Poszczególne krzywe dotyczą następujących eksperymentów: Nb = BDNb i PANb; Corg = BDMD i PA $\tau 5$; $\alpha = BD\alpha i PA\alpha$; Ptot = PAPtot; PtC = PaPtC. Krzywa F odpowiada zwiększeniu szybkości wymiany CO₂ między oceanem a atmosferą o 60%

Fig. 38. Variations of atmospheric α : CO₂; b: ¹⁴C concentrations, after stepwise change of selected parameters of Box-Diffusion (-----) and PANDORA (-----) models, calculated in simulations listed in Table 12. The particular curves concern the following simulations: Nb = BDNb i PANb; Corg = BDMD i PA τ 5; α = BD α i PA α ; Ptot = PAPtot, PtC = PaPtC. Curve F corresponds to an increase of CO₂ exchange rate between ocean and atmosphere by 60%

Udział poszczególnych mechanizmów we wzroście pCO₂ w późnym vistulianie nie jest dokładnie znany, jednak różnice zmian Δ^{14} C powodowanych różnymi mechanizmami są mniejsze niż 10‰. W symulacjach przeprowadzonych w rozdziale 6 przyjęto, że wzrost koncentracji CO₂ na przełomie vistulianu i holocenu był spowodowany mniej więcej w połowie przez zmianę wydajności pompy biologicznej i w połowie przez zmianę zasadowości (rozdz. 3.4.2). Można się spodziewać, że błąd Δ^{14} C związany z przyjęciem takiej kombinacji mechanizmów PA α i PA τ 1-9 nie jest większy od 5‰.

Zasadniczo inny od poprzednich jest rezultat eksperymentu PAPtC, w którym symulowano zmianę wydajności pompy biologicznej zgodnie z "hipoteza szelfowa" (rozdz. 3.4.2; Broecker, 1982). Zgodnie z tą hipotezą zmniejszenie produktywności biosfery oceanicznej na przełomie vistulianu i holocenu nastąpiło w efekcie wzmożonej akumulacji osadów organicznych na znacznych obszarach szelfu kontynentalnego zalanego po transgresji oceanu. W eksperymencie PAPtC symulowano ubytek z obiegu fosforu i wegla w stosunku Redfielda. Wprawdzie ubytek fosforu zmniejsza produktywność biologiczną, a przez to podnosi koncentrację wegla na powierzchni względem głębin oceanu, jednak równoczesny ubytek wegla z obiegu powoduje zmniejszenie koncentracji ΣCO2 na powierzchni i spadek koncentracji CO2 w atmosferze, przeciwnie niż sugerował Broecker (1982). Tak więc mechanizm szelfowy nie wydaje się wyjaśniać wzrostu koncentracji dwutlenku wegla na przełomie vistulianu i holocenu. Jakościowo nowym efektem jest w eksperymencie PAPIC bardzo powolny wzrost Δ^{14} C po zmniejszeniu pCO₂. Jest on spowodowany zmniejszeniem całkowitej ilości węgla i dostosowaniem średniej koncentracji radiowegla do zmniejszonej pojemności obiegu. Stała czasowa wzrostu 14C jest równa stałej czasowej rozpadu 14C (tj. 8270 lat). Zagadnienie zmienności ilości wegla w obiegu zostanie przedyskutowane w rozdziale 5.3.4

Przeprowadzone eksperymenty wskazują, że wzrostowi atmosferycznej koncentracji dwutlenku węgla o 80ppm w późnym vistulianie odpowiadało zmniejszenie koncentracji radiowęgla o 20÷35‰. Podobną zmianę Δ^{14} C przewidywali m.in. Lal i Revelle (1984) oraz Siegenthaler *et al.*, (1980). W dyskusji zawartej w artykułach Barda *et al.* (1990) oraz Goslara *et al.* (1995) podano, że wzrostowi koncentracji CO₂ o 80ppm mógł towarzyszyć spadek Δ^{14} C o 25÷75‰. Górna granica podanego przedziału jest wynikiem błędnego zrozumienia pracy Keira (1983). Keir (1983) pisze, że przy pCO₂=200µatm atmosferyczna koncentracja 14 C mogła być o 75‰ wyższa od koncentracji 14 C na powierzchni oceanu. Oznacza to, przy założeniu stałej koncentracji radiowęgla w oceanie, że atmosferyczna Δ^{14} C była wówczas o ok. 25‰ wyższa niż obecnie (współcześnie różnica Δ^{14} C w atmosferze i na powierzchni oceanu wynosi ok. 50‰).

5.3.3. Tempo przejmowania przez ocean dwutlenku węgla emitowanego do atmosfery w okresie industrialnym

Ocean światowy, jako największy rezerwuar wegla będącego w obiegu globalnym, ma znaczny udział w niwelowaniu wzrostu koncentracji CO2 w atmosferze spowodowanego działalnością przemysłową. Zdolność oceanu do przejmowania nadmiarowego CO2 z atmosfery wyrażana jest często w formie tzw. "airborne fraction". Airborne fraction (AF) jest stosunkiem ilości nadmiarowego CO2 pozostałego w atmosferze do ilości CO2 wprowadzonego do atmosfery. Rzecz jasna, wartość AF zależy od szybkości, z jaką dwutlenek wegla jest wprowadzany do atmosfery. Z tego względu AF dla ostatnich dwustu lat jest mniejsza niż AF dla kilku ostatnich dziesięcioleci, gdyż tempo wprowadzania CO2 do tmosfery było w XVIII i XIX wieku bardzo niewielkie (Siegenthaler, Oeschger, 1987; Siegenthaler, Joos, 1992). Wartość AF może być obliczona kilkoma sposobami. W pierwszym sposobie korzystając ze znanego przebiegu zmian koncentracji CO2 w atmosferze wylicza się z modelu calkowity strumień antropogenicznego CO2 wprowadzanego do atmosfery i strumień netto CO2 z atmosfery do oceanu. W drugim sposobie strumień netto CO2 do oceanu wylicza się przy założeniu, że emisja netto CO2 do atmosfery była efektem wyłącznie spalania paliw kopalnych. Inną metodą jest obliczenie AF dla przypadku, gdy strumień CO2 wprowadzanego do atmosfery rośnie wykładniczo w czasie. W takim przypadku AF nie zależy od czasu a jedynie od stałej czasowej eksponencjalnego wzrostu strumienia CO2.

Tabela 13	
Porównanie wartości "airborne fraction" (AF) dla różnych modeli globalnego obiegu wo	ęgla

	Sposób określenia strumienia emitowanego CO2				
Model (rozdz. 5.1)	Emisja eksponencjalna, τ=22 lata.	Emisja CO ₂ z paliw kopalnych	Całkowita emisja (na podst. znajo- mości pCO _{2 atm})		
BD-Naturalny ¹⁴ C ¹ BD-Bombowy ¹⁴ C ¹ OD ^{1,2} HILDA ³ GCM ⁴	0.667 ¹ 0.611 ¹ 0.528 ¹	0.612 ^{2,3} 0.519 ^{2,3} 0.619 ³ 0.638 ³	0.511 ^{2,3} 0.406 ^{2,3} 0.542 ³ 0.582 ³		
BD-ta praca PANDORA-ta praca	0.645 ⁵ 0.603 ⁵				

Referencje: 1 - Siegenthaler (1983); 2 - Siegenthaler, Oeschger (1987); 3 - Siegenthaler, Joos (1992); 4 - Sarmiento *et al.*, (1992). 5 - τ =25 lat.

Porównanie wartości AF dla różnych modeli obiegu węgla przedstawia tabela 13. Model BD zmodyfikowany w niniejszej pracy ma AF bardzo podobną jak w oryginalnym modelu BD, wykalibrowanym przy użyciu naturalnego rozkładu ¹⁴C (rozdz. 5.1). AF modelu PANDORA jest natomiast bardzo podobna do AF modelu BD, wykalibrowanego rozkładem koncentracji "bombowego" ¹⁴C lub do AF modelu HILDA. Można więc uważać, że wersje modeli używane w niniejszej pracy opisują efekty związane z antropogeniczną emisją CO₂ w sposób podobny jak wcześniej opublikowane, uznane modele globalnego obiegu wegla.

5.3.4. Zagadnienie bezwzględnej szybkości produkcji radiowęgla w atmosferze

Stosunek koncentracji izotopów ${}^{14}C/{}^{12}C$ w danym materiale jest wyrażany w jednostkach względnych w odniesieniu do stosunku koncentracji w tzw. standardzie aktywności współczesnej biosfery (rozdz. 1.2). Względne stosunki izotopowe ${}^{14}C/{}^{12}C$ w poszczególnych rezerwuarach są wykorzystywane do określenia parametrów modeli globalnego obiegu węgla. W równaniach opisujących obieg radiowęgla, także w równaniach modeli stosowanych w niniejszej pracy, koncentracje radiowęgla w poszczególnych rezerwuarach (R_i) również są wyrażone przez względne stosunki izotopowe (dodatek 2 i 3). W równaniach modelu nie występuje też bezwzględna szybkość produkcji ${}^{14}C$ (q w równaniach BD-7 i PA-6), lecz jej wartość liczbową w modelu standardowym (q_o) dobiera się tak, aby utrzymywała ona stałą, standardową koncentrację radiowęgla w atmosferze.

Za główną przyczynę zmian atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w przeszłości uważane są wahania szybkości produkcji tego izotopu przez promieniowanie kosmiczne (Stuiver, Quay, 1980; Beer *et al.*, 1988a, 1988b, Stuiver *et al.*, 1991; Stuiver, Braziunas, 1988, 1993a, 1993b). Również te wahania wyrażane są w jednostkach względnych w stosunku do standardowej szybkości produkcji. Bezwzględne szybkości produkcji w modelach obiegu radiowęgla są rozważane nader rzadko (np. Stuiver, Braziunas, 1993a).

Zagadnienie bezwzględnej szybkości produkcji ¹⁴C w modelowaniu globalnego obiegu węgla rozważali Damon (1988) oraz Damon i Sternberg (1989). W stanie ustalonym bezwzględna produkcja ¹⁴C (w atomach/rok) winna równoważyć rozpad promietwórczy tego izotopu we wszystkich rezerwuarach. Sumaryczną szybkość rozpadu można wyrazić wzorem:

$Dec = A_{NBS} \cdot \sum (N_i R_i), \tag{5.1}$

gdzie: A_{NBS} jest bezwzględną aktywnością właściwą standardu (14.1dpm/gC (rozpadów na minutę na gram węgla) - Damon, Sternberg, 1989), N_i i R_i oznaczają odpowiednio masy węgla i względne koncentracje radiowęgla w poszczególnych rezerwuarach, a znak Σ oznacza sumowanie po wszystkich rezerwuarach. Damon (1988) oraz Damon i Sternberg (1989) zwrócili uwagę, że tak obliczona szybkość rozpadu ¹⁴C jest znacząco niższa od szybkości produkcji określonej na podstawie pomiarów strumieni neutronów. Podobnie jest dla modeli obiegu używanych w niniejszej pracy. Sumaryczne szybkości rozpadu dla standardowego modelu BD oraz dla modelu PANDORA wynoszą (bez rezerwuaru rozpuszczonego węgla organicznego DOC) odpowiednio 1.68at/cm² s i 1.59at/cm² s. Uwzględnienie rezerwuaru DOC w obu modelach zwiększa szybkości rozpadu do wartości 1.75at/cm² s i 1.66at/cm² s. Wartości te są porównywalne z szybkością produkcji obliczoną teoretycznie przez O'Briena (1979), jednak inne oszacowania, wykorzystujące **zmierzone** wielkości strumienia neutronów (tab. 2; rozdz. 1.3), zgodnie określają średnią szybkość produkcji ¹⁴C w cyklu słonecznym 1964+1976 na 2.20+2.35at/cm² s.

Przy rozważaniu rozbieżności między szybkością produkcji a szybkością rozpadu trzeba pamiętać, że obie wielkości winny być sobie równe jedynie w warunkach obiegu zamkniętego i w stanie stacjonarnym, gdy szybkość produkcji była stała przez wiele tysięcy lat. Wyjaśnień obserwowanej rozbieżności może więc być kilka:

a) Szybkość produkcji określona dla cyklu 1964÷1976 nie jest reprezentatywna dla dłuższego okresu czasu. Jednak średnia liczba plam słonecznych w cyklu 1964÷1976 jest najwyższa za cały okres ostatnich 200 lat, co sugeruje, że średnia szybkość produkcji w ostatnich 200 latach była nawet większa niż 2.2at/cm² s. Również we wcześniejszych stuleciach (XIV-XVIIIw n.e.) szybkość produkcji radiowęgla była większa niż obecnie (Stuiver, Quay, 1980). Tak więc rozbieżności między bezwzględną szybkością produkcji a szybkością rozpadu radiowęgla były wówczas prawdopodobnie jeszcze większe.

b) Standardowa szybkość produkcji nie odpowiada standardowej koncentracji ¹⁴C. Średnia koncentracja ¹⁴C w atmosferze była równa standardowej ($\Delta^{14}C=0\%$) w okresie 1820+1850AD (Stuiver, Quay, 1981). W modelach obiegu węgla przyjmuje się, że standardowa koncentracja ¹⁴C odpowiada stanowi stacjonarnemu obiegu węgla przy szybkości produkcji ¹⁴C średniej dla tego samego okresu (Q_{os}). W rzeczywistości, koncentracja radiowęgla w atmosferze zależy od długookresowej historii zmian szybkości produkcji, gdyż średnia koncentracja ¹⁴C w obiegu jest rezultatem całkowania szybkości produkcji ze stałą czasową ponad 8 tys. lat. Standardową szybkość produkcji (Q_o) należałoby raczej dobrać tak, aby zadając rzeczywiste zmiany względnej szybkości produkcji w ciągu ostatnich kilkunastu tysięcy lat otrzymać dla okresu 1820+1850AD standardową koncentrację ¹⁴C. Nie wiadomo przy tym, czy w latach 1820+1850AD rozkład koncentracji ¹⁴C pomiędzy rezerwuarami odpowiadał stanowi stacjonarnemu obiegu węgla. Obliczenia omówione w rozdziale 6.1.2 wskazują, że tak dobrana standardowa szybkość produkcji może być o 2+3% niższa od szybkości równoważącej koncentrację standardową. Różnica ta nie wyjaśnia rozbieżności między bezwzględną szybkością produkcji a szybkością rozpadu.

c) Obieg węgla nie jest obiegiem zamkniętym. Ucieczka węgla z obiegów opisywanych modelami omówionymi w rozdziale 5.1 (np. sedymentacja osadów węglanowych w oceanie) jest zjawiskiem oczywistym, jednak była ona zazwyczaj pomijana, gdyż "sedymentacja usuwa rocznie jedynie ok. 0.5 10⁻⁵ całkowitego ¹⁴C zawartego w oceanie" (np. Siegenthaler *et al.*, 1980). Jak jednak zauważyli Damon (1988) oraz Damon i Sternberg (1989), roczna produkcja również stanowi jedynie ok. 1/8270 całkowitej ilości ¹⁴C, zatem nawet nieznaczna sedymentacja może kompensować znaczącą część rocznej produkcji radiowęgla. Równanie

równowagi produkcji i rozpadu radiowęgla z uwzględnieniem sedymentacji przedstawia się następująco:

$$Q = Dec = A_{NBS} \cdot \left(\sum (N_i R_i) + \frac{1}{\lambda} \sum (\Phi_j R_j) + \frac{1 - \exp(-\lambda \tau_k)}{\lambda} \sum (\Phi_k R_k) \right), \quad (5.2)$$

gdzie λ jest stałą rozpadu radiowegla, Φ_i i Φ_k oznaczają tempo depozycji wegla (GtC/yr) odpowiednio w osadach o nieskończenie długim i w osadach o ograniczonym czasie przebywania węgla τ_k , a R_i i R_k oznaczają względne aktywności ¹⁴C deponowanego w danym typie osadu. W modelu Damona i Sternberga (1989) do osadów o bardzo długim czasie przebywania z powierzchni oceanu jest usuwane ok. 1.4GtC/yr, przy czym główna role odgrywa sedymentacja węglanu w obszarze dna oceanicznego powyżej lizokliny (ok. 0.55GtC/yr) oraz depozycja ok. 0.7GtC/yr w formie substancji organicznej w podmokłych ubszarach przybrzeżnych (zatoki, laguny, delty, trzęsawiska), gdzie rozkład materii organicznej zachodzi bardzo powoli. Ponadto, ok. 0.55GtC/yr jest odkładane w osadach o czasie przebywania rzędu kilku tysięcy lat. Trzeba podkreślić, że w publikacjach różnych autorów spotyka się bardzo różne oszacowania strumieni węgla deponowanego w osadach (np. $\Phi_{j,org}=0.4+1.3$ GtC/yr - Baes et al., 1985; $\Phi_{j,org}=1$ GtC/yr - Olson et al., 1985; Φ_{j,carb}=0.4GtC/yr i Φ_{j,org}=0.35GtC/yr - Mackenzie et al., 1993; Φ_{j,org}=2.2GtC/yr -Wollast, 1993; $\Phi_{i,tot}$ =0.2GtC/yr - Siegenthaler, Sarmiento, 1993). Według wiedzy autora od czasu ukazania się pracy Damona i Sternberga (1989) zagadnienie globalnego bilansu produkcji i rozpadu radiowegla nie było jednak w literaturze rozważane.

Pozornie wydaje się, że w modelowaniu zmian atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w przeszłości bezwzględna szybkośc produkcji nie ma żadnego znaczenia, gdyż w modelach (również w modelach stosowanych w niniejszej pracy) wylicza się względne koncentracje, korzystając ze znajomości względnych zmian szybkości produkcji. W rzeczywistości problem jest ważny co najmniej z trzech powodów:

a) Przyjęcie większej standardowej szybkości produkcji równoważne jest przyjęciu większych bezwzględnych zmian szybkości produkcji w przeszłości. Z drugiej strony, zwiększona bezwzględna szybkość produkcji jest równoważona ucieczką ¹⁴C z obiegu i nie towarzyszy jej zwiększenie rezerwuarów czy standardowej koncentracji radiowęgla. Tak więc wartość standardowej bezwzględnej szybkości produkcji wpływa również na wielkość względnych zmian koncentracji ¹⁴C w rezerwuarach, szczególnie w przypadku krótko-okresowych zmian szybkości produkcji (Damon, 1988). Efekt ten został uwzględniony w rekonstrukcji przedstawionej w rozdziale 6.1.2.

b) Modelowy opis ucieczki węgla z obiegu jest dość jednoznaczny, gdyż zdecydowana większość deponowanego węgla pochodzi z powierzchni oceanu. Jednak usuwanie z obiegu np. 1GtC rocznie przez 1000 lat spowodowałoby zmniejszenie koncentracji CO₂ w atmosferze niemal o 100ppm, a takie zmiany w ciągu ostatnich 20 tysięcy lat nie zachodziły (rozdz. 2 i 3.4.2). Ucieczka węgla zawierającego ¹⁴C musiała więc być równoważona dopływem do obiegu tej samej ilości węgla pozbawionego lub zubożonego w radiowęgiel. Sygnalizował to

Trabalka (1985), twierdząc jednak, że drogi dopływu nieaktywnego węgla do obiegu nie są poznane. Damon i Sternberg (1989) zaproponowali, że ok. 0.8Gt nieaktywnego węgla dopływa rocznie do oceanu z kontynentów a ok. 0.6GtC dopływa z atmosfery. W takim przypadku węgiel odpływający z atmosfery musiał być uzupełniany również dostawą z kontynentów (w procesach rozkładu materii organicznej, erupcji wulkanów itd.). Damon i Sternberg (1989) nie analizowali jednak wpływu dostawy nieaktywnego węgla na rozkład koncentracji radiowęgla w poszczególnych środowiskach.

Droga dostawy nieaktywnego węgla do obiegu ma znaczenie dla rozkładu koncentracji 14C w poszczególnych rezerwuarach, gdyż strumień węgla nieaktywnego powoduje zaniżenie koncentracji ¹⁴C w rezerwuarze, do którego jest doprowadzony. W niniejszej pracy zostało to zbadane przy użyciu zmodyfikowanych modeli BD i PANDORA. Zbilansowanie rozpadu i produkcji radiowęgla na poziomie ok. 2.3at/cm² s uzyskano przy sedymentacji wynoszącej 1.7GtC/yr w modelu BD i 1.85GtC/yr w modelu PANDORA. Dla bilansu nie jest istotne, czy sedymentujący węgiel występuje w formie organicznej, czy węglanowej.

Warto przypomnieć, że w standardowym modelu PANDORA w powierzchniowej warstwie oceanu ok. 1.3GtC/yr wytrąca się w postaci węglanu. Przy średniej głębokości lizokliny wynoszącej 4500m (Broecker, Takahashi, 1978), ok. 35% węglanu opadającego na dno oceanu nie rozpuszcza się. Tak więc model przewidywałby ucieczkę z obiegu ok. 0.45Gtc/yr w postaci węglanu, w niezłej zgodności z wartością podaną przez Damona i Sternberga (1989). Niemniej jednak, w standardowym modelu PANDORA zakładano dla uproszczenia, że cały wytrącany węglan ulega rozpuszczaniu.

W zmodyfikowanych modelach przyjęto, że węgiel jest wytrącany do osadów z powierzchniowej warstwy oceanu (równanie BD-9c lub PA-9b) i rozważano dwie wersje równoważenia ucieczki (strumienia wyjściowego = ΦC_{out}) dostawą węgla nieaktywnego (strumieniem wejściowym = ΦC_{in}). W pierwszej wersji nieaktywny węgiel z kontynentów w całości dostaje sie do powierzchniowej warstwy oceanu. W drugiej wersji przyjęto, podobnie jak Damon i Sternberg (1989), że połowa węgla uwalnianego z osadów kontynentalnych przedostaje się do atmosfery, a druga połowa jest transportowana bezpośrednio do oceanu (równania BD-1c i BD-3c lub PA-4b i PA-6b). W obu wersjach dostawa nieaktywnego węgla zwiększa wiek radiowęglowy wód na powierzchni oceanu (tabela 14) ponad wartości faktycznie obserwowane w oceanie (rys. 6; rozdz. 1.5). Skompensowanie tego postarzenia wymaga przyjęcia większej szybkości wymiany CO2 na granicy ocean-atmosfera, zwłaszcza gdyby nieaktywny węgiel był doprowadzany wyłącznie do oceanu. Jednak nawet w modelu standardowym szybkość wymiany (dopasowana do obserwowanego rozkładu koncentracji radiowęgla) jest wyższa niż szybkość wyliczona z bezpośrednich badań tempa wymiany gazów na powierzchni wody (rozdz. 1.5). Tak więc opracowanie zadowalających modeli obiegu węgla dopasowanych do bezwzględnej szybkości produkcji radiowęgla z pewnością wymaga dalszych studiów.

Tabela 14

Wyniki eksperymentów dla określenia wpływu dostawy nieaktywnego węgla do obiegu (bilansującej produkcję i rozpad promieniotwórczy radiowęgla na Ziemi) na różnicę wieku radiowęglowego wód na powierzchni oceanu i atmosferycznego CO₂

Model Box-Diffusion	F [mol/m ² yr]	17.4	21.0	24.5
		T_1	4C(Surf)-T14C(Atm) [yr]	
Standardowy		440		
Z dostawą 1.7GtC/yr do oceanu		610	510	440
Z dostawą 0.85GtC/yr do oceanu	i do atmosfery	520	440	380
Model PANDORA	F [mol/m ² yr]	15.0	19.5	24.0
		<i>T_{14C}</i> (#2; #8)- <i>T_{14C}</i> (Atm) [yr]		(Atm) [yr]
Standardowy		390; 380		
Z dostawą 1.85GtC/yr do oceanu		620; 630	470; 490	370; 390
Z dostawą 0.925GtC/yr do oceanu i do atmosfery		520; 520	390; 390	300; 310

c) "Otwarty" charakter globalnego obiegu węgla pozwala przypuszczać, że koncentracja ¹⁴C w przeszłości ulegała zmianom wskutek wahań strumienia wyjściowego i wejściowego (ΦC_{out} i ΦC_{in}). Krótkotrwałe naruszenie równowagi obu strumieni powodowałoby trwałą zmianę ilości węgla w obiegu i, przy nie zmienionej szybkości produkcji, zmianę stosunku ¹⁴C/¹²C w rezerwuarach. Eksperyment PAPtC (rozdz. 5.3.2) ilustrował, że po zmianie masy wegla w obiegu stosunek ${}^{14}C/{}^{12}C$ dostosowuje się do nowych warunków równowagi ze stałą czasową równą średniemu czasowi życia atomu radiowegla (7=8270lat). Naruszenie równowagi dopływu i ucieczki wegla z obiegu powodowałoby jednak zmiany koncentracji CO2 w atmosferze oraz zmiany średniej wartości 813C w oceanie, gdyż węgiel w strumieniach wyjściowych i wejściowych jest głównie pochodzenia biogenicznego i jest silnie zubożony w izotop 13C. Badania rdzeni lodowych pokazały, że w holocenie koncentracja atmosferycznego CO2 była mniej więcej stała, natomiast rekonstrukcje zmian δ^{13} C·w oceanie pozwoliły stwierdzić, że ilość wegla związanego w materii organicznej wzrosła na przełomie vistulianu i holocenu o ok. 500Gt (rozdz. 3.4.2). Jak pokazano w rozdziale 5.3.1, przejście 500Gt węgla do rezerwuaru biosfery ladowej powoduje zwiększenie atmosferycznej koncentracji radiowęgla o 2+5‰. Natomiast symulacje wykonane przy użyciu zmodyfikowanego modelu BD wskazują, że ubytek 500Gt węgla z obiegu powoduje zwiększenie równowagowej wartości Δ^{14} C w atmosferze o 9+10‰. Zaburzenie atmosferycznej koncentracji radiowęgla w samym okresie naruszenia równowagi strumieni może być większe, lecz nawet w przypadku krótkotrwałego silnego niezrównoważenia (| ØCour ΦC_{in} = 1.7GtC/yr przez 300 lat) maksymalna zmiana Δ^{14} C nie przekracza 15‰.

Trudniejszy do kontroli jest przypadek jednoczesnych wahań strumienia wejściowego i wyjściowego. Takie wahania, gdy $\Phi C_{out} = \Phi C_{in}$ (= ΦC_{ext}), nie zmieniają ilości węgla w obiegu ani jego składu izotopowego, oddziałują jednak na stosunek ¹⁴C/ ¹²C. Przebieg zmian atmosferycznej Δ^{14} C po skokowej zmianie strumienia ΦC_{ext} symulowano za pomocą modelu BD (rysunek 39). Początkowa szybka zmiana Δ^{14} C wynika z ustalania się nowego stosunku koncentracji radiowęgla między atmosferą a powierzchnią oceanu (pkt. b), a po około tysiącu lat przebieg zmian Δ^{14} C staje się eskponencjalny ze stałą czasową τ =8270lat. Wydaje się, że wahania strumienia ΦC_{ext} o okresie rzędu 10,000 lat i amplitudzie przekraczającej 20% mogłyby być przyczyną zmian atmosferycznej Δ^{14} C, porównywalnych z obserwowanymi długookresowymi zmianami Δ^{14} C (rozdz. 6.1). Natomiast do spowodowania wzrostu Δ^{14} C o 40‰ w ciągu 300 lat (takiego jak obserwowany na początku chłodnego okresu młodszego dryasu; rozdz. 4.6) potrzebny byłby całkowity zanik strumienia węgla na zewnątrz obiegu.



Rys. 39. Zmiany atmosferycznej koncentracji radiowęgla po skokowej zmianie strumieni węgla na zewnątrz obiegu, obliczone zmodyfikowanym modelem BD. Strumień węgla wytrącanego z powierzchniowej warstwy oceanu jest równoważony strumieniem węgla nie zawierającego ¹⁴C. Wielkości strumienia po skokowej zmianie podano w odniesieniu do strumienia w stanie równowagi (ϕ_{o} =1.7GtC/yr)

Fig. 39. Variations of atmospheric ¹⁴C concentration after the change of the carbon flux out of the cycle. The of flux carbon sinking out of the surface ocean is balanced by the input of ¹⁴C-free carbon. The changed fluxes are determined with respect to the equilibrium flux $(\Phi_0 = 1.7 \text{GtC/yr})$

the second se

6. PRZYCZYNY ZMIAN ATMOSFERYCZNEJ KONCENTRACJI RADIOWĘGLA W PÓŹNYM VISTULIANIE I HOLOCENIE

Przedstawiona w rozdziale 4.6 rekonstrukcja zmian atmosferycznej koncentracji radiowęgla za ostatnie 15 tysięcy lat wskazuje, że największe zmiany Δ^{14} C miały miejsce na początku i na końcu młodszego dryasu (rys. 35*b*). Wystąpienie najsilniejszych zmian atmosferycznej koncentracji radiowęgla w okresie szczególnie szybkich globalnych zmian klimatu sugeruje, że oba zjawiska są związane wspólną przyczyną. Jak wynika z dyskusji przedstawionej w rozdziale 3.5, szybkie globalne zmiany klimatu były najprawdopodobniej związane ze zmianami tempa tworzenia Głębokiej Wody Północnego Atlantyku (NADW). Zmiany te, modyfikując tempo cyrkulacji węgla w głębokim oceanie, winny spowodować zaburzenie koncentracji radiowęgla w atmosferze W niniejszym rozdziale przyczyny zmian atmosferycznej koncentracji radiowęgla w młodszym dryasie zostaną przedyskutowane w sposób ilościowy.

6.1. Długookresowe zmiany szybkości produkcji izotopu ¹⁴C

W stanie ustalonym średni stosunek koncentracji ¹⁴C/¹²C na Ziemi jest efektem zrównoważenia rozpadu promieniotwórczego i produkcji radiowęgla. Szybkość produkcji radiowęgla na Ziemi jest funkcją wielkości strumienia promieniowania kosmicznego docierającego do atmosfery ziemskiej. Pierwotny strumień protonów pochodzenia galaktycznego jest modulowany oddziaływaniem międzyplanetarnego pola magnetycznego o zmiennym natężeniu związanym z wahaniami aktywności Słońca oraz oddziaływaniem pola magnetycznego Ziemi (rozdz. 1.3).

Zmienność w czasie pierwotnego strumienia protonów docierających spoza Układu Słonecznego jest słabo zbadana. Badania składu meteorytów wskazują jedynie, że strumień ten w ciągu ostatnich 10⁶ lat nie zmieniał się więcej niż o 50% (Oeschger *et al.*, 1970, Nishiizumi *et al.*, 1980), jednak nie dają żadnych informacji o zmianach strumienia w przedziale czasu rzędu tysięcy lat. Jak zostanie pokazane niżej, obserwowane długookresowe wahania Δ^{14} C można zadowalająco wyjaśnić zmianami natężenia ziemskiego pola magnetycznego. Tak więc,
do czasu uzyskania jednoznacznych danych można zakładać, że strumień pierwotnego promieniowania kosmicznego był w interesującym nas przedziale czasu stały.

6.1.1. Dane o zmianach momentu dipolowego ziemskiego pola magnetycznego w przeszłości

Zmiany momentu dipolowego ziemskiego pola magnetycznego są najlepiej poznanym czynnikiem kształtującym koncentrację radiowegla na Ziemi w ostatnich kilkunastu tysiącach lat. Rekonstrukcje paleomagnetyczne wykorzystują pomiary namagnesowania materiałów zawierających minerały ferromagnetyczne, utrwalonego w określonym momencie przeszłości. Najbardziej wiarygodną rekonstrukcję natężenia pola magnetycznego dają materiały, których namagnesowanie utrwaliło się podczas stygniecia od wysokich temperatur (lawy wulkaniczne. wypalana ceramika i podobne artefakty archeologiczne). Ponieważ położenie biegunów dipola geomagnetycznego ulegało w przeszłości zmianom, rekonstrukcja momentu dipolowego wymaga również znajomości kierunku pola magnetycznego w danym miejscu. Dodatkowe utrudnienie stanowi pole niedipolowe o dryfujących biegunach, znacznie modyfikujące lokalne natężenie pola (np. Creer, 1988). Eliminacja efektu dryfu biegunów dipola wymaga bądź rekonstrukcji lokalnego kierunku pola, badź uśredniania danych paleomagnetycznych z wielu rejonów Ziemi. Eliminacja wpływu składowej niedipolowej jest natomiast możliwa po uśrednieniu wielu danych w dłuższych (kilkusetletnich) przedziałach czasu. Rekonstrukcja kierunku pola jest możliwa w lawach wulkanicznych, jednak wylewy lawy zdarzają się sporadycznie i dla próbek tego typu eliminacja efektów niedipolowych wydaje się mało skuteczna

Najbardziej wiarygodna rekonstrucje momentu magnetycznego Ziemi za ostatnie około 10 tysięcy lat przedstawili McElhinny i Senanayake (1982), którzy dokonali kompilacji i uśrednienia bardzo wielu danych archeomagnetycznych. Odpowiednie artefakty archeologiczne sprzed ponad 10 tysięcy lat są jednak rzadkością i największe znaczenie dla paleomagnetycznych badań tego okresu mają osady jeziorne i oceaniczne. Mechanizmy kształtujące zależność namagnesowania tworzącego się osadu od zewnętrznego pola magnetycznego są złożone i trudne do kontrolowania (Tauxe, 1993), co nie pozwala na bezpośrednie odtworzenie bezwzględnych wartości nateżenia pola. Wiadomo, że do rekonstrukcji zmian natężenia pola z pewnością nie nadają się profile, wzdłuż których koncentracja minerałów ferromagnetycznych silnie się zmienia lub parametry magnetyczne wykazują korelację ze zrekonstruowanym natężeniem pola. Tak więc liczba opracowań osadów, w których zrekonstruowano zmiany momentu dipolowego Ziemi za ostatnie kilkadziesiąt tysięcy lat. jest niewielka. Większość opracowań (Constable, Tauxe, 1987, Tauxe, Valet, 1989; Tric et al., 1992; Meynadier et al., 1992) zgodnie wskazuje, że w późnym vistulianie pole magnetyczne Ziemi było słabsze niż obecnie, a w okresie 15-10 tys. lat BP moment dipolowy stopniowo wzrastał (rys. 40a). Godne podkreślenia jest również, że niemal wszystkie dane mieszczą się w zakresie niepewności określonym przez Trica et al. (1992).



Rys. 40. *a*: Zestawienie rekonstrukcji momentu magnetycznego Ziemi w ostatnich 15 tysiącach lat. Żródła danych są następujące: • = artefakty archeologiczne (McElhinny, Senanayake, 1982); Δ = lawy wulkaniczne (dane skompilowane przez Trica *et al.*, 1992); • = osady Morza Śródziemnego (Tric *et al.*, 1992); □ = osady z Pacyfiku (rdzeń ERDC 102Bx, 4°S, 161°E, Constable, Tauxe, 1987); ◊ = osady z Atlantyku (rdzeń INMD 48Bx, 30°N, 43°W, Tauxe, Valet, 1989). Linią kropkową zaznaczono przedział niepewności rekonstrukcji Trica *et al.*, (1992). *b*: Względne zmiany szybkości produkcji radiowęgla w ostatnich 15 tysiącach lat spowodowane zmianami momentu dipolowego pola geomagnetycznego. Do obliczeń modelowych koncentracji radiowęgla użyto przebiegu q/q_0 zaznaczonego grubą linią

Fig. 40. *a*: Results of reconstructions of geomagnetic dipole moment for the last 15,000 years. Sources of data: \bullet = archeological items (McElhinny, Senanayake, 1982); Δ = volcanic lava flows (compiled by Tric *et al.*, 1992); \bullet = Mediterranean Sea sediments (Tric *et al.*, 1992); \Box = Pacific sediments (core ERDC 102Bx, 4°S, 161°E, Constable, Tauxe, 1987), \diamond = Atlantic sediments (core INMD 48Bx, 30°N, 43°W, Tauxe, Valet, 1989). The uncertainty of Tric's (1992) reconstruction is shown by dotted line. *b*: Relative changes of ¹⁴C production rate in the last 15,000 years, due to the changes of geomagnetic field. The heavy line denotes the production rate used in model calculations

6.1.2. Zmiany atmosferycznej koncentracji radiowęgla w ostatnich 15 tysiącach lat spowodowane wahaniami pola geomagnetycznego

Zmiany pola magnetycznego Ziemi uważane są za istotną przyczynę długookresowych wahań koncentracji radiowęgla już od początku lat siedemdziesiątych (Bucha, 1970). Zastosowanie modeli globalnego obiegu węgla i danych archeomagnetycznych pozwoliło pokazać, że zmiany koncentracji ¹⁴C w atmosferze w ciągu ostatnich 10 tysięcy lat dają się zadowalająco wyjaśnić zmianami pola geomagnetycznego (Siegenthaler, Beer, 1988; Beer *et al.*, 1988b; Stuiver *et al.*, 1991; Stuiver, Braziunas, 1993b).

W niniejszej pracy obliczenia zmian koncentracji radiowęgla przeprowadzono dla ostatnich 15 tysięcy lat. Stosowane były modele BD i PANDORA (rozdz. 5). Wszystkie parametry modeli były stałe z wyjątkiem szybkości produkcji radiowęgla, którą określono na podstawie danych paleomagnetycznych Trica *et al.* (1992) oraz McElhinny'ego i Senanayake (1982) przy zastosowaniu zależności podanych przez Lala (1988); (rozdz. 1.3, rys. 3). Rysunek 40*b* przedstawia względne zmiany szybkości produkcji (Q/Q_o), które użyto jako dane wejściowe do obliczeń ($q/q_o=Q/Q_o$). Przyjęto, że standardowa szybkość produkcji q_o odpowiada współczesnemu momentowi dipolowemu Ziemi (tj. 8 10²² Am²).

Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 41. Wartości Δ^{14} C obliczone przy użyciu obu modeli różnią się od siebie bardzo nieznacznie (<6‰; rys. 41*b*). Dla obu modeli wyniki obliczeń zależą od przyjętych warunków początkowych oraz standardowej szybkości produkcji radiowęgla. W modelach standardowych koncentracja ¹⁴C w atmosferze odpowiada standardowi współczesnej biosfery (rozdz. 5.3.4), a stosunki koncentracji pomiędzy rezerwuarami odpowiadają stacjonarnemu stanowi cyrkulacji. Dla chwili początkowej $T_0=15,000BP$ zadawano określoną wartość atmosferycznej koncentracji radiowęgla ($\Delta^{14}C_0$) i proporcjonalnie do niej określano początkowe koncentracje ¹⁴C w pozostałych rezerwuarach. W większości przeprowadzonych eksperymentów przyjmowano początkową wartość $\Delta^{14}C_0=220\%$.

Fig. 41. Comparison of observed and calculated variations of atmospheric Δ^{14} C in the last 15,000 years. The only variable parameter was the production rate of 14 C, depending on geomagnetic dipole moment. The observed record of Δ^{14} C (Fig. 35, Chapter 4) was smoothed by cubic spline. *a*: Results of calculations with the Box-Diffusion (BD) model, for different values of standard production rate q_0 . *b*: Comparison of results obtained with the BD and PANDORA models. *c*: Results of calculations for two values of initial 14 C concentration: $-\Delta^{14}C_0=220\%$; $---- \Delta^{14}C_0=240\%$; ----- the flux of carbon out of the cycle Φ_{ext} involved. *d*: Comparison of results with the CO₂ concentration assumed constant and with taking the CO₂ variations into account. Attention: the plots *b*-*d* have been shifted along the vertical axis



6.1.2. Zmiany atmosferycznej koncentracji radiowęgla w ostatnich 15 tysiącach lat spowodowane wahaniami pola geomagnetycznego

Zmiany pola magnetycznego Ziemi uważane są za istotną przyczynę długookresowych wahań koncentracji radiowęgla już od początku lat siedemdziesiątych (Bucha, 1970). Zastosowanie modeli globalnego obiegu węgla i danych archeomagnetycznych pozwoliło pokazać, że zmiany koncentracji ¹⁴C w atmosferze w ciągu ostatnich 10 tysięcy lat dają się zadowalająco wyjaśnić zmianami pola geomagnetycznego (Siegenthaler, Beer, 1988; Beer *et al.*, 1988b; Stuiver *et al.*, 1991; Stuiver, Braziunas, 1993b).

W niniejszej pracy obliczenia zmian koncentracji radiowęgla przeprowadzono dla ostatnich 15 tysięcy lat. Stosowane były modele BD i PANDORA (rozdz. 5). Wszystkie parametry modeli były stałe z wyjątkiem szybkości produkcji radiowęgla, którą określono na podstawie danych paleomagnetycznych Trica *et al.* (1992) oraz McElhinny'ego i Senanayake (1982) przy zastosowaniu zależności podanych przez Lala (1988); (rozdz. 1.3, rys. 3). Rysunek 40*b* przedstawia względne zmiany szybkości produkcji (Q/Q_0), które użyto jako dane wejściowe do obliczeń ($q/q_0=Q/Q_0$). Przyjęto, że standardowa szybkość produkcji q_0 odpowiada współczesnemu momentowi dipolowemu Ziemi (tj. 8 10²² Am²).

Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 41. Wartości Δ^{14} C obliczone przy użyciu obu modeli różnią się od siebie bardzo nieznacznie (<6‰; rys. 41*b*). Dla obu modeli wyniki obliczeń zależą od przyjętych warunków początkowych oraz standardowej szybkości produkcji radiowęgla. W modelach standardowych koncentracja ¹⁴C w atmosferze odpowiada standardowi współczesnej biosfery (rozdz. 5.3.4), a stosunki koncentracji pomiędzy rezerwuarami odpowiadają stacjonarnemu stanowi cyrkulacji. Dla chwili początkowej $T_0=15,000BP$ zadawano określoną wartość atmosferycznej koncentracji radiowęgla ($\Delta^{14}C_0$) i proporcjonalnie do niej określano początkowe koncentracje ¹⁴C w pozostałych rezerwuarach. W większości przeprowadzonych eksperymentów przyjmowano początkową wartość $\Delta^{14}C_0=220\%$.

Fig. 41. Comparison of observed and calculated variations of atmospheric Δ^{14} C in the last 15,000 years. The only variable parameter was the production rate of 14 C, depending on geomagnetic dipole moment. The observed record of Δ^{14} C (Fig. 35, Chapter 4) was smoothed by cubic spline. *a*. Results of calculations with the Box-Diffusion (BD) model, for different values of standard production rate q_0 . *b*: Comparison of results obtained with the BD and PANDORA models. *c*: Results of calculations for two values of initial 14 C concentration: $-\Delta^{14}C_0=220\%$; $-\Delta^{14}C_0=240\%$; - the flux of carbon out of the cycle ϑ_{ext} involved. *d*: Comparison of results with the CO₂ concentration assumed constant and with taking the CO₂ variations into account. Attention: the plots *b-d* have been shifted along the vertical axis



Rys. 41. Porównanie rzeczywistego przebiegu atmosferycznej Δ^{14} C w ostatnich 15 tysiącach lat z wynikami obliczeń modelowych. W obliczeniach zakładano zmienność szybkości produkcji ¹⁴C w funkcji momentu pola geomagnetycznego. Rzeczywisty przebieg Δ^{14} C (rys. 35, rozdz. 4) został wygładzony funkcją sklejaną. *a*: Wyniki obliczeń modelem BD dla różnych wartości standardowej szybkości produkcji q_0 . *b*: Porównanie wyników obliczeń modelami BD i PANDORA. *c*: Wyniki obliczeń dla dwóch wartości początkowej koncentracji ¹⁴C: — – – $\Delta^{14}C_0=220\%$; — – – $\Delta^{14}C_0=240\%$; … – wyniki obliczeń przy uwzględnieniu strumienia węgla Φ_{ext} na zewnątrz obiegu. *d*: Porównanie wyników obliczeń przy założeniu stałej koncentracji i z uwzględnieniem zmian koncentracji CO₂ w powietrzu. Uwaga: dla lepszej czytelności wykresy *b-d* są przesunięte względm skali pionowej

W modelach standardowych szybkość produkcji ¹⁴C (q_{os}) jest tak dobrana, aby utrzymywać stałą, standardową koncentrację radiowęgla w atmosferze. Jednak, z przyczyn wskazanych rozdziale 5.3.4, faktyczna standardowa szybkość produkcji nie musi odpowiadać standardowej koncentracji ¹⁴C. Rysunek 41*a* porównuje wyniki obliczeń modelowych z rzeczywistym przebiegiem atmosferycznej Δ^{14} C. Przyjęcie $q_0 = q_{os}$ daje w wyniku poprawną współczesną wartość Δ^{14} C, jednak w ciągu niemal całego holocenu (między 11 a 1 kyr BP) obliczone koncentracje ¹⁴C są zdecydowanie wyższe od obserwowanych. Przyjęcie, że $q_0=0.96 q_{os}$, daje poprawne wartości ¹⁴C między 11.5 a 3 kyr BP, ale w ciągu ostatnich 3 tysięcy lat obliczona koncentracja ¹⁴C jest zdecydowanie niższa od obserwowanej. Najlepszą zgodność obliczeń z wynikami obserwacji w całym okresie 15 tysięcy lat otrzymuje się przy założeniu, że standardowa szybkość produkcji stanowiła 98% szybkości q_{os} . Trzeba podkreślić, że wynik ten należy interpretować z dużą ostrożnością, gdyż dokładność danych paleomagnetycznych (zwłaszcza sprzed 10 kyr BP) nie jest duża, a udział wszelkich innych czynników wpływających na koncentrację ¹⁴C nie został w obliczeniach uwzględniony.

Koncentracje ¹⁴C obliczone przy założeniu $\Delta^{14}C_0=220\%$ są w późnym vistulianie systematycznie niższe od rzeczywistych. Lepszą zgodność obliczeń z obserwacjami w późnym vistulianie daje przyjęcie większej początkowej koncentracji radiowęgla, jednak w takim przypadku otrzymuje się zawyżone wartości $\Delta^{14}C$ w pierwszej połowie holocenu (rys. 41*c*). Pozorne "niedopasowanie" wysokiej późnovistuliańskiej i niskiej holoceńskiej koncentracji radiowęgla w atmosferze daje się w dużej części wyjaśnić zmianami koncentracji CO₂ w atmosferze (rozdz. 6.3.1).

Według dyskusji z rozdziału 5.3.4 modele cyrkulacji winny uwzględniać ucieczkę i dostawę nieaktywnego węgla w ilości sięgającej prawdopodobnie 1.7Gt rocznie. Eksperymenty wykonane zmodyfikowanym modelem BD (opis w rozdz. 5.3.4) wskazują (rys. 41c), że przyjęcie stałego niezerowego strumienia wejściowego i wyściowego węgla oraz odpowiednio zwiększonej szybkości produkcji q_0 najbardziej zmienia wyniki obliczeń w okresach, kiedy szybkość produkcji znacznie się różniła od standardowej (między 15+12, 10+8.5, 7.5+5 oraz 3.5+0.5 kyr BP).

Przedstawione wyniki pokazują, że długookresowe zmiany koncentracji radiowęgla w atmosferze można prawie w całości wyjaśnić zmiennością momentu dipolowego ziemskiego pola magnetycznego. Związek między zmianami pola magnetycznego a koncentracją ¹⁴C badali Bard *et al.*, (1990b) i Mazaud *et al.*, (1991, 1992), którzy brali pod uwagę niepewność danych paleomagnetycznych. Autorzy ci pokazali, że krzywa rzeczywistych zmian Δ^{14} C w całości mieści się w zakresie ograniczonym przez krzywe obliczone dla maksymalnych i minimalnych możliwych wartości momentu magnetycznego i wywnioskowali, że wszelkie zmiany Δ^{14} C w atmosferze można wyjaśnić wahaniami pola magnetycznego Ziemi. Jednak wskutek buforowego oddziaływania oceanu zależność między koncentracją a szybkością produkcji radiowęgla nie jest liniowa i szybkie zmiany koncentracji Δ^{14} C wymagają nieproporcjonalnie dużych wahań szybkości produkcji (np. Siegenthaler *et al.*, 1980). Celem sprawdzenia tezy Mazauda *et al.* (1992) przeprowadzono eksperyment ze zmodyfikowanym modelem BD, który umożliwiał obliczenie szybkości produkcji ¹⁴C przy znanym przebiegu koncentracji radiowęgla w atmosferze. W ujęciu matematycznym oznaczało to zamianę stronami pochodnej $d(R_a N_a)/dt$ i szybkości produkcji q w równaniu BD-7 (dodatek 2). Jako danych wejściowych używano przebiegu Δ^{14} C, wygładzonego jak na rysunku 41. Obliczenia wskazują, że wymagane wahania szybkości produkcji wykraczają poza zakres dopuszczalny niepewnością danych paleomagnetycznych (rys. 42). Najsilniejsze wahania szybkości produkcji wymagane byłyby na początku i końcu chłodnego okresu młodszego dryasu. Ponieważ faktyczne maksimum i minimum Δ^{14} C na początku i końcu młodszego dryasu są prawdopodobnie wyższe niż w wygładzonym przebiegu Δ^{14} C (rys. 35), można się spodziewać, że wymagane anomalie szybkości produkcji na granicach młodszego dryasu są jeszcze większe niż pokazano na rysunku 42.



Rys. 42. Hipotetyczne zmiany szybkości produkcji radiowęgla w przypadku, gdyby były one wyłączną przyczyną zmian atmosferycznej koncentracji ¹⁴C obserwowanych w ostatnich 15 tysiącach lat. Dla porównania przedstawiono wahania szybkości produkcji określone na podstawie rekonstrukcji zmian momentu dipolowego ziemskiego pola magnetycznego (rys. 40*b*)

Fig. 42. Hypothetical variations of 14 C production rate, if they were the only factor producing the changes of atmospheric 14 C concentrations observed during the last 15,000 years. The variations of production rate based on reconstructions of geoagnetic field (Fig. 40*b*) have been shown for comparison

Można argumentować, że wahania momentu dipolowego Ziemi mogły wykraczać poza zakres określony przez Trica *et al.* (1992). Niezależne rekonstrukcje paleomagnetyczne (rysunek 40*a*) wskazują jednak, że zakres niepewności momentu magnetycznego jest znacznie mniejszy niż podali Tric *et al.* (1992). Można argumentować, że rekonstrukcje nie wykazują szybkich zmian pola magnetycznego wskutek wymieszania górnej warstwy osadów przez organizmy żywe (tzw. bioturbacji). Jednak poziom, na którym utrwala się namagnesowanie osadów, leży nieco poniżej strefy bioturbacji (Tauxe, 1993). Tauxe (1993) stwierdza nawet, że "... bioturbacje powodują polepszenie przydatności osadów do rekonstrukcji zmian natężenia pola magnetycznego w przeszłości". Tak więc szybkie wahania atmosferycznej koncentracji radiowęgla na granicach młodszego dryasu i w holocenie są spowodowane innymi przyczynami niż zmiany pola magnetycznego Ziemi.

6.2. Wpływ zmiennej aktywności Słońca na krótkookresowe zmiany szybkości produkcji izotopu ¹⁴C w holocenie

Oddziaływanie Słońca na szybkość produkcji izotopu ¹⁴C polega na modulacji strumienia protonów promieniowania galaktycznego przez zależne od Słońca międzyplanetarne pole magnetyczne (rozdz. 1.3, rys. 2). Amplituda 11-letnich cyklicznych wahań szybkości produkcji sięga 30% (Stuiver, Braziunas, 1993), jednak tak szybkie wahania słabo wpływają na koncentrację radiowęgla. Amplituda jedenastoletnich wahań Δ^{14} C jest niewielka i trudna do jednoznacznego określenia (2.8‰ - Stuiver, Braziunas, 1993; 4.8‰ - Koczarow *et al.*, 1992).

Znacznie lepiej zbadane są zmiany koncentracji o okresowości ok. 200-letniej. Stuiver i Quay (1980) wykazali, że maksima koncentracji ¹⁴C ok. 1300, 1500 i 1700 AD są związane z minimami aktywności Słońca (nazywanymi odpowiednio: Wolf, Spörer i Maunder; rozdz. 1.3). Stuiver i Braziunas (1988) oraz Stuiver *et al.* (1991) pokazali, że w ciągu ostatnich 10 tysięcy lat wystąpiło dziewięć maksimów typu "Maunder" i osiem maksimów typu "Spörer" (rys. 43). Charakterystyczny czas trwania maksimum "Maunder" wynosi ok. 200 lat, a maksimum "Spörer" - ok. 280 lat (rys. 44).

Związek między 200-letnimi wahaniami koncentracji radiowęgla a zmianami strumienia promieniowania kosmicznego jest potwierdzony badaniami koncentracji izotopu ¹⁰Be. Izotop ten, o czasie życia rzędu 10⁶ lat, jest również kosmogenny, jednak po wyprodukowaniu w atmosferze jest szybko wytrącany z opadem atmosferycznym i deponowany w osadach. Tak więc zmiany koncentracji ¹⁰Be są niemal wyłącznie zależne od natężenia promieniowania kosmicznego. Pomiary koncentracji ¹⁰Be w rdzeniach lodowych Camp Century na Grenlandii (Siegenthaler, Beer, 1988, Beer *et al.*, 1988a) i Dome C na Antarktydzie (Raisbeck, Yiou, 1988) jednoznacznie pokazują, że 200-letnie zmiany atmosferycznej koncentracji radiowęgla były spowodowane wahaniami szybkości produkcji (rys. 43). Niestety, w vistuliańskiej części

Rys. 43. Wahania atmosferycznej koncentracji radiowęgla w okresach *a*: 15+10 kyr BP; *b*: 10+5 kyr BP; *c*: 5+0 kyr BP; po odjęciu trendu długookresowego. Zaznaczono maksima typu Maunder (M) i Spörer (S) wyróżnione przez Stuivera i Braziunasa (1988). Dolna krzywa dla okresu 5+0 kyr BP przedstawia wahania Δ^{14} C obliczone przez Beera *et al.* (1988) przy założeniu szybkości produkcji ¹⁴C proporcjonalnej do koncentracji ¹⁰Be (odtworzonej w badaniach rdzeni lodowych). Krzywa obliczonej Δ^{14} C jest przesunięta względem skali pionowej o -15‰

Fig. 43. Variations of atmospheric ^{14}C a concentrations, in the periods $a: 15\pm10$ kyr BP, $b: 10\pm5$ kyr BP; $c: 5\pm0$ kyr BP; after removal of long-term trend. The maxima of Maunder-type (M) and Spörer-type (S) have been marked according to Stuiver and Braziunas (1988). The lower curve between 5\pm0 kyr BP (shifted by -15‰) represents the variations of ^{14}C calculated under the assumption of ^{14}C production rate proportional to the concentration of ^{10}Be (reconstructed in analyses of ice core - Beer *et al.*, 1988)



Rys. 44. Przebiegi zmian szybkości produkcji radiowęgla charakterystyczne dla maksimów typu Maunder (M) i Spörer (S). Przebiegi Q/Q_0 dla wszystkich maksimów Bbu typów w holocenie mieszczą się w zakreskowanych przedziałach. Według Stuivera i Braziunasa (1988)

Fig. 44. Patterns of variations of 14 C production rate, characteristic for the maxima of Maunder (M) and Spörer-type (S). The patterns of Q/Q₀ for all the maxima of both types lay in the hatched areas. According to Stuiver and Braziunas (1988)



rdzeni lodowych zmiany koncentracji ¹⁰Be są zdominowane wahaniami tempa akumulacji lodu i nie dają się jednoznacznie przeliczyć na zmiany szybkości produkcji. Tak więc, jak dotąd, można jedynie zakładać, że spowodowane oddziaływaniem Słońca wahania koncentracji ¹⁴C w późnym glacjale były podobne do obserwowanych w holocenie. Maksimum Δ^{14} C w młodszym dryasie jest jednak zdecydowanie odmienne od holoceńskich. Amplituda maksimum (30÷40‰) jest niewiele większa, lecz czas trwania (ponad 1000 lat) jest zdecydowanie dłuższy niż dla maksimów przypisywanych oddziaływaniu Słońca w holocenie.

6.3. Zmiany w globalnym obiegu węgla jako przyczyna szybkich zmian atmosferycznej koncentracji radiowęgla na przełomie vistulianu i holocenu

Ogólną własnością globalnego obiegu węgla jest, że izotop ¹⁴C jest niemal w całości produkowany w atmosferze, podczas gdy zdecydowana większość jego atomów rozpada się w oceanie. Z tego względu koncentracja radiowęgla w atmosferze jest wyższa niż w oceanie i zależy od wielkości rezerwuarów węgla oraz od szybkości wymiany węgla z oceanem. W ogólności, im słabsza jest wymiana węgla z oceanem, tym wyższa jest koncentracja radiowęgla w atmosferze.

6.3.1. Zmiany koncentracji CO2 w atmosferze

Znaczny wzrost koncentracji atmosferycznego CO₂ od ok. 200ppm do ok. 280ppm w okresie 18+10 kyr BP (rozdz. 3.4.2) jest jednym z najlepiej zrekonstruowanych czynników mogących wpływać na koncentrację radiowęgla w atmosferze w ostatnich kilkunastu tysiącach lat. Związek między atmosferyczną koncentracją CO₂ i ¹⁴C został przeanalizowany w rozdziałach 5.3.1 i 5.3.2 za pomocą dwóch modeli globalnego obiegu węgla. Generalnie można sądzić, że wzrostowi koncentracji CO₂ o 80ppm towarzyszyło zmniejszenie Δ^{14} C o 25+35‰.

Zmiany koncentracji atmosferycznego CO₂ uwzględniono w obliczeniach przebiegu atmosferycznej koncentracji ¹⁴C na przełomie vistulianu i holocenu. W tym celu przebiegi czasowe odpowiednich parametrów modeli (wskażnika wydajności "pompy biologicznej" *wMD* lub czasów przebywania fosforu w rezerwuarach oceanicznych τP_i , wskaźnika zasadowości α i masy biosfery N_b) były tak dobierane, aby obliczony przebieg zmian atmosferycznej koncentracji CO₂ w późnym vistulianie i holocenie był zbliżony do rzeczywistego. Jak pokazano w rozdziale 5.3.2, dla wyników obliczeń modelowych Δ^{14} C nie jest ważne, czy wzrost koncentracji dwutlenku węgla był spowodowany zmianami wydajności "pompy biologicznej" w oceanie, czy też zmianami zasadowości wody oceanicznej, gdyż zależność między zmianą Δ^{14} C a zmianą koncentracji CO₂ jest dla obu mechanizmów bardzo podobna. Istotne jest natomiast, jaki udział w obserwowanym wzroście koncentracji CO₂ miały zmiany masy żyjącej biosfery, gdyż w tym przypadku zmiany Δ^{14} C towarzyszące odpowiednim zmianom pCO₂ są wyraźnie słabsze (rozdz. 5.3.1).

Przyrost masy biosfery między vistulianem a holocenem został określony na 500GtC (rozdz. 3.4.2 i 5.3.1). Przebieg czasowy zmian masy biosfery w interesującym okresie nie jest natomiast znany. Można by oczekiwać, że wzrost biosfery rozpoczął się w okresie wyraźnego ocieplenia klimatu, tj. w böllingu (rozdz. 3.3). Rekonstrukcje palinologiczne wskazują również na przerzedzenie szaty roślinnej w Europie i w Kanadzie w młodszym dryasie (np. Watts, 1980; Peteet, 1992), być może więc masa biosfery w tym okresie uległa zmniejszeniu. Według wiedzy autora tempo i wielkość przyrostu globalnej biosfery w böllingu i na początku holocenu jak i zmniejszenia biosfery w młodszym dryasie nie były dotychczas rekonstruowane.

W przeprowadzonych eksperymentach modelowych rozważano dwa scenariusze zmian koncentracji CO2 w późnym vistulianie. W obu scenariuszach zakładano, że masa biosfery lądowej przed 18 tys. BP była o 500GtC mniejsza niż w holocenie, a udział obu mechanizmów "oceanicznych" we wzroście pCO2 był taki sam. W obu scenariuszach przyjęto, że wzrost wskaźnika zasadowości w okresie 18-10 tys. BP był liniowy, gdyż zmiany zasadowości w oceanie nie mogły być zbyt szybkie (rozdz. 3.4.2; Broecker, Peng, 1993). W pierwszym scenariuszu (S1) założono, że również wydajność "pompy biologicznej" w tym okresie wzrastała liniowo, a nieliniowy przyrost koncentracji CO2 był spowodowany odpowiednimi zmianami masy biosfery (rys. 45b). Ten prosty scenariusz nieżle odtwarza przebieg zmian koncentracji CO2 w późnym vistulianie (rys. 45a). W drugim scenariuszu (S2) założono, że wzrost biosfery w okresie 18+10 tys. BP był liniowy, a pożądany przebieg pCO2 uzyskano dobierając zmiany wydajności "pompy biologicznej". Obliczenia rozpoczynano od stanu stacjonarnego cyrkulacji dla T=20,000 BP. Przyjmowano, że w okresie 18-15 tys. BP szybkość produkcji 14 C była stała i równa $1.22q_0$. Taka szybkość produkcji przy pCO2=280µatm podtrzymywałaby koncentrację 14C taką samą jak w eksperymentach opisanych w rozdziałe 6.1.2 ($\Delta^{14}C_0=220\%$), zaś przy pCO₂=200µatm początkowa koncentracja radiowęgla była większa o ok. 35‰ (rys. 41d). Dla obu scenariuszy przebiegi Δ^{14} C są bardzo podobne. Wpływ uwzględnienia zmian pCO₂ na zgodność obliczeń modelowych z wynikami obserwacji został zilustrowany na rysunku 46. Rysunek przedstawia przebieg różnicy między obserwowanymi a obliczonymi wartościami Δ14C. Przy braku zmian pCO2 modele przewidywały zbyt niską koncentrację radiowęgla przed młodszym dryasem (przy $\Delta^{14}C_0=220\%$) lub zbyt wysoką koncentrację w holocenie (przy $\Delta^{14}C_0=240\%$, rozdz. 6.1.2). Wydaje się, że zmiany pCO2 (wraz ze zmianami szybkości produkcji ¹⁴C), niezależnie od przyjętego scenariusza, zadowalająco tłumaczą przebieg koncentracji radiowęgla przed 12.5 tys. BP oraz po 9.5 tys. BP. Zmianami koncentracji dwutlenku węgla nie da się natomiast wyjaśnić silnych wahan Δ^{14} C w młodszym dryasie i na początku holocenu.



Rys. 45. *a*: Przebieg koncentracji CO₂ w atmosferze na przełomie vistulianu i holocenu zrekonstruowany w badaniach rdzeni lodowych (+; patrz rys. 17*b*) i obliczony modelem BD dla dwóch prostych scenariuszy zmian parametrów modelu. *b*: Dwa scenariusze zmian parametrów modelu BD (masy biosfery i wydajności "pompy biologicznej") dające wzrost atmosferycznej koncentracji CO₂, pokazany w części *a*. — = scenariusz S1; … = scenariusz S2

Fig. 45. *a*: Variations of atmospheric CO₂ concentration in the Late Glacial and early Holocene reconstructed in the ice core studies (+; see Fig. 17*b*) and calculated with the BD model for two simple scenarios of parameter changes. *b*: Two scenarios of changes of the BD model parameters (biosphere mass and strength of "biologic pump") giving the variations of atmospheric CO₂ as shown in part *a* of this figure. —— = scenario S1; …… = scenario S2

6.3.2. Zmiany szybkości wymiany węgla między rezerwuarami

Wpływ zmian szybkości wymiany CO_2 między oceanem a atmosferą na koncentrację atmosferycznego ¹⁴C był dyskutowany m. in. przez Siegenthalera *et al.* (1980) oraz Siegenthalera i Beera (1988). Powszechnie uważa się, że południkowe gradienty temperatury,

a zatem i średnie prędkości wiatru były w glacjale (i prawdopodobnie w młodszym dryasie) wyższe niż obecnie (Petit *et al.*, 1981; Mayewski *et al.*, 1993; Leroux, 1993). Ilościowe oszacowania wzrostu szybkości wymiany nie są znane. Wartości przyjmowane arbitralnie przez różnych autorów nie przekraczają 50% (Siegenthaler, Beer, 1988; Bard, 1988; Siegenthaler *et al.*, 1980), a odpowiadające im zmniejszenie Δ^{14} C zawiera się w granicach 10+20‰. Efekt wzrostu prędkości wiatru jest częściowo niwelowany zmniejszeniem powierzchni oceanu. W każdym razie ten mechanizm mógł powodować spadek Δ^{14} C w okresach chłodnych, nie tłumaczy więc wzrostu koncentracji radiowęgla w młodszym dryasie.

Ochłodzenie klimatu w młodszym dryasie mogło być przyczyną zwiększenia pionowej stabilności atmosfery. Przez analogię do sezonowych wahań szybkości wymiany węgla między stratosferą a troposferą (rozdz. 1.4) można się spodziewać, że wymiana ta w młodszym dryasie była słabsza niż obecnie. Efekt ten zbadano za pomocą zmodyfikowanego modelu BD, w którym atmosferę podzielono na dwa rezerwuary: stratosferę (20% węgla) i troposferę (80% węgla; tabela 1). Przyjęto, że średni czas przebywania węgla w stratosferze obecnie wynosi 2.5 roku, a szybkości produkcji ¹⁴C w stratosferze i troposferze są jednakowe (rozdz. 1.3). Obliczenia wskazują, że czterokrotny wzrost czasu przebywania węgla w stratosferze powoduje zwiększenie stratosferycznej Δ^{14} C o 170‰, jednak odpowiednia zmiana koncentracji radiowęgla w troposferze jest nieznacząca (<1‰).



Rys. 46. Przebieg różnicy między rzeczywistą koncentracją ¹⁴C w atmosferze a koncentracją obliczoną przy uwzględnieniu zmian natężenia pola magnetycznego Ziemi i zmian koncentracji CO₂ w atmosferze. *a*: $pCO_2=280\mu atm$; $\Delta^{14}C_0=220\%$; *b*: $pCO_2=280\mu atm$; $\Delta^{14}C_0=240\%$; *c* i *d*: $pCO_2\neq const$ (według scenariuszy S1 i S2); $\Delta^{14}C_0=254\%$

Fig. 46. Variations of residual ¹⁴C (difference between observed Δ^{14} C and those calculated basing on known changes of geomagnetic field and and of atmospheric CO₂ concentration. *a*: pCO₂=280µatm; $\Delta^{14}C_0=220\%$; *b*: pCO₂=280µatm; $\Delta^{14}C_0=240\%$; *c* i *d*: pCO₂≠const (according to scenarios S1 and S2); $\Delta^{14}C_0=254\%$

Zupełnie niekontrolowaną potencjalną przyczyną zmian atmosferycznej Δ^{14} C są wahania strumieni węgla uciekającego i dostarczanego do obiegu ($\mathcal{O}C_{out}$ i $\mathcal{O}C_{in}$), zwłaszcza w przypadku, gdy oba strumienie są zrównoważone. Jak jednak wynika z rozważań przeprowadzonych w rozdziale 5.3.4 (rys. 39), wzrost Δ^{14} C tak szybki jak na początku młodszego dryasu wymagałby trudnego do wyobrażenia całkowitego zaniku obu strumieni.

6.3.3. Zmiany szybkości wentylacji oceanu światowego jako przyczyna wzrostu atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w młodszym dryasie

Przyczyną silnych wahań Δ^{14} C w młodszym dryasie i na początku holocenu mogły być zmiany tempa wentylacji głębokiego oceanu. Już dawno zauważono, że skokowe, dwukrotne zmniejszenie tempa wentylacji powodowałoby wzrost Δ^{14} C o ponad 80‰ (Siegenthaler, Beer, 1988). Ponieważ szybkie globalne zmiany klimatu były prawdopodobnie wynikiem zmian cyrkulacji NADW (Broecker, Denton, 1989; rozdz. 3.5), można by oczekiwać, że w młodszym dryasie nastąpił wzrost atmosferycznej koncentracji radiowęgla. Analizując datowania korali, Edwards *et al.* (1993) a także Stuiver i Braziunas (1993) stwierdzili spadek Δ^{14} C w młodszym dryasie, który zinterpretowali jako argument przeciwko hipotezie o zmniejszeniu cyrkulacji NADW. Według Broeckera (1994) "niepożądany" przebieg atmosferycznej Δ^{14} C jest najpoważniejszym argumentem przeciw jego własnej hipotezie o oceanicznym źródle szybkich wahań klimatycznych.

Analiza znacznie większej ilości danych uzyskanych w badaniach osadu Jeziora Gościąż (rozdz. 4.6; również Goslar *et al.*, 1995a), uwzględniająca zmiany szybkości produkcji radiowęgla wskazuje, że zmiany w globalnym obiegu węgla były powodem wzrostu Δ^{14} C w młodszym dryasie, zgodnie z hipotezą Broeckera. Datowania otwornic planktonicznych i bentosowych wskazują, że w maksimum zlodowacenia wiek ¹⁴C wód głębokich był dwukrotnie większy, a w Pacyfiku - o 70±105 lat większy niż obecnie (Broecker *et al.*, 1990b; rozdz. 3.5.1). Wykonane przez autora obliczenia za pomocą modelu PANDORA oraz wykonane przez E. Barda obliczenia modelem 13-pudełkowym (Bard *et al.*, 1994) pokazały, że taką zmianę wieku wód głębokich mogło spowodować trzykrotne zmniejszenie strumienia NADW, przy jednoczesnym wzroście pionowej cyrkulacji w Pacyfiku o 20%. Towarzyszący im wzrost Δ^{14} C ma podobną amplitudę, jest jednak znacznie wolniejszy od obserwowanego w młodszym dryasie (Goslar *et al.*, 1995a; Fig. 4b). Jeśli więc anomalne maksimum atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w młodszym dryasie było wynikiem wyłącznie zmian tempa wentyłacji oceanu, to zmiany te musiały być bardzo drastyczne.

Dla zbadania tego problemu przeprowadzono obliczenia Δ^{14} C dla ostatnich 15 tys. lat. Obliczenia wykonano za pomocą modelu PANDORA dla trzech scenariuszy. W pierwszym scenariuszu (S3) zakładano, że strumień NADW i koncentracja CO₂ są stałe, a zmiany szybkości produkcji radiowęgla dobrano tak, aby uzyskać rzeczywisty przebieg Δ^{14} C (tj. jak na rys. 42). W pozostałych scenariuszach (S4 i S5) przyjęto zmiany szybkości produkcji i koncentracji CO₂ zgodne z danymi doświadczalnymi (rys. 40*b* i 45*a*), a przybliżone dopasowanie wyników obliczeń do obserwowanego przebiegu Δ¹⁴C uzyskano dobierając odpowiednie zmiany strumienia NADW. W scenariuszu S4 zmiany strumienia NADW ograniczono jedynie do młodszego dryasu, a w scenariuszu S5 dopuszczono możliwość zmian tempa wentylacji w całym okresie 15 tys. lat

Porównanie przebiegów Δ^{14} C oraz zmian czasowych strumienia NADW dla wszystkich trzech scenariuszy przedstawiono na rysunku 47. Maksimum Δ^{14} C w młodszym dryasie wymaga znaczącego zmniejszenia tempa wentylacji, przy czym szczególnie drastyczne zahamowanie cyrkulacji nastąpiłoby w początkowym okresie młodszego dryasu.



Rys. 47. Przebieg atmosferycznej Δ^{14} C obliczony za pomocą modelu PANDORA dla trzech scenariuszy zmian tempa cyrkulacji NADW. — = S3 (NADW=const; zmiany szybkości produkcji ¹⁴C zgodne z rys. 42); – – – i … = S4 i S5 (NADW≠const; zmiany szybkości produkcji spowodowane wahaniami pola magnetycznego Ziemi; rys. 40*b*). *b*: Trzy scenariusze zmian strumienia NADW

Fig. 47. Variations of atmospheric Δ^{14} C calculated using the PANDORA model, for three scenarios of changes of the NADW flux. —— = S3 (NADW=const; changes of 14C production rate as in Fig. 42); – – – and —— = S4 and S5 (NADW≠const; changes of 14C production rate caused by variations of geomagnetic field; Fig. 40*b*). *b*. Three scenarios of changes of the NADW flux

Rekonstrukcje paleoklimatyczne na podstawie osadów Jeziora Gościąż (Goslar *et al.*, 1993) jak i z innych rejonów Europy (Björck, Digerfeldt, 1984; Pennington, 1977; Lowe, Walker, 1980) wskazują, że najchłodniejszy klimat panował w pierwszej połowie młodszego dryasu, zgodnie z hipotezą o klimatycznych implikacjach cyrkulacji NADW. Natomiast sugerowany przebiegiem $\Delta^{14}C$ wzrost tempa wentylacji we wczesnym holocenie nie jest wyraźnie odzwierciedlony zmianami klimatycznymi.

Czy tak duże zmiany tempa wentylacji były w ogóle możliwe? Ilościową informację o zmianach wentylacji głębokiego oceanu dają datowania radiowęglowe równowiekowych otwornic planktonicznych i bentosowych (rozdz. 3.5.1). Porównanie zmierzonych różnic wieku radiowęglowego obu typów otwornic (Δ_{b-p}) i obliczonej różnicy wieku wód głębokich przedstawiono na rysunku 48. Skale obu wykresów są przesunięte względem siebie tak, by dla T=0 obliczone krzywe osiągały poziom odpowiadający współczesnej wartości Δ_{b-p} . Przesunięcie skal jest dopuszczalne, ponieważ Δ_{b-p} były mierzone na głębokościach ok. 3000m, podczas gdy obliczenia modelowe dają średni wiek całego rezerwuaru głębokowodnego (1000÷3800m).

Jak argumentowali Broecker *et al.* (1990b), średni wiek wód głębokich w maksimum glacjalnym przystaje do dwukrotnego zmniejszenia strumienia NADW, przy jednoczesnym wzroście cyrkulacji pionowej w Pacyfiku o ok 20%. Proponowane drastyczne osłabienie strumienia NADW na początku młodszego dryasu jest znacznie większe, jednak krótki czas trwania powoduje, że Atlantyckie maksimum wieku wód w młodszym dryasie jest niewiele wyższe od średniej wartości Δ_{b-p} w maksimum glacjalnym. Również w Pacyfiku wzrost wieku wód w młodszym dryasie (ok. 200 lat) jest porównywalny ze wzrostem Δ_{b-p} dla maksimum glacjalnego. Nie ma niestety precyzyjnych pomiarów Δ_{b-p} z okresu młodszego dryasu, które mogłyby potwierdzić lub wykluczyć proponowane obniżenie strumienia NADW.

Fig. 48. Variations of the age difference of deep and surface oceans. a: in the Atlantic and b: in the Pacific; calculated with the PANDORA model. The three curves represent model simulations for three scenarios: — = NADW=const; changes of ¹⁴C production rate as in Fig. 42; - - and … = NADW≠const; changes of ¹⁴C production rate caused by the variations of geomagnetic field (as in Fig. 47). The data on age difference of benthic and planktonic foraminifera (Δ_{b-p}) are shown for comparison. The symbol meaning is the same as in Fig. 20. An additional point (\Diamond) represents the only one measured Δ_{b-p} in the Younger Dryas (Keigwin *et al.*, 1991). Horizontal dotted lines denote the value of Δ_{b-p} in the present ocean



Rys. 48. Przebieg różnicy wieku wód głębokich i powierzchniowych *a*: w Atlantyku i *b*: w Pacyfiku; obliczony za pomocą modelu PANDORA. Poszczególne krzywe przedstawiają wyniki obliczeń dla trzech scenariuszy: — = NADW=const; zmiany szybkości produkcji 14C zgodne z rys. 42; – – – i … = NADW≠const; zmiany szybkości produkcji spowodowane wahaniami pola magnetycznego Ziemi (jak na rys. 47). Dla porównania zaznaczono dane o różnicy wieku otwornic bentosowych i planktonicznych (Δ_{b-p}). Znaczenie symboli jest takie samo jak na rysunku 20. Dodatkowy punkt (◊) reprezentuje jedyny pomiar Δ_{b-p} w młodszym dryasie (Keigwin *et al.*, 1991). Poziome linie kropkowe oznaczają wartość Δ_{b-p} we współczesnym oceanie

PODSUMOWANIE

głębokiego Pacyfiku był szczególnie niski na początku holocenu. Jednak zmiany wieku wód głębokich w Pacyfiku w ciągu ostatnich 15 tys. lat dla wszystkich trzech scenariuszy niewiele różnią się między sobą. Trzeba pamiętać, że zmiany wieku wód głębokich w scenariuszu S3 nie są skutkiem wahań cyrkulacji pionowej w oceanie, lecz są spowodowane jedynie zmianami szybkości produkcji radiowęgla w atmosferze. Tak więc, przy obecnej dokładności datowań, pomiary wieku otwornic bentosowych i planktonicznych nie dają możliwości rozstrzygnięcia, czy tempo wentylacji głębokiego oceanu w holocenie się zmieniało, czy nie.

Dane Δ_{b-p} wydają się potwierdzać słuszność obliczeń wskazujących, że wiek ¹⁴C

Symulacje przeprowadzane modelami GCM wskazują, że zwiększenie dopływu wody słodkiej w rejon północnego Atlantyku może spowodować niemal całkowity zanik cyrkulacji pionowej. Odpowiada mu zmniejszenie strumienia NADW o ok. 20Sv (Rahmstorf, 1995; rozdz. 3.5), porównywalne do proponowanego w niniejszej pracy. Warto przypomnieć, że strumień NADW jest w modelu PANDORA o ok. 10Sv większy niż w rzeczywistości, gdyż reprezentuje on również efekty działania dyfuzji turbulentnej (rozdz. 5.2.2). Symulacje Rahmstorfa (1995) wskazują, że nie istnieje stabilny stan cyrkulacji o strumieniu mniejszym od 12Sv. Sugerowałoby to, że wzrost strumienia NADW w drugiej połowie młodszego dryasu nastąpił szybciej niż zaproponowano na rysunku 47. Trzeba jednak przyznać, że według symulacji Rahmstorfa (1995) strumień 12Sv może być uzyskany jedynie podczas osłabiania cyrkulacji od ok. 20Sv, natomiast przywrócenie cyrkulacji następuje od razu do stanu o strumieniu wynoszącym 20Sv.

Można oczekiwać, że zmiany klimatu były opóźnione w stosunku do zmian tempa wentylacji. Symulacje modelami GCM (Rahmstorf, 1994) sugerują, że opóźnienie to jest bardzo niewielkie (kilka do kilkudziesięciu lat). Przedstawione w niniejszej pracy dane o koncentracji radiowęgla w powietrzu wydają się potwierdzać, że ochłodzenie na początku młodszego dryasu nastąpiło niemal natychmiast po zmniejszeniu cyrkulacji oceanicznej (rys. 35 i 47), natomiast ocieplenie wyznaczające początek holocenu nastąpiło dopiero ok. 200 lat po zapoczątkowaniu spadku koncentracji Δ^{14} C w atmosferze. Wydaje się więc, że spadek atmosferycznej koncentracji radiowęgla na granicy młodszy dryas/holocen nie jest spowodowany wyłącznie zwiększeniem cyrkulacji oceanicznej.

Przebieg zmian atmosferycznej koncentracji radiowęgla zależy od wielu czynników i ich odtworzenie jest sprawą złożoną. Niepewność danych o szybkości produkcji ¹⁴C i słaba znajomość wielu parametrów obiegu węgla w przeszłości sprawia, że ilościowe wnioski o zmianach cyrkulacji pionowej w oceanie obarczone są dużym błędem. Można jednak z całą pewnością stwierdzić, że przebieg zmian Δ^{14} C w młodszym dryasie nie przeczy, jak mylnie dotąd sądzono, hipotezie Broeckera o związku nagłych zmian klimatu ze zmianami cyrkulacji NADW. Niniejsza praca dotyczy wkładu, jaki badania koncentracji radiowęgla wnoszą w poznanie mechanizmów rządzących globalnymi zmianami klimatu. Główne dane eksperymentalne autora i zasadnicze wnioski dotyczą tzw. młodszego dryasu - najmłodszego w historii Ziemi okresu ochłodzenia klimatu u schyłku ostatniego zlodowacenia. Materiałem badawczym był osad Jeziora Gościąż w centralnej Polsce, przyrastający od schyłku ostatniego zlodowacenia do dziś. Praca składa się z sześciu rozdziałów.

W pierwszym rozdziale przedstawiony został obecny stan wiedzy na temat produkcji radiowęgla i cyrkulacji węgla na Ziemi. Autor omówił wkład, jaki badania koncentracji radiowęgla wniosły w poznanie współczesnego tempa cyrkulacji powietrza w atmosferze, szybkości wymiany dwutlenku węgla między oceanem a atmosferą oraz tempa i obrazu cyrkulacji wód w oceanie. W dodatku 1, poświęconym chemii węgla nieorganicznego w wodzie morskiej, pokazano, że w opisie zmian atmosferycznej koncentracji dwutlenku węgla między 200 a 280ppm można z dobrym przybliżeniem przyjmować stałą wartość czynnika Revelle.

Drugi rozdział stanowi omówienie roli, jaką obieg węgla odegra w globalnym ociepleniu klimatu spowodowanym spalaniem paliw kopalnych. Szczególnie dużo uwagi autor poświęcił zagadnieniu tempa przejmowania atnropogenicznego dwutlenku węgla przez ocean światowy.

W trzecim rozdziale przedstawiony został obecny stan wiedzy o zmianach klimatu Ziemi w czwartorzędzie. Zwrócono uwagę, że w okresie ostatniego złodowacenia (tzw. vistulianie) występowały szybkie wahania klimatu, szczególnie silne na półkuli północnej. Rekonstrukcje ilościowe dotyczące ostatniego okresu chłodnego w vistulianie (tzw. młodszego dryasu) wskazują, że zmiany klimatu spowodowane mechanizmami naturalnymi mogą być silniejsze i szybsze niż bezpośrednie konsekwencje antropogenicznego efektu cieplarnianego. Dlatego antropogenicznych zmian klimatu w przyszłości nie sposób przewidzieć bez rozpoznania naturalnych mechanizmów klimatotwórczych. W drugiej części rozdziału autor przedstawił aktualne poglądy na temat roli cyrkulacji wód w oceanie w kształtowaniu nagłych zmian klimatu. Omówił metody i wyniki badań zmian cyrkulacji oceanicznej w przeszłości. Jedną z metod jest rekonstrukcja zmian koncentracji radiowęgla w atmosferze. W rozdziale omówiono również możliwe przyczyny wzrostu koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze, jaki miał miejsce w późnym vistulianie.

Rozdział czwarty jest poświęcony kalibracji radiowęglowej skali czasu na przełomie vistulianu i holocenu. Prowadzone przez autora badania osadu laminowanego Jeziora Gościąż zaowocowały uzyskaniem nowych informacji dotyczących wiarygodności datowań ¹⁴C szczątków makroskopowych roślin lądowych, zależności między wiekiem radiowęglowym a kalendarzowym na przełomie vistulianu i holocenu, jednoczesności ochłodzenia klimatu w młodszym dryasie w rejonie północnego Altantyku i wieku kalendarzowego granic młodszego dryasu, a także zmian koncentracji radiowęgla w atmosferze w okresie 15+10 tys. lat temu. Szczegółowe wnioski przedstawione w tym rozdziale są następujące:

•Epiderma sosny jest materiałem dobrze nadającym się do datowania ¹⁴C osadów jeziornych. Mechaniczne usuwanie wierzchniej warstwy makroszczątków wydaje się skutecznie usuwać zanieczyszczenie węglem współczesnym.

 Datowania radiowęglowe makroszczątków z osadu laminowanego Jeziora Gościąż są wiarygodnym źródłem danych o kalibracji radiowęglowej skali czasu.

•Krzywa kalibracyjna ¹⁴C we wczesnym holocenie, odtworzona datowaniami niemieckich sosen, winna być przesunięta w stronę starszych wieków o ok. 200 lat. Związane jest z tym prawdopodobnie istnienie plateau wieku radiowęglowego 8900 ¹⁴C BP.

•Ocieplenie klimatu na początku holocenu nastąpiło ok. 250 lat przed końcem plateau wieku radiowęglowego 10 000 ¹⁴C BP. Plateau 10 000 ¹⁴C BP ma długość ok. 500 lat.

 \cdot W okresie młodszego dryasu wystąpiło plateau wieku radiowęglowego 10400 14 C BP.

•Ochłodzenie i ocieplenie na początku i końcu młodszego dryasu na obszarze Polski nastąpiły 12580±140 i 11440±120 lat temu.

•Zmiany klimatu na początku i na końcu młodszego dryasu były synchroniczne w całym rejonie północnego Atlantyku.

 Zmiany składu izotopowego węgla i wodoru w drewnie sosen niemieckich są opóźnione w stosunku do ocieplenia klimatu na początku holocenu.

•Atmosferyczna koncentracja radiowęgla na początku młodszego dryasu wzrosła o 40+70‰, a na przełomie młodszego dryasu i holocenu zmalała o 50+70‰.

W rozdziale piątym przedstawiono dwa znane modele globalnego obiegu węgla, używane dla rozważania przyczyn zmian atmosferycznej koncentracji radiowęgla na przełomie vistulianu i holocenu. Autor wprowadził istotną modyfikację modelu pudełkowo-dyfuzyjnego, pozwalającą modelować zmiany koncentracji CO₂ w atmosferze. Za pomocą obu modeli autor zbadał związek między zmianami koncentracji CO₂ i ¹⁴C w atmosferze. Ponadto rozważane było zagadnienie bilansowania bezwzględnej szybkości produkcji i rozpadu radiowęgla na Ziemi. Szczegółowe wnioski zawarte w tym rozdziale są następujące: •Związek między zmianami masy biosfery a zmianami atmosferycznej koncentracji radiowęgla jest bardzo słabo zależny od początkowej masy biosfery.

•Związek między wahaniami atmosferycznej koncentracji ¹⁴C a wahaniami koncentracji CO_2 w efekcie zmian zasadowości lub zmian wydajności "pompy biologicznej" w oceanie jest niemal taki sam. Tak więc w modelowaniu wahań atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w późnym vistulianie nie trzeba znać, jaki był udział obu mechanizmów w obserwowanym wzroście koncentracji CO_2 w atmosferze. Wzrost atmosferycznej koncentracji CO_2 w okresie 18+10 tys. lat temu mógł spowodować spadek koncentracji ¹⁴C w atmosferze o 20+35‰.

•Zwiększona akumulacja substancji organicznej na obszarach szelfu kontynentalnego zalanych w późnym vistulianie (według tzw. hipotezy szelfowej) mogła spowodować zmniejszenie koncentracji CO₂ w atmosferze, przeciwnie do tzw. hipotezy szelfowej.

•Bilans bezwzględnej szybkości produkcji i rozpadu promieniotwórczego radiowęgla na Ziemi wydaje się wskazywać, że z obiegu jest usuwane (głównie w formie osadów węglanowych i organicznych w oceanie) w ilości ok. 1.7 gigaton węgla rocznie. Ubytek ten winien być kompensowany dostawą nieradioaktywanego węgla z kontynentów. Jednak uwzględnienie dostawy stwarza konieczność przyjęcia szybkości wymiany CO₂ na granicy ocean-atmosfera znacznie większej niż wynika to z innych, niezależnych oszacowań.

•Ewentualne niezrównoważenie strumieni węgla uciekającego z obiegu i dopływającego do obiegu może być kontrolowane rekonstrukcjami atmosferycznej koncentracji CO₂ i stosunku izotopowego ¹³C/¹²C w oceanie. Niezrównoważenie to w holocenie nie spowodowało wahań koncentracji radiowęgla w atmosferze większych niż o 15‰.

 Jeżeli strumienie węgla uciekającego z obiegu i dopływającego do obiegu są takie jak wskazuje bilans produkcji i rozpadu, wzrost atkosferycznej koncentracji radiowęgla obserwowany na początku młodszego dryasu mógłby być spowodowany przez całkowity jednoczesny zanik obydwu strumieni.

W szóstym rozdziałe rozważane są przyczyny zmian atmosferycznej koncentracji radiowęgla obserwowanych na przełomie vistulianu i holocenu. Najważniejszy wniosek wynika ze spostrzeżenia, że w chłodnym okresie młodszego dryasu miało miejsce maksimum atmosferycznej koncentracji radiowęgla. Maksimum to jest szczególnie wyraźne po uwzględnieniu trendu wynikającego z długookresowych zmian szybkości produkcji. Przedstawione w tym rozdziałe szczegółowe wnioski są następujące:

•Zmiany pola magnetycznego Ziemi dobrze tłumaczą trend długookresowy zmian koncentracji ¹⁴C w atmosferze, niezależnie od przyjętego modelu obiegu węgla. Uwzględnienie w modelach znanych zmian koncnetracji CO₂ poprawia dopasowanie obliczonego przebiegu koncentracji ¹⁴C do danych doświadczalnych.

•Standardowa szybkość produkcji ¹⁴C w modelach obiegu jest prawdopodobnie o 2+3% mniejsza od szybkości produkcji utrzymującej w stanie stacjonarnym standardową

wyjaśnić zmianami szybkości produkcji w wyniku fluktuacji ziemskiego pola magmetycznego i aktywności słonecznej.

·Zmiany szybkości wymiany wegla między oceanem i atmosferą oraz troposferą i stratosferą nie mogły być przyczyną maksimum atmosferycznej koncentracji 14C w młodszym dryasie.

•Maksimum atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w młodszym dryasie wskazuje na zmniejszenie pionowej cyrkulacji wód w oceanie. Przebieg atmosferycznej koncentracji 14C nie przeczy więc, jak dotąd sądzono, hipotezie o związku nagłych zmian klimatu na Ziemi ze zmianami tempa cyrkulacji pionowej wód w oceanie.

•Obserwowany przebieg atmosferycznej koncentracji ¹⁴C w młodszym dryasie mógłby być spowodowany całkowitym zanikiem strumienia NADW (Głębokiej Wody Północnego Atlantyku) w pierwszej połowie młodszego dryasu, wzrostem do ok. połowy obecnej wartości w drugiej połowie młodszego dryasu i przywróceniem obecnego tempa cyrkulacji ok. 200 lat przed początkiem holocenu. Zaistnienia takich zmian cyrkulacji nie da się potwierdzić datowaniami otwornic planktonicznych i bentosowych.

koncentracje ¹⁴C w atmosferze. •Wahania koncentracji ¹⁴C w młodszym dryasie i na początku holocenu trudno

Dodatek 1. Podstawy chemii wegla nieorganicznego w wodzie morskiej

Wegiel nieorganiczny w wodzie występuje w formie trzech składników: CO2(aq), HCO3⁻ i CO3²⁻ Całkowitą zawartość węgla nieorganicznego w wodzie określa suma stężeń molowych tych składników:

$$\sum CO_2 = [CO_2(aq)] + [HCO_3] + [CO_3^{2-}], \quad [mol/1] \quad (D,1)$$

zwana dalej sumą węgla w wodzie. Stężenia molowe składników oznaczane są w nawiasach prostokątnych. Stosunki koncentracji składników w warunkach równowagi określone są przez stałe równowagi reakcji:

$$H_{2}O + CO_{2} (aq) \leftrightarrow HCO_{3}^{-} + H^{+}, \qquad K_{C1} = a_{H} [HCO_{3}^{-}] / \alpha_{s} pCO_{2} , \qquad (D.2)$$

$$HCO_{3}^{-} \leftrightarrow CO_{3}^{2-} + H^{+}, \qquad K_{C2} = a_{H} [CO_{3}^{2-}] / [HCO_{3}^{-}] , \qquad (D.3)$$

gdzie K'C1 i K'C2 są stałymi dysocjacji kwasu węglowego. Warunki równowagi są tu określone nieco inaczej niż dla roztworu kwasu węglowego w czystej wodzie. Zwykle stałe dysocjacji KC1 i KC2 określają stosunki aktywności poszczególnych składników, będących iloczynami stężeń molowych i współczynników aktywności zależnych od siły jonowej roztworu. W zasolonej wodzie morskiej koncentracje jonów HCO3⁻ i CO3²⁻ są wielokrotnie niższe od ogólnej koncentracji wszystkich jonów i zmiany ich stężeń nie powodują zmian siły jonowej roztworu. Z tego względu przy danym zasoleniu współczynniki aktywności jonów węglanowych można uważać za ustalone i zamiast stałych KC1 i KC2 posługiwać się stałymi K'C1 i K'C2, które uwzględniają wartości tych współczynników (Stumm, Morgan, 1981). Wielkość a_H jest aktywnością jonów wodorowych powstałych w procesie dysocjacji wody

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-, \quad K_{--} = [H^+] [OH^-], \quad (D 4)$$

$$pH = -log([H^+]), \quad a_H = [H^+] \cdot f_H, \quad (D.5)$$

związaną ze stężeniem molowym przez współczynnik aktywności fH (Stumm, Morgan, 1981), a K'w jest stałą dysocjacji wody. Koncentracja dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie jest proporcionalna do ciśnienia parcialnego CO2

$$pCO_2 = [CO_2(aq)] / \alpha_s, \qquad (D.6)$$

gdzie α_s [mol/l atm] jest rozpuszczalnością dwutlenku węgla w wodzie (Stumm, Morgan, 1981). W stanie równowagi z gazowym dwutlenkiem wegla nad powierzchnią wody ciśnienia

parcjalne CO₂ rozpuszczonego w wodzie i CO₂ w powietrzu są sobie równe. Stałe dysocjacji, współczynnik aktywności i rozpuszczalność CO₂ są funkcjami temperatury i zasolenia. Wartości stałych dla kilku temperatur i wartości zasolenia zebrano w tabeli D1.

Jednoznaczne określenie koncentracji poszczególnych form węgla nieorganicznego w wodzie oraz równowagowego ciśnienia dwutlenku węgla dla danej sumy węgla w wodzie wymaga, prócz równań (D1+6), wprowadzenia warunku obojętności elektrycznej. Różnicę stężeń ładunków kationów i anionów silnie dysocjujących kwasów zwie się całkowitą zasadowością:

$TA = [Na^{+}] + [K^{+}] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] + \dots - [Cl^{-}] - 2[SO^{-2}] - [Br^{-}] - \dots$

Zmiany sumy węgla rozpuszczonego w wodzie nie powodują (w przypadku braku strącania węglanów) zmiany zasadowości (Broecker, 1974) i z tego względu jest ona wielkością wygodniejszą do opisu stanów równowagi kwasu węglowego niż np. pH. Warunek obojętności elektrycznej stanowi, że sumy ładunków wszystkich jonów dodatnich i ujemnych w jednakowej objętości wody są takie same, tak więc całkowitą zasadowość można również wyrazić przez sumę ładunków jonów słabo dysocjujących kwasów i wody. W przypadku wody morskiej znaczenie mają:

 $TA = [HCO_{3}] + 2[CO_{2}] +$

 $+[H_2BO_3^-]+[H_3SiO_4^-]+[H_2PO_4^-]+2[HPO_4^{2-}]+3[PO_4^{3-}]+[OH^-]-[H^+]= (D.7)$

= Ac + Ab + ASi + Ap + Aw,

gdzie: Ac, Ab, ASi, Ap i Aw nazywa się odpowiednio zasadowościami kwasu weglowego,

 $Ac = [HCO^{-}] + 2[CO^{2-}],$ (D 8)

borowego, krzemowego, fosforowego i wody (Peng et al., 1987). Zasadowości słabych kwasów można, podobnie jak kwasu węglowego, związać z całkowitymi koncentracjami rozpuszczonego boru, krzemu i fosforu oraz aktywnością jonu wodorowego poprzez stałe dysocjacji odpowiednich kwasów (Peng et al., 1987). Przy znanej TA układ równań (1+7) daje się rozwiązać metodą iteracji.

Trzeba podkreślić, że w przeciętnej powierzchniowej wodzie oceanicznej na niewielkich szerokościach geograficznych (TA=2.35mEq/l; $\Sigma CO_2=2mmol/l$; T=22°C; S=35‰) większość węgla (1.75mmol/l) występuje w formie jonów HCO₃⁻, koncentracja jonów CO₃²⁻ wynosi ok. 0.24mmol/l, a jedynie ok. 0.01mmol/l występuje w formie CO₂(aq). Z drugiej strony, koncentracja CO₂(aq) ma zasadniczne znaczenie dla równowagi między węglem nieorganicznym rozpuszczonym w wodzie a dwutlenkiem węgla w powietrzu.

Zmiana sumy węgla w wodzie, przy braku zmian całkowitej zasadowości i innych parametrów, powoduje również zmianę warunków równowagi między poszczególnymi formami rozpuszczonego węgla. W związku z tym zmiany ciśnienia parcjalnego rozpuszczonego dwutlenku węgla nie są proporcjonalne do zmiany sumy węgla. Stosunek względnej zmiany pCO₂ do względnej zmiany ΣCO₂:

$$\frac{\Delta p CO_2}{p CO_2} / \frac{\Delta \Sigma CO_2}{\Sigma CO_2} = \xi$$
(D.9)

przy stałych pozostałych parametrach wody nosi nazwę czynnika Revelle lub czynnika bufurowego. Wartość czynnika buforowego zależy od temperatury. Przeciętnie dla niskich szerokości geograficznych ξ~9, a w rejonach arktycznych ξ~14 (Siegenthaler, 1986). Dokładniej zależność czynnika Revelle od ciśnienia dwutlenku węgla dla niskich szerokości geograficznych opisuje wzór:

$$\xi = 9 + 4.9 \frac{p - p_0}{p_0} - 0.1 \left(\frac{p - p_0}{P_0}\right)^2, \qquad (D.10)$$

gdzie p_0 jest ciśnieniem cząstkowym CO₂ w powietrzu w okresie przedindustrialnym (292ppm; Siegenthaler, Oeschger, 1978).

Zależność pCO₂ od $\Delta\Sigma$ CO₂ można obliczyć bezpośrednio z warunków równowagi (D1+7) i danych o koncentracji i stałych dysocjacji słabych kwasów (Peng *et al.*, 1987). Porównanie obliczonych w ten sposób zależności z zależnością wynikającą z przyjęcia stałej wartości ξ =9 lub wartości ξ określonej wzorem (D.10) przedstawiono na rysunku D1. Obliczenia wskazują, że przyjęcie stałej wartości ξ =9 powoduje zafałszowanie wzrostu ciśnienia dwutlenku węgla ponad 280µatm, zwłaszcza w wodach o niskiej temperaturze. Natomiast dla pCO₂ zawierającego się w granicach 200+280ppm opis efektu buforowego przy przyjęciu ξ =9 jest w przybliżeniu równoważny uśrednieniu efektów rzeczywistych dla oceanu tropikalnego i arktycznego (T=0°C i T=22°C).

Rys. D1. Związek między zmianami równowagowego ciśnienia CO2 w atmosferze a zmianami koncentracji węgla nieorganicznego w oceanie. obliczenia na podstawie równań dysocjacji kwasu weglowego w wodzie morskiej, warunku obojetności elektrycznej i danych o rozpuszczalności CO2 (wzory $D.1 \div D.9$; $\cdots = czynnik$ Revelle $\xi=9$; +··+·· = czynnik Revelle na podstawie wzoru (D.10)



Fig. D1. Plot of equilibrium atmospheric CO₂ pressure versus changes of concentration of inorganic carbon in the oceans. — = calculations based on dissociation equations of carbonic acid in seawater, condition of electrical neutrality, and the dissolution constant of carbon dioxide (eq. D.1+D.9); … = Revelle factor $\xi=9$; + · · + · = Revelle factor according to equation (D.10)

163

Warte współ	ości stałyci Iczynnika a	h dysocja aktywno:	acji kwas ści jonów	u węglow wodoro tempera	vego i wo wych w tury i zas	ody, rozp wodzie r solenia	ouszczaln norskiej (ości dwu ila wybra	Ta atlenku w anych wa	ibela D.1 vęgla i urtości
Т	К _{СІ} а		K _{C2} ^a		as b		K _w c		f _H d	
	S=35‰ S	S=32‰	S=35‰	S=32‰	S=35‰	S=32‰	S=35‰	S=32‰	S=35‰	S=32‰
[°C]	[10 ⁻⁷ m	nol/l]	[10-10	mol/l]	[10 ⁻² mo	ol/l atm]	[10 ⁻¹⁴ m	nol2/l2]		
0	6.3297	6.0993	3.5349	3.2429	6.287	6.4013	0.5453	0.5243	0.8011	0.8011
2	6 6667	6 4050	2 7141	2 4125	6 0000	5 0074	0.0000	0 (20	0 7022	0 7007

2 6.6667 6.4252 3.7141 3.4135 5.8223 5.9274 0.6636 0.638 0.7933 0.7827 7.3327 7.0697 4.1606 3.8356 5.0306 5.1199 0.9817 0.9433 0.7779 0.7685 6 10 7.9774 7.694 4.724 4.3653 4.3879 4.4643 1.4501 1.3918 0.7625 0.7543 15 8.7339 8.4274 5.5851 5.1714 3.7459 3.8093 2.3565 2.2568 0.7433 0.7365 20 9.4145 9.0882 6.5935 6.111 3.2407 3.2938 3.8199 3.647 0.724 0.7187 22 7.026 6.5125 3.0692 3.1187 4.6308 4.4148 0.7163 0.7116 9.6608 9.3276 9.999 9.6568 7.689 7.1262 2.8392 2.8838 6.1761 5.8738 0.7047 0.701 25

Referencje: a - Mehrbach et al. (1973); b - Weiss (1974); c - Culberson, Pytkowicz (1973); d -Takahashi et al., (1982).

Dodatek 2. Równania wymiany w modelu pudelkowo-dyfuzyjnym globalnego obiegu wegla

Równania wymiany węgla są następujące:

$$\frac{dN_a}{dt} = k_{ma} \cdot \alpha \cdot (N_{m0} + \xi \cdot \Delta N_m) - k_{am}N_a + k_{ba}N_b - k_{ab}N_a \quad \text{gdzie} \,\Delta N_m = N_m - N_{m0}; \quad (\text{BD-1})$$

$$\frac{dN_b}{dt} = k_{ab}N_a - k_{ba}N_b; \quad (\text{BD-2})$$

$$\frac{dN_m}{dt} = k_{am}N_a - k_{ma} - \alpha \cdot (N_{m0} + \xi \cdot \Delta N_m) - MD + K \cdot \frac{N_{d,l} / h_{d,l} - N_m / h_m}{(h_{d,l} + h_m)/2};$$
(BD-3)

$$\frac{dN_{d,l}}{dt} = K \frac{N_{d,2} / h_{d,2} - N_{d,1} / h_{d,1}}{(h_{d,2} + h_{d,1}) / 2} - K \frac{N_{d,1} / h_{d,1} - N_{m} / h_{m}}{(h_{d,1} + h_{m}) / 2};$$
(BD-4)

$$\frac{dN_{d,i}}{dt} = K \cdot \frac{N_{d,i+1} / h_{d,i+1} - N_{d,i} / h_{d,i}}{(h_{d,i+1} + h_{d,i})/2} - K \cdot \frac{N_{d,i} / h_{d,i} - N_{d,i-1} / h_{d,i-1}}{(h_{d,i} + h_{d,i-1})/2} + MD_i$$
gdzie $MD_i = \begin{cases} MD \cdot \frac{h_{d,i}}{38} & \text{dla } i = 20...38 \\ \sum h_{d,i} & \text{dla } i = 20...38 \end{cases}$
(BD-5)

$$MD_i = \begin{cases} \sum_{i=20}^{50} h_{d,i} \\ 0 & \text{dla } i < 20 \text{ lub } i > 38 \end{cases}$$
(BD-5)

$$pCO_{2,m} = pCO_{2,m0} \cdot \alpha \cdot \frac{\Sigma CO_{2,m}}{\Sigma CO_{2,m0}}; \quad \Sigma CO_{2m} = \frac{N_m}{h_m A_{oc} \mu}; \quad \Sigma CO_{2d,i} = \frac{N_{d,i}}{h_{d,i} A_{oc} \mu} \quad (BD-6)$$

Równania wymiany radiowęgla są następujące:

$$\frac{d(R_a N_a)}{dt} = k_{ma} \cdot \alpha \cdot R_m (N_{m0} + \xi \cdot \Delta N_m) - k_{am} R_a N_a + k_{ba} R_b N_b - k_{ab} R_a N_a + q - \lambda \cdot R_a N_a; \quad (BD-7)$$

$$\frac{d(R_b N_b)}{dt} = -\lambda \cdot R_b N_b + k_{ab} R_a N_a - k_{ba} R_b N_b; \quad (BD-8)$$

$$\frac{d(R_m N_m)}{dt} = k_{am} R_{\alpha} N_a - k_{ma} \ \alpha \cdot R_m (N_{m0} + \xi \ \Delta N_m) + K \ \frac{R_{d,l} N_{d,l} \ h_{d,l} - R_m N_m \ h_m}{(h_{d,l} + h_m)^2 2} - R_m \ MD - \lambda \cdot R_m N_m.$$
(BD-9)

$$\frac{d(R_{d,1}N_{d,1})}{dt} = +K \frac{R_{d,2}N_{d,2} - R_{d,1}N_{d,1} - h_{d,1}}{(h_{d,2} + h_{d,1})/2} - K \frac{R_{d,1}N_{d,1} - R_m N_m - h_m}{(h_{d,1} + h_m)/2} - \lambda R_{d,1}N_{d,1}$$
(BD-10)

$$\frac{d(R_{d,i}, N_{d,i})}{dt} = K \cdot \frac{R_{d,i+1}N_{d,i+1} / h_{d,i+1} - R_{d,i}N_{d,i} / h_{d,i}}{(h_{d,i+1} + h_{d,i})/2} - K \cdot \frac{R_{d,i}N_{d,i} / h_{d,i} - R_{d,i}N_{d,i-1} / h_{d,i-1}}{(h_{d,i} + h_{d,i-1})/2} + R_m \cdot MD_i - \lambda \cdot R_{d,i}N_{d,i}$$
(BD-11)

W modyfikacji uwzględniającej rezerwuar rozpuszczonego węgla organicznego (DOC) równania BD-3 i BD-9 są zastąpione równaniami:

$$\frac{dN_m}{dt} = k_{am}N_a - k_{ma}\alpha(N_{m0} + \xi\Delta N_m) - MD + K\frac{N_{d,l} / h_{d,l} - N_m / h_m}{(h_{d,l} + h_m)/2} + k_{dom}N_{do} - k_{mdo}N_m; \text{ (BD-3a)}$$

$$\frac{dN_{do}}{dt} = k_{mdo}N_m - k_{dom}N_{do}; \text{ (BD-3b)}$$

$$\frac{d(R_m N_m)}{dt} = k_{am} R_\alpha N_a - k_{ma} \alpha R_m (N_{m0} + \xi \Delta N_m) + K \frac{R_{d,l} N_{d,l} - R_m N_m / h_m}{(h_{d,l} + h_m)/2} - R_m MD - \lambda R_m N_m + k_{dom} R_{do} N_{do};$$
(BD-9a)

$$\frac{d(R_{do}N_{do})}{dt} = -\lambda R_{do}N_{do} + k_{mdo}R_mN_m - k_{dom}R_{do}N_{do}$$
(BD-9b)

W modyfikacjach uwzględniających sedymentację węgla równoważoną dostawą węgla nie zawierającego ¹⁴C równanie BD-9 jest zastąpione równaniem:

$$\frac{d(R_m N_m)}{dt} = k_{am} R_{\alpha} N_a - k_{ma} \cdot \alpha \cdot R_m (N_{m0} + \frac{z}{2} \cdot \Delta N_m) + K \cdot \frac{R_{d,1} N_{d,1} - R_m N_m / h_m}{(h_{d,1} + h_m)/2} - R_m \cdot MD - \lambda \cdot R_m N_m - \Phi C_{out} \cdot R_m$$
(BD-9c)

lub równanie BD-9 jest zastąpione równaniem BD-9c i dodatkowo równania BD-1 i BD-3 są zastąpione równaniami:

$$\frac{dN_a}{dt} = k_{ma} - \alpha \left(N_{m0} + \xi \Delta N_m \right) - k_{am} N_a + k_{ba} N_b - k_{ab} N_a + \frac{\Phi C_{in}}{2}.$$
(BD-1c)

$$\frac{dN_m}{dt} = k_{am}N_a - k_{ma} \cdot \alpha \cdot (N_{m0} + \xi \cdot \Delta N_m) - MD + K \cdot \frac{N_{d,1} / h_{d,1} - N_m / h_m}{(h_{d,1} + h_m)/2} - \Phi C_{out} + \Phi C_{in} \quad (BD - 3c)$$

Dodatek 3. Równania wymiany w modelu PANDORA globalnego obiegu węgla

Równania obiegu fosforu (np. dla rezerwuarów 3 i 2):

$$V_{3} \frac{dP_{3}}{dt} = L_{1}P_{7} + L_{2}P_{5} + L_{3}P_{4} + L_{8}(P_{5} - P_{3}) - (L_{1} + L_{2} + L_{3})P_{3} - V_{3}\frac{P_{3}}{tP_{3}} + V_{2}\frac{fP_{23} - P_{2}}{tP_{2}};$$
(PA-1)
$$V_{2} \frac{dP_{2}}{dt} = f \cdot (L_{1} + L_{2} + L_{3})(P_{3} - P_{2}) - V_{2}\frac{P_{2}}{tP_{2}}$$
(PA-2)

Równania obiegu węgla:

$$V_{3} \frac{dC_{3}}{dt} = L_{1}C_{7} + L_{2}C_{5} + L_{3}C_{4} + L_{8}(C_{5} - C_{3}) - (L_{1} + L_{2} + L_{3})C_{3} - V_{3} \cdot RO \frac{P_{3}}{\pi P_{3}} + V_{2} \cdot RO \frac{fP_{23} \cdot P_{2}}{\pi P_{2}} - V_{3} \cdot RO \cdot RM_{3} \frac{P_{3}}{\pi P_{3}} + V_{2} \cdot RO \cdot RM_{2} \frac{fP_{23} \cdot P_{2}}{\pi P_{2}} + F \frac{p_{a} - pC_{3}}{p0} \cdot A_{3}.$$
(PA - 3)

$$V_{2} \frac{dC_{2}}{dt} = f \cdot (L_{1} + L_{2} + L_{3})(C_{3} - C_{2}) - V_{2} RO \frac{P_{2}}{\tau P_{2}} - V_{2} \cdot RO \cdot RM_{2} \frac{P_{2}}{\tau P_{2}} + F \frac{p_{a} - pC_{2}}{p\bar{v}} \cdot A_{2}$$
(PA - 4)
gdzie $pC_{i} = pO \left[l + \frac{C_{i} - C_{0,i}}{C_{0,i}} \xi_{i} \right] \frac{\alpha}{sol_{i}}; \quad p_{a} = pO \cdot \frac{N_{a}}{N_{a0}}$ (PA - 5)

$$\frac{dN_{a}}{dt} = \mu \sum_{i=1}^{10} F \cdot A_{i} \cdot \frac{pC_{i} - p_{a}}{p0} + \frac{N_{b}}{\tau_{ba}} \cdot \frac{N_{a}}{\tau_{ab}};$$
(PA-6)

$$\frac{dN_b}{dt} = \frac{N_a}{\tau_{ab}} - \frac{N_b}{\tau_{ba}}$$
(PA-7)

Równania obiegu radiowęgla:

$$V_{3} \frac{d(R_{3}C_{3})}{dt} = L_{1}R_{7}C_{7} + L_{2}R_{5}C_{5} + L_{3}R_{4}C_{4} + L_{8}(R_{5}C_{5} - R_{3}C_{3}) - (L_{1} + L_{2} + L_{3})R_{3}C_{3}$$

$$-V_{3} \cdot R_{3} \cdot RO \frac{P_{3}}{\tau P_{3}} + V_{2} \cdot R_{2} \cdot RO \frac{fP_{23} \cdot P_{2}}{\tau P_{2}} - V_{3} \cdot R_{3} \cdot RO \cdot RM_{3} \frac{P_{3}}{\tau P_{3}} + V_{2} \cdot R_{2} \cdot RO \cdot RM_{2} \frac{fP_{23} \cdot P_{2}}{\tau P_{2}}$$

$$+ F \cdot A_{3} \cdot \frac{R_{a} \cdot P_{a} - R_{3} \cdot PC_{3}}{p0} - \lambda \cdot V_{3} \cdot R_{3}C_{3} : \qquad (PA - 8)$$

$$V_{2} \frac{d(R_{2}C_{2})}{dt} = f \cdot (L_{1} + L_{2} + L_{3})(R_{3}C_{3} - R_{2}C_{2}) - V_{2} \cdot R_{2} \cdot RO \frac{P_{2}}{dP_{2}} - V_{2} \cdot R_{2} \cdot RO \cdot RM_{2} \frac{P_{2}}{dP_{2}} + F \cdot A_{2} \cdot \frac{R_{a} \cdot P_{a} - R_{2} \cdot PC_{2}}{p0} - \lambda \cdot V_{2} \cdot R_{2}C_{2};$$
(PA - 9)

$$\frac{d(R_a N_a)}{dt} = \mu \sum_{i=1}^{10} F \cdot A_i \cdot \frac{R_i \cdot pC_i - R_a \cdot p_a}{p0} + \frac{R_b N_b}{\tau_{ba}} - \frac{R_a N_a}{\tau_{ab}} + q - \lambda \cdot R_a N_a;$$
(PA - 10)

$$\frac{d(R_b N_b)}{dt} = \frac{R_a N_a}{\tau_{ab}} - \frac{R_b N_b}{\tau_{ba}} - \lambda \cdot R_b N_b \tag{PA-11}$$

W modyfikacji uwzględniającej odpływ fosforu (ΦP) i węgla z rezerwuarów #2 i #8 równania PA-2, PA-4 i PA-9 są zastąpione równaniami:

$$V_2 \frac{dP_2}{dt} = f \cdot (L_1 + L_2 + L_3)(P_3 - P_2) - V_2 \frac{P_2}{tP_2} - \frac{V_2}{V_2 + V_8} \cdot \frac{\Phi P}{2};$$
(PA - 2a)

$$V_{2} \frac{dC_{2}}{dt} = f(L_{1} + L_{2} + L_{3})(C_{3} - C_{2}) - V_{2} \cdot RO(1 + RM_{2}) \frac{P_{2}}{t^{P_{2}}} - \frac{RO \cdot V_{2}}{V_{2} + V_{8}} \Phi P + F \frac{p_{a} - pC_{2}}{p0} A_{2} \quad (PA - 4a)$$

$$V_{2} \frac{d(R_{2}C_{2})}{dt} = f(L_{1} + L_{2} + L_{3})(R_{3}C_{3} - R_{2}C_{2}) - V_{2} \cdot R_{2} \cdot RO(1 + RM_{2}) \frac{P_{2}}{t^{P_{2}}} - \frac{RO \cdot V_{2} \cdot R_{2}}{V_{2} + V_{8}} \cdot \Phi P$$

$$+ F \cdot A_{2} \cdot \frac{R_{a} \cdot p_{a} - R_{2} \cdot pC_{2}}{p0} - \lambda \cdot V_{2} \cdot R_{2}C_{2} \qquad (PA - 9a)$$

W modyfikacjach uwzględniających sedymentację węgla z rezerwuarów #2 i #8, równoważoną dostawą węgla nie zawierającego 14 C, równanie PA-9 jest zastąpione równaniem:

$$V_{2} \frac{d(R_{2}C_{2})}{dt} = f \cdot (L_{1} + L_{2} + L_{3})(R_{3}C_{3} - R_{2}C_{2}) - V_{2} \cdot R_{2} \cdot RO \frac{P_{2}}{\pi^{2}_{2}} - V_{2} \cdot R_{2} \cdot RO \cdot RM_{2} \frac{P_{2}}{\pi^{2}_{2}} + F \cdot A_{2} \cdot \frac{R_{a} - P_{a} - R_{2} - PC_{2}}{p0} - \lambda \cdot V_{2} \cdot R_{2}C_{2} - \frac{V_{2} \cdot R_{2}}{V_{2} + V_{8}} \cdot \Phi C_{out}$$
(PA - 9b)

lub równanie PA-9 jest zastąpione przez PA-9b, a dodatkowo równania PA-4 i PA-6 są zastąpione równaniami:

$$V_{2} \frac{dC_{2}}{dt} = f \cdot (L_{1} + L_{2} + L_{3})(C_{3} - C_{2}) - V_{2} \cdot RO(1 + RM_{2}) \cdot \frac{P_{2}}{dt_{2}} + F \frac{p_{a} - pC_{2}}{p0} \cdot A_{2}$$
$$- \frac{V_{2}}{V_{2} + V_{8}} \cdot (\Phi C_{out} - \frac{\Phi C_{in}}{2})$$
(PA - 4b)

$$\frac{dN_a}{dt} = \mu \sum_{i=1}^{10} F \cdot A_i \cdot \frac{pC_i - p_a}{p_0} + \frac{N_b}{\tau_{ba}} - \frac{N_a}{\tau_{ab}} + \frac{\Phi C_{in}}{2}$$
(PA - 6b)

LITERATURA

Adams J.M., Faure H., Faure-Denard L., McGlade J.M., Woodward F.I., 1990. Increases in terrestrial carbon storage from the Last Glacial Maximum to the present. *Nature*, 348, 711-714.

Alley R.B., Meese D.A., Shuman C.A., Gow A.J., Taylor K.C., Grootes P.M., White J.W.C., Ram M., Waddington E.D., Mayewski P.A., Zielinski G.A., 1993. Abrupt increase in Greenland snow accumulation at the end of the Younger Dryas event. *Nature*, 362, 527-529.

Ammann B., Lotter A.F., 1989. Late-Glacial radiocarbon- and palynostratigraphy on the Swiss Plateau. *Boreas*, 18, 109-126.

Andree M., Oeschger H., Broecker W.S., Beavan N., Klas M., Mix A., Bonani G., Hofmann H.J., Suter M., Wolfli W., Peng T.-H., 1986a. Limits on the ventilation rate for the deep ocean over the last 12,000 years. *Climate Dynamics*, 1, 53-62.

Andree M., Oeschger H., Siegenthaler U., Riesen T., Moell M., Ammann B., Tobolski K., 1986b. ¹⁴C dating of plant macrofossils in lake sediment. *Radiocarbon*, 28, 411-416.

Arnold M., Bard E., Maurice P., Valladas H., Duplessy J.-C., 1989. C-14 dating with the Gifsur-Yvette Tandetron accelerator: status report and study of isotopic fractionations in the sputter ion source. *Radiocarbon*, 31, 191-199.

Atkinson T.C., Briffa K.R., Coope G.R., 1987. Seasonal temperatures in Britain during the past 22,000 years reconstructed using beetle remains. *Nature*, 325, 587-592.

Awsiuk R., Pazdur M.F., 1986. Regional Suess effect in the Upper Silesia urban area. Radiocarbon, 28, 655-660.

Bacastow R., Maier-Reimer E., 1991. Dissolved organic carbon in modeling oceanic new production. *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 71-85.

Baes C.F. Jr., Björkström A., Mulholland P.J., 1985. Uptake of carbon dioxide by the oceans. [w:] Trabalka J.R. (red.): *Atmospheric carbon dioxide and the global carbon cycle*. US Dept. of Energy Report DOE/ER-0239, 83-111.

Balsam W.L., 1983. Carbonate dissolution in the Muir Seamount (western Atlantic) - interglacial glacial changes. *Journal of Sedimentary Petrology*, 53, 719-731.

Bard E., 1988. Correction of accelerator mass spectrometry ¹⁴C ages measured in planktonic foraminifera: paleoceanographic implications. *Paleoceanography*, 3, 635-645.

Bard E., Hamelin B., Fairbanks R.G., Zindler A., Mathieu G., Arnold M., 1990a. U/Th and ¹⁴C ages of corals from Barbados and their use for calibrating the ¹⁴C time scale beyond 9000 years B.P. *Nuclear Instruments and Methods*, B52, 461-468.

Bard E., Hamelin B., Fairbanks R.G., Zindler A., 1990b. Calibration of ¹⁴C timescale over the past 30,000 years using mass spectrometric U-Th ages from Barbados corals. *Nature*, 345, 405-410.

Bard E., Fairbanks R.G., Arnold M., Hamelin B., 1992. ²³⁰Th-²³⁴U and ¹⁴C ages obtained by mass spectrometry on corals from Barbados (West Indies), Isabela (Galapagos) and Mururoa (French Polynesia). [w:] E. Bard, W.S. Broecker (red.): *The Last Deglaciation: Absolute and Radiocarbon Chronologies*. Springer-Verlag, 103-112.

Bard E., Arnold M., Fairbanks R.G., Hamelin B., 1993. ²³⁰Th-²³⁴U and ¹⁴C ages obtained by mass spectrometry on corals. *Radiocarbon*, 35, 191-199.

Bard E., Arnold M., Mangerud J., Paterne M., Labeyrie L., Duprat J., Melieres M.A., Sonstegaard E., Duplessy J.-C., 1994. The North Atlantic atmosphere-sea surface ¹⁴C gradient during the Younger Dryas climatic event. *Earth and Planetary Science Letters*, 126, 275-287.

Barnola J.M., Raynaud D., Korotkevich Y.S., Lorius C., 1987. Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO₂. *Nature*, 329, 408-414.

Barnola J.M., Pimienta P., Raynaud D., Korotkevich Y.S., 1991. CO₂ climate relationship as deduced from the Vostok ice core: a reexamination based on new measurements and on a reevaluation of air dating. *Tellus*, B43, 83-90.

Becker B., 1993. An 11,000-year German oak and pine dendrochronology for radiocarbon calibration. *Radiocarbon*, 35, 201-214.

Becker, B., Kromer, B., Trimborn, P., 1991. A stable-isotope tree-ring timescale of the Late Glacial/Holocene boundary. *Nature*, 353, 647-649.

Beer J., Siegenthaler U., Bonani G., Finkel R.C., Oeschger H., Suter M., Wölfli W., 1988a. Information on past solar activity and geomagnetism from ¹⁰Be in the Camp Century ice core. *Nature*, 331, 675-679.

Beer J., Siegenthaler U., Blinov A., 1988b. Temporal ¹⁰Be variations in ice: information on solar activity and geomagnetic field intensity. [w:] Stephenson F.R., Wolfendale A.W. (red.): Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 Years. Kluwer Academic Publishers, 297-313.

Behre K.-E., van der Plicht J., 1992. Towards an absolute chronology for the last glacial period in Europa: radiocarbon dates from Oevel, Northern Germany. *Vegetation History and Archaeobotany*, 1, 111-117.

Bender M., Sowers T., Dickson M.-L., Orchardo J., Grootes P., Mayewski P.A., Meese D.A., 1994. Climate correlations between Greenland and Antarctica during the past 100,000 years. *Nature*, 372, 663-666.

Bennett C.L., Beukens R.P., Clover M.R., Gove H.E., Liebert R.B., Litherland A.E., Purser K.H., Sondheim W., 1977. Radiocarbon dating using accelerators: negative ions provide the key. *Science*, 198, 508-510.

Birchfield G.E., Broecker W.S., 1990. A salt oscillator in the glacial Atlantic? 2. A 'scale analysis' model. *Paleoceanography*, 5, 835-843.

Björck S., Digerfeldt J., 1984. Climatic changes at Pleistocene/Holocene boundary in the Middle Swedish endmoraine zone, mainly inferred from stratigraphic indications. [w:] Morner N.A., Karlen W. (red.): *Climatic Changes on a Yearly to Millenial Basis*. D. Reidel Publishing Company, 37-56.

Blinov A., 1988. The dependence of cosmogenic isotope production rate on solar activity and geomagnetic field variations. [w:] Stephenson F.R., Wolfendale A.W., (red.): Secular solar and geomagnetic variations in the last 10,000 years, Kluwer Academic Publishers, 329-340.

Bond G., Heinrich H., Broecker W., Labeyrie L., McManus J., Andrews J., Huon S., Jantschik R., Clasen S., Simet C., Tedesco K., Klas M., Bonani G., Ivy S., 1992. Evidence for massive discharges of icebergs into the North Atlantic ocean during the last glacial period. *Nature*, 360, 245-249.

Bond G., Broecker W.S., Johnsen S., McManus J., Labeyrie L., Jouzel J., Bonani G., 1993. Correlations between climate records fom North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature*, 365, 143-147.

Borell R., Offerberg J., 1955. Geokronologiska undersokningar inom Indalsalvens dalgang mellan Bergforsen och Ragunda. Sveriges Geologiska Undersökning, Ca31, 1-24.

Boyle E.A., 1988 Cadmium: chemical tracer of deepwater paleoceanography. *Paleoceanography*, 3, 471-489.

Boyle E.A., Keigwin L., 1987. North Atlantic thermohaline circulation during the past 20,000 years linked to high-latitude surface temperature. *Nature*, 330, 35-40.

Broccoli A.J., Manabe S., 1987. The influence of continental ice, atmospheric CO₂, and land albedo on the climate of the last glacial maximum. *Climate Dynamics*, 1, 87-99.

Broecker W.S., 1974. Chemical Oceanography. Harcourt Brace Jovanovich, Inc., 214pp.

Broecker W.S., 1982. Ocean chemistry during glacial time. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, 1689-1705.

Broecker W.S. 1990. Salinity history of the Northern Atlantic during the Last deglaciation. *Paleoceanography*, 5, 459-467.

Broecker W.S., 1992. The glacial world according to Wally. A 'proto'book. Lamont-Doherty Geological Observatory, Palisades

Broecker W.S., 1994. Massive iceberg discharges as triggers for global climate change. *Nature*, 372, 421-424.

Broecker W.S., Takahashi T., 1978. The relationship between lysocline depth and *in situ* carbonate ion concentration. *Deep Sea Research*, 25, 65-95.

Broecker W.S., Peng T.-H., 1982. Tracers in the sea. Eldigio Press, Lamont-Doherty Geological Observatory, Palisades.

Broecker W.S., Peng T.-H., Ostlund H.G., Stuiver M., 1985. The distribution of bomb radiocarbon in the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 90, 6953-6970.

Broecker W.S., Peng T.-H., 1986. Carbon Cycle 1984: Glacial to Interglacial changes in the operiation of the global carbon cycle. *Radiocarbon*, 28, 309-327.

Broecker W.S., Peng T.-H., 1987. The oceanic salt pump: does it contribute to the glacialinterglacial difference in atmospheric CO₂ content? *Global Biogeochemical Cycles*, 1, 251-259.

Broecker W.S., Andree M., Bonani G., Wolfli W., Oeschger H., Klas M., Mix A., Curry W., 1988. Preliminary estimates for the radiocarbon age of deep water in the glacial ocean. *Paleoceanography*, 3, 659-669.

Broecker W.S., Denton G.H., 1989. The role of ocean-atmosphere reorganizations in glacial cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2465-2501.

Broecker W.S., Bond G., Klas M., Bonani G., Wolfli W., 1990a. A salt oscillator in the Glacial Atlantic? 1. The concept. *Paleoceanography*, 5, 469-477.

Broecker W.S., Peng T.H., Trumbore S., Bonani G., Wolfli W., 1990b. The distribution of radiocarbon in the Glacial Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 4, 103-117.

Broecker W.S., Bond G., Klas M., Clark E., McManus J., 1992. Origin of the Northern Atlantic's Heinrich events. *Climate Dynamics*, 6, 265-273.

Broecker W.S., Peng T.-H., 1993. What caused the glacial to interglacial CO₂ change? [w:] Heimann M., (red.): *The Global Carbon Cycle*, Springer Verlag, 95-115.

Broecker W.S., Peng T.-H., 1994. Stratospheric contribution to the global bomb radiocarbon inventory: model versus observation. *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 377-384.

Bucha V., 1970. Influence of the Earth's magnetic field on radiocarbon dating. [w:] I.U. Olsson (red.): *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology*, Nobel Symposium 12th, Proceedings, John Wiley & Sons, 502-511.

Carpenter S.J., Lohmann K.C., 1995. $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ values of modern brachiopod shells. Geochimica et Cosmochimoca Acta, 59, 3749-3764.

Castagnoli G., Lal D., 1980. Solar modulation effects in terrestrial production of carbon-14. Radiocarbon, 22, 133-158.

Chapellaz J., Barnola J.M., Raynaud D., Korotkevich Y.S., Lorius C., 1990. Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years. *Nature*, 345, 127-131.

Chapellaz J., Blunier T., Raynaud D., Barnola J.M., Schwander J., Stauffer B., 1993. Synchronous changer in atmospheric CH₄ and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP. *Nature*, 366, 443-445.

Charles C.D., Fairbanks R.G., 1990. Glacial-interglacial changes in the isotopic gradients of Southern Ocean surface water. [w:] Bleil U., Thiede J. (red.): *The geologic history of polar oceans: Arctic vs Antarctic*. Dordrecht, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 519-538.

Charles C.D., Fairbanks R.G., 1992. Evidence from Southern Ocean sediments for the effect of North Atlantic deep-water flux on climate. *Nature*, 355, 416-419.

CLIMAP Project Members, 1976. The surface of the ice-age earth. Science, 191, 1131-1137.

CLIMAP Project Members, 1981. Seasonal reconstruction of the Earth's surface at the last glacial maximum. Geological Society of America, Map and Chart Series 36.

Constable, C.G., Tauxe L., 1987. Paleointensity in the pelagic realm: Marine sediment data compared with some archeomagnetic and lake sediment records. *Geophysical Journal of the Royal Astronomial Society*, 90, 43-59.

Craig H., 1954. Carbon-13 in plants and the relationship between carbon-13 and carbon-14 variations in nature. *Journal of Geology*, 62, 115-149.

Creer K.M., 1988. Geomagnetic field and radiocarbon activity through holocene time. [w:] Stephenson F.R., Wolfendale A.W. (red.): Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 Years, Kluwer Academic Publishers, 381-397.

Crowley T.J., 1992. On the *Paleoceanography*, 7, 489-499.

Culberson C.H., Pytkowicz R.M., 1973. Ionization of water in seawater. Marine Chemistry, 1,403-417.

Curry W.B., Lohmann G.P. 1982. Carbon isotopic changes in benthic foraminifera from the western South Atlantic and reconstruction of glacial abyssal circulation patterns. *Quaternary Research*, 18, 218-235.

Curry W.B., Duplessy J.-C., Labeyrie L.D., Shackleton N.J., 1988. Changes in the distribution of δ^{13} C of deep water and Σ CO₂ between the last glaciation and the Holocene. *Paleoceanography*, 3, 317-341.

Cwynar L.C., Watts W.A., 1989. Accelerator-mass Spectrometer Ages for Late-Glacial Events at Ballybetagh, Ireland. *Quaternary Research*, 31, 377-380.

Damon P.E., 1988. Production and decay of radiocarbon and its modulation by geomagnetic field-solar activity changes with possible implications for global environment. [w:] Stephenson

F.R., Wolfendale W. (red.): Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 years, Kluwer Academic Publishers, 315-328.

Damon P.E., Sternberg R.E., 1989. Global production and decay of radiocarbon. Radiocarbon, 31, 697-703.

Damon P.E., Burr G., Cain W.J., Donahue D.J., 1992. Anomalous 11-year Δ^{14} C cycle at high latitudes? *Radiocarbon*, 34, 235-238.

Dansgaard W., Johnsen S.J., 1969. A flow model and a time scale for the ice core from Camp Century, Greenland. *Journal of Glaciology*, 8, 215-223.

Dansgaard W., White J.W.C., Johnsen S.J., 1989. The abrupt termination of the Younger Dryas climate event. *Nature*, 339, 532-533.

Dansgaard W., Johnsen S.J., Clausen H., Dahl-Jensen D., Gundestrup N.S., Hammer C.U., Hvidberg C.S., Steffensen J.P., Sveinbjornsdottir A.E., Jouzel J., Bond G., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, 364, 218-220.

de Baar H.J.W., de Jong J.T.M., Bakker D.C.E., Loescher B.M., Veth C., Bathmann U., Smetacek V., 1995. Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature*, 373, 412-415.

de Geer G., 1912. A geochronology of the last 12,000 years. 11th International Geological Congress (1910), Stockholm, 1, 241-253.

de Jong A.F.M., Becker B., Mook W.G., 1986. High-precision calibration of the radiocarbon time scale, 3930-3230 cal BC. *Radiocarbon*, 28, 939-942.

Denton G.H., Hendy C.H., 1994. Younger Dryas age advance of Franz Josef Glacier in the Southern Alps of New Zealand. *Science*, 264, 1434-1437.

Denton G.H., Hughes T.J., Karlen W., 1986. Global ice-sheet system interlocked by sea level. *Quaternary Research*, 26, 3-26.

Denton G.H., Bockheim J.G., Wilson S.C., Stuiver M., 1989. Late Wisconsin and early Holocene glacial history, inner Ross Embayment, Antarctica. *Quaternary Research*, 31, 183-209.

Duplessy J.-C., Shackleton N.J., Fairbanks R.G., Labeyrie L.D., Oppo D., Kallel N., 1988. Deepwater source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation. *Paleoceanography*, 3, 343-360.

Duplessy J.-C., Labeyrie L., Juilliet-Leclerc A., Maitre F., Duprat J., Sarnthein M., 1991. Surface salinity reconstruction of the North Atlantic Ocean during the last glacial maximum. *Oceanologica Acta*, 14, 311-324.

Eddy J.A., 1976. The Maunder Minimum. Science, 192, 1189-1202.

Edwards R.L., Beck J.W., Burr G.S., Donahue D.J., Chappell J.M.A., Bloom A.L., Druffel E.R.M., Taylor F.W., 1993. A large drop in atmospheric ${}^{14}C/{}^{12}C$ and reduced melting in the Younger Dryas, documented with 230 Th ages of corals. *Science*, 260, 962-968.

Ekdahl C.A., Keeling C.A., 1973. Atmospheric carbon dioxide and radiocarbon in the natural carbon cycle: I. Quantitative deductions from records at Mauna Loa observatory and at the South Pole. [w:] Woodwell G.M., Pecan E.V. (red.): *Carbon and the Biosphere*, Brookhaven Symposium in Biology, 24th, Proceedings, USAEC Conf. 720510, 51-85.

Elsasser W., Ney E.P., Winckler J.R., 1956. Cosmic-ray intensity and geomagnetism. *Nature*, 178, 1226-1227.

Emanuel W.R., Killough G.G., Post W.M., Shugart H.H., 1984. Modeling terrestrial ecosystems in the global carbon cycle with shifts in carbon storage capacity by land-use change. *Ecology*, 65, 970-983.

Emiliani C., 1955. Pleistocene temperatures. Journal of Geology, 63, 538-578.

Engstrom D.R., Wright H.E.Jr., 1984. Chemical stratigraphy of lake sediments as a record of environmental change. [w:] Howarth, E.Y., Lund J.W.G. (red): Lake sediments and environmental history: Studies in palaeolimnology and palaeoecology in honour of Winifred Tutin. Leicester University Press, 11-67.

Etcheto J., Boutin J., Merlivat L., 1991. Seasonal variations of the CO₂ exchange coefficient over the global ocean using satellite wind speed measurements. *Tellus*, 43B, 247-255.

Fairbanks R.G., 1989. A 17,000-year glacio-eustatic sea level record: influence on glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. *Nature*, 342, 637-642.

Farrell J.W., Prell W.L., 1989. Climatic change and CaCO₃ preservation: an 800,000 year bathymetric reconstruction from the central equatorial Pacific Ocean. *Paleoceanography*, 4, 447-466.

Florkowski T., 1994. Czy istnieje ograniczenie datowania radiowęglem wynikłe z naturalnej produkcji C-14? Zeszyty Naukowe Politechniki Sląskiej, Geochronometria, 10, 11-24.

Francey R.J., Tans P.P., Allison C.E., Enting I.G., White J.W.C., Trolier M., 1995. Changes in oceanic and terrestrial carbon since 1982. *Nature*, 373, 326-330.

Friedli H., Lötscher H., Oeschger H., Siegenthaler U., Stauffer B., 1986. Ice core record of the ${}^{13}C/{}^{12}C$ ratio of atmospheric CO₂ in the past two centuries. *Nature*, 324, 237-238.

Geyh M., Schleicher H., 1990. Absolute age determination. Springer Verlag, 503pp.

Gifford R.M., 1993. Implications of CO₂ effects on vegetation for the global carbon budget. [w:] M. Heimann (red.): *The Global Carbon Cycle*, Springer Verlag, 159-199.

Goslar T., 1990. Pomiary naturalnych aktywności ¹⁴C o podwyższonej dokładności i zmiany koncentracji ¹⁴C w atmosferycznym CO₂ na przełomie X i XI tysiąclecia BP. Zeszyty Naukowe Politechniki Sląskiej, Geochronometria, 7, 112pp.

Goslar T., 1994. Problemy kalibracji radiowęglowej skali czasu na przełomie późnego glacjału i holocenu. Zeszyty Naukowe Politechniki Sląskiej, Geochronometria, 10, 25-46.

Goslar T., 1995a. Rocznie laminowane osady jeziorne. [w:] Mycielska-Dowgiałło E., Rutkowski J. (red.): Badanie osadów czwartorzędowych. Wybrane metody i interpretacja wyników, Wydawnictwo Wydziału Geografii i Studiów Regionalnych Uniwersytetu Warszawskiego, 236-248.

Goslar T., 1995b. Laminowane osady jeziorne jako źródło informacji o zmianach środowiska w przeszłości. Zeszyty Naukowe Politechniki Sląskiej, Geochronometria, 11, 115-136.

Goslar T., 1996a. Floating varve chronology of the Lake Gościąż. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red.): Lake Gościąż, central Poland, A Monographic Study. Part I., przyjęty do druku.

Goslar T., 1996b. Introductory chronological background - Late Glacial. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red.): Lake Gościąż, central Poland, A Monographic Study. Part I., przyjęty do druku.

Goslar T., 1996c. Introductory chronological background - Holocene. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L (red.): Lake Gościąż, central Poland, A Monographic Study. Part I., przyjęty do druku.

Goslar T., 1996d. Chronological base - reconstruction of yearly cycles in the sediment. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red.): Lake Gosciąz, central Poland, A Monographic Study. Part I., przyjęty do druku.

Goslar T., 1996e. Anthropogenic and climate-dependent changes in the chemical and isotopic composition of sediment. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red): Lake Gościąż, central Poland, A Monographic Study. Part I., przyjęty do druku.

Goslar T., 1996f. Absolute age of floating varve chronology of Lake Gościąż. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red.): Lake Gościąż, central Poland, A Monographic Study. Part I., przyjęty do druku.

Goslar T., Pazdur M.F., 1989. Improved precision ¹⁴C measurements and natural ¹⁴C variations around 10,000 cal BP. *Radiocarbon*, 31, 833-838.

Goslar T., Kuc T., Ralska-Jasiewiczowa M., Różański K., Arnold M., Bard E., vanGeel B., Pazdur M.F., Szeroczyńska K., Wicik B., Więckowski K., Walanus A., 1993. High-Resolution Lacustrine Record of the Late Glacial/Holocene Transition in Central Europe. *Quaternary Science Reviews*, 12, 287-294.

Goslar T., Arnold M., Bard E., Kuc T., Pazdur M.F., Ralska-Jasiewiczowa M., Różański K., Tisnerat N., Walanus A., Wicik B., Więckowski K., 1995a. High concentration of atmospheric ¹⁴C during the Younger Dryas. *Nature*, 377, 414-417.

Goslar T., Arnold M., Pazdur M.F., 1995b The Younger Drvas cold event - was it synchronous over the North Atlantic region? *Radiocarbon*, 37, 63-70.

Grimm E.C., Jacobson G.L.Jr., Watts W.A., Hansen B.C.S., Maasch K.A., 1993. A 50,000-Year record of climate oscillations from Florida and its temporal correlation with the Heinrich events. *Science*, 261, 198-200.

Grootes P.M., Stuiver M., White J.W.C., Johnsen S., Jouzel J., 1993. Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature*, 366, 552-554.

Hajdas I., 1993. Extension of the radiocarbon calibration curve by AMS dating of laminated sediments of Lake Soppensee and Lake Holzmaar. *Dissertation*, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 147pp.

Hajdas I., Ivy S.D., Beer J., Bonani G., Imboden D., Lotter A.F., Sturm M., Suter M., 1993. AMS radiocarbon dating and varve chronology of Lake Soppensee: 6000 to 12 000 years BP. *Climate Dynamics*, 9, 107-116.

Hajdas I., Zolitschka B., Ivy-Ochs S., Beer J., Bonani G., Leroy S.A.G., Negendank J.W., Ramrath M., Suter M., 1995a. AMS radiocarbon dating of annually laminated sediments from Lake Holzmaar, Germany. *Quaternary Science Reviews*, 14, 137-143.

Hajdas I., Bonani G., Goslar T., 1995b. Radiocarbon dating of Holocene part of the Gosciąż floating varve chronology. Radiocarbon, 37, 71-74.

Hammer C.U., 1985. The influence on atmospheric composition of volcanic eruptions from ice-core analysis. *Annals of Glaciology*, 7, 125-129.

Hansen J.E., Lacis A.A., 1990. Sun and dust versus greenhouse gases: an assessment of their relative roles in global climate change. *Nature*, 346, 713-719.

Harrison K., Broecker W.S., Bonani G., 1993. A strategy for estimating the impact of CO₂ fertilization on soil carbon storage. *Global Biogeochemical Cycles*, 7, 69-80.

Hays J.D., Imbrie J., Shackleton N.J., 1976. Variations in the Earth's orbit: Pacemaker of the ice ages *Science*, 194, 1121-1132.

Heimann M., Keeling C.D., 1989. A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 2. Model description and simulated tracer experiments. [w:] Petersen D.H. (red.): Aspects of Climate Variability in the Pacific and Western Americas, *Geophysical Monographs*, 55, 237-275.

Heinrich H., 1988. Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research*, 29, 143-152.

Heinze C., Maier-Reimer E., Winn K., 1991. Glacial pCO₂ reduction by the world ocean: experiments with the Hamburg carbon cycle model. *Paleoceanography*, 6, 395-430.

Hesshaimer V., Heimann M., Levin I., 1994. Radiocarbon evidence for a smaller oceanic carbon dioxide sink than previously believed. *Nature*, 370, 201-203.

Houghton J.T., Jenkins G.J., Ephraums J.J., (red.), 1990. Climate change: the IPCC scientific assessment, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press.

Houtermans J.C., Suess H.E., Oeschger H., 1973. Reservoir models and production rate variations of natural radiocarbon. *Journal of Geophysical Research*, 79, 1897-1908.

Hyde W.T., Peltier W.R., 1985. Sensitivity experiments with a model of the ice age cycle; the response to harmonic forcing. *Journal of Atmospherical Sciences*, 42, 2170-2188.

Imbrie J., 1985. A theoretical framework for the Pleistocene ice ages. Journal of Geological Society (London), 142, 417-432.

Imbrie J., Kipp N.G., 1971. A new micropaleontological method for quantitative paleoclimatology: application to a late pleistocene Carribean core. [w:] K.K. Turekian (red.): *The Late Cenozoic Glacial ages*, Yale University Press, 71-181.

Imbrie J., Hays J.D., Martinson D.G., McIntyre A., Mix A.C., Morley J.J., Pisias N.G., Prell W.L., Shackleton N.J., 1984. The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised chronology of the marine δ^{18} O record. [w:] A.L. Berger *et al.* (red.): *Milankovitch and Climate, Part 1*, D. Reidel Publishing Company, The Netherlands, 269-305.

Imbrie J. et al., 1992. On the On the

Jansen E., Veum T., 1990. Evidence for two-step deglaciation and its impact on North Atlantic deep-water circulation. *Nature*, 343, 612-616.

Jirikovic J.L., Kalin R.M., 1993. A possible paleoclimatic ENSO indicator in the spatial variation of annual tree-ring ¹⁴C. *Geophysical Research Letters*, 20, 439-442.

Jirikovic J.L., Kalin R.M., Davis O.K., 1993. Tree-ring ¹⁴C as a possible indicator of climate change. [w:] Swart, P.K., Lohmann, K.C., McKenzie, J., Savin, S. (red.): *Climate Change in Continental Isotopic Records, Geophysical Monograph*, 78, American Geophys. Union, 353-366.

Johnsen S.J., Dansgaard W., 1992. On flow model dating of stable isotope records from Greenland ice cores. [w:] E. Bard, W.S. Broecker (red.): *The Last Deglaciation: Absolute and Radiocarbon Chronologies*, Springer-Verlag, 81-102.

Johnsen S., Dansgaard W., White J.W.C., 1989. The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions. *Tellus*, 41B, 452-468.

Johnsen S.J., Clausen H.B., Dansgaard W., Fuhrer K., Gundestrup N., Hammer C.U., Iversen P., Jouzel J., Stauffer B., Steffensen J.P., 1992. Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core. *Nature*, 359, 311-313.

Joos F., Sarmiento J.L., Siegenthaler U., 1991 Estimates of the effect of Southern Ocean iron fertilization on atmospheric CO₂ concentrations. *Nature*, 349, 772-775.

Jouzel J., Petit J.R., Barkov N.I., Barnola J.M., Chapellaz J., Ciais P., Kotlyakov V.M., Lorius C., Petrov V.N., Raynaud D., Ritz C., 1992. The last deglaciation in Antarctica: Further evidence of a "Younger Dryas" type climatic event. [w:] Bard E., Broecker W.S. (red.): *The Last Deglaciation: Absolute and Radiocarbon Chronologies*, Springer-Verlag, 229-266.

Jouzel J., Barkov N.I., Barnola J.M., Bender M., Chapellaz J., Genthon C., Kotlyakov V.M., Lipenkov V., Lorius C., Petit J.R., Raynaud D., Raisbeck G., Ritz C., Sowers T., Stievenard M., Yiou F., Yiou P., 1993. Extending the Vostok ice-core record of palaeoclimate to the penultimate glacial period. *Nature*, 364, 407-412.

Kaiser K.F., 1994. Klimageschichte vom späten Hochglazial bis ins frühe Holozän, rekonstruiert mit Jahrringen und Molluskenschalen aus verschiedenen Vereisungsgebieten. Eidgenossische Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft, Birmensdorf, 203pp.

Kapsner W.R., Alley R.B., Shuman C.A., Anandakrishnan S., Grootes P., 1995. Dominant influence of atmospheric circulation on snow accumulation in Greenland over the past 18,000 years. *Nature*, 373, 52-54.

Keeling C.D., Bacastow R.B., Carter A.F., Piper S.C., Whorf T.P., Heimann M., Mook W.M., Roeloffzen H., 1989a. A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 1. Analysis of observational data. [w:] Petersen D.H. (red.): Aspects of Climate Variability in the Pacific and Western Americas, *Geophysical Monographs*, 55, 165-236.

Keeling C.D., Piper S.C., Heimann M., 1989b. A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 4. Mean annual gradients and interannual variations. [w:] Petersen D.H. (red.): Aspects of Climate Variability in the Pacific and Western Americas, *Geophysical Monographs*, 55, 305-363.

Keeling R.F., Shertz S.R., 1992. Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle. *Nature*, 358, 723-727.

Keigwin L.D., 1987. North Pacific deep water formation during the latest glaciation. Nature, 330, 362-364.

Keigwin L.D., Jones G.A., Lehman S.J., Boyle E.A. 1991. Deglacial Meltwater Discharge, North Atlantic Deep Circulation, and Abrupt Climate Change. *Journal of Geophysical Research*, 96, 16811-16826.

Keigwin L.D., Lehman S.J., 1994. Deep circulation change linked to HEINRICH event 1 and Younger Dryas in a middepth North Atlantic core. *Paleoceanography*, 9, 185-194.

Keir R.S., 1983. Reduction of thermohaline circulation during deglaciation: the effect on atmospheric radiocarbon and CO₂. Earth and Planetary Science Letters, 64, 445-456.

Keir R.S., 1988. On the Late Pleistocene ocean geochemistry and circulation. Paleoceanography, 3, 413-445.

Kellogg T.B., 1980. Paleoclimatology and paleo-oceanography of the Norwegian and Greenland Seas: glacial-interglacial contrasts. *Boreas*, 9, 115-137.

Kelly P.M., Wigley T.M.L., 1992. Solar cycle length, greenhouse forcing and global climate. *Nature*, 360, 328-330.

110

Knox F., McElroy M.B., 1984. Changes in atmospheric CO₂: Influence of the marine biota at high-latitudes. *Journal of Geophysical Research*, 89, 4627-4637.

Koczarow G.E., 1992. Radiocarbon and astrophysical-geophysical phenomena [w:] Taylor R.E., Long A., Kra R. (red.): Radiocarbon after four decades, Springer Verlag, 130-145.

Kohlmaier G.H., Bröhl H., Sire E.O., Plochl M., Revelle R., 1987. Modeling stimulation of plants and ecosystem response to present levels of excess atmospheric CO₂. *Tellus*, 39B, 155-170.

Kondratyev K.Y., Moskalenko N.I., 1984. The role of carbon dioxide and other minor gaseous components and areosols in the radiation budget. [w:] J.T. Houghton (red.): *The global climate*. Cambridge University Press, 225-233.

Korff S.A., Mendell R.B., 1980. Variations in radiocarbon production in the Earth's atmosphere. Radiocarbon, 22, 159-165.

Krapiec M., 1992. Skale dendrochronologiczne późnego holocenu południowej i centralnej Polski. Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej, Geologia, 18, z. 3, 37-120.

Krapiec M., 1995. Metodyka badań dendrochronologicznych. [w:] E. Mycielska-Dowgiałło, J. Rutkowski (red.): Badania osadów czwartorzędowych. Wybrane metody i interpretacja wyników, Wydział Geografii i Studiów Regionalnych Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 318-328.

Kromer B., Becker B., 1993. German oak and pine ¹⁴C calibration, 7200-9400 BC. Radiocarbon, 35, 125-136.

Kruse H.H., Linick T.W., Suess H.E., Becker B., 1980. Computer-matched radiocarbon dates of floating tree-ring series. *Radiocarbon*, 22, 260-266.

Kudrass H.R., Erlenkeuser H., Vollbrecht R., Weiss W., 1991. Global nature of the Younger Dryas cooling event inferred from oxygen isotope data from Sulu Sea cores. *Nature*, 349, 406-408.

Kukla G.J., Heller F., Ming L.X., Chun X.T., Sheng S.T., Sheng A.Z., 1988. Pleistocene climates in China dated by magnetic susceptibility. *Geology*, 16, 811-814.

Labeyrie L., Duplessy J.-C., Duprat J. Juilliet-Leclerc A., Moyes J., Michel E., Kallel N., Shackleton N.J., 1992. Changes in the vertical structure of the North Atlantic Ocean between glacial and modern times. *Quaternary Science Reviews*, 11, 401-413.

Lal D., 1985. Carbon cycle variations during the past 50,000 years: atmospheric ¹⁴C/¹²C ratio as an isotopic indicator. [w:] Sundquist E.T., Broecker W.S. (red.): *Geophysical Monographs*, 32, 221-233.

Lal D., 1988. Theoreticaly expected variations in the terrestrial cosmic-ray production of isotopes. [w:] Solar-Terrestrial relationships and the Earth environment in the last millenia. Societa Italiana di Fisica, Bologna, Italy, 95, 216-233.

Lal D., 1992. Expected secular variations in the global terrestrial production rate of radiocarbon. [w:] E. Bard, W.S. Broecker (red.): *The Last Deglaciation: Absolute and Radiocarbon Chronologies*, Springer-Verlag, 113-126.

Lal D., Peters B., 1967. [w:] Encyclopaedia of Physics, 46/2, Springer-Verlag, Berlin, 551.

Lal D., Revelle R., 1984. Atmospheric pCO₂ changes recorded in lake sediments. *Nature*, 308, 344-346.

Lea D.W., Boyle E.A., 1990. A 210,000 year record of barium variability in the deep Nortwest Atlantic Ocean. *Nature*, 347, 269-272.

Lehman S.J., Keigwin L.D., 1992. Sudden changes in North Atlantic circulation during the last deglaciation. *Nature*, 356, 757-762.

Lemdahl G., 1991. A rapid climatic change at the end of the Younger Dryas in South Sweden - palaeoclimatic and palaeoenvironmental reconstructions based on fossil insect assemblages. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 83, 313-331.

Lerman J.C., Mook W.G., Vogel J.C., 1970. C-14 in tree-rings from different localities. [w:] Olsson I.U. (red.): *Radiocarbon variations and absolute chronology*, Nobel Symposium 12th, Proceedings, John Wiley & Sons, 275-301.

Leroux M., 1993. The Mobile Polar High: a new concept explaining present mechanisms of meridional air-mass and energy exchanges and global propagation of palaeoclimatic changes. *Global and Planetary Change*, 7, 69-94.

Leuenberger M., Siegenthaler U., Langway C.C., 1992. Carbon isotope composition of atmospheric CO₂ during the last ice age from an Antarctic ice core. *Nature*, 357, 488-490.

Levin I., Münnich K.O., Weiss W., 1980. The effect of anthropogenic CO₂ and 14 C sources on the distribution of 14 C in the atmosphere. *Radiocarbon*, 22, 379-391.

Levin I., Shuchard J., Kromer B., Münnich K.O., 1989. The continental European Suess effect. Radiocarbon, 31, 431-440.

Levin I., Bosinger R., Bonani G., Francey R.J., Kromer B., Münnich K.O., Suter M., Trivett B.A., Wolfli W., 1992. Radiocarbon in atmospheric carbon dioxide and methane: global distribution and trends. [w:] Taylor R.E., Long A., Kra R. (red.): *Radiocarbon after four decades*, Springer Verlag, 503-518.

Light E.S., Merker M., Verschell H.J., Mendell R.B., Korff S.A., 1973. Time-dependent world wide distribution of atmospheric neutrons and of their products, II, Calculation. *Journal of Geophysical Research*, 78, 2741-2762.

Lingenfelter R.E., Ramaty R., 1970. Astrophysical and geophysical variations in ¹⁴C production. [w:] Olsson I.U. (red): *Radiocarbon variations and absolute chronology*, Nobel Symposium 12th, Proceedings, John Wiley & Sons, 513-537.

Lipp J., Trimborn P., Fritz P., Moser H., Becker B., Frenzel B., 1991. Stable isotopes in tree ring cellulose and climatic change. *Tellus*, 43, 322-330.

Liss P.S., Merlivat L., 1986. Air-sea gas exchange rates: Introduction and Synthesis. [w:] Buat-Menard P. (red.): *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, D. Reidel Publishing Company, London, 113-127.

Liu H.-S., 1992. Frequency variations of the Earth's obliquity and the 100-kyr ice-age cycles. *Nature*, 358, 397-399.

Lorius C., Merlivat L., 1977. Distribution of mean surface stable isotope values in East Antarctica: observed changes with depth in the coastal area. [w:] *Isotopes and impurities in snow and ice*, IAHS Publ. No. 118, 127-137.

Lotter A., 1989. Evidence of annual layering in Holocene sediments of Soppensee, Switzerland. Aquatic Sciences, 51, 19-30.

Lotter A., 1991. Absolute dating of the late-glacial period in Switzerland using annually laminated sediments. *Quaternary Research*, 35, 321-330.

Lotter A., Eicher U., Siegenthaler U., Birks H.J.B., 1992. Late-glacial climatic oscillations as recorded in Swiss lake sediments. *Journal of Quaternary Science*, 7, 187-204.

Löffler E., 1975. Beobachtungen zur periglazialen Hohenstufe in den Hochgebirgen von Papua, New Guinea. Erdkunde, 29, 285-292.

Lowe J.J., Walker M.J.C., 1980. Problems associated with radiocarbon dating the close of the Lateglacial period in the Rannoch Moor area, Scotland. [w:] Lowe J.J., Gray J.M., Robinson J.E. (red.): *Studies in the Lateglacial of North-West Europe* Pergamon Press, Oxford, 123-137.

MacAyeal D.R., 1993a. A low-order model of the Heinrich event cycle. *Paleoceanography*, 8, 767-773.

MacAyeal D.R., 1993b. Binge/purge oscillations of the Laurentide ice sheet as a cause of the North Atlantic Heinrich Events. *Paleoceanography*, 8, 775-784.

Mackenzie F.T., Ver L.M., Sabine C., Lane M., Lerman A., 1993. C, N, P, S global biogeochemical cycles and modeling of global change. [w:] R. Wollast, F.T. Mackenzie, L. Chou (red.): *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*, Springer-Verlag, 1-62.

Manabe S., Stouffer R.J., 1988. Two stable equilibria of a coupled ocean-atmosphere model. *Journal of Climatology*, 1, 841-866.

Manabe S., Stouffer R.J., 1993. Century-scale effects of increased atmospheric CO₂ on the ocean-atmosphere system. *Nature*, 364, 215-218.

Manabe S., Stouffer R.J., 1995. Simulation of abrupt climate change by freshwater input to the North Atlantic Ocean. *Nature*, 378, 165-167.

Mangerud J., Andersen S.T., Berglund B.E., Donner J.J., 1974. Quaternary stratigraphy of Norden, a proposal for terminology and classification. *Boreas*, 3, 109-128.

Marino B.D., McElroy M.B., Salawitch R.J., Spaulding W.G., 1992. Glacial-to-interglacial variations in the carbon isotopic composition of atmospheric CO₂. *Nature*, 357, 461-466.

Martinson D.G., Pisias N.G., Hays J.D., Imbrie J., Moore T.C.Jr., Shackleton N.J., 1987. Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high-resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy. *Quaternary Research*, 27, 1-29.

Mayewski P.A., Meeker L.D., Whitlow S., Twickler M.S., Morrison M.C., Alley R.B., Bloomfield P., Taylor K., 1993. The atmosphere during the Younger Dryas. *Science*, 261, 195-197.

Mazaud A., Laj C., Bard E., Arnold M., Tric E., 1991. Geomagnetic field control of ¹⁴C production over the last 80 ky: implications for the radiocarbon time-scale. *Geophysical Research Letters*, 18, 1885-1888.

Mazaud A., Laj C., Bard E., Arnold M., Tric E., 1992. A geomagnetic calibration of the radiocarbon time-scale. [w:] E. Bard, W.S. Broecker (red.): *The Last Deglaciation: Absolute and Radiocarbon Chronologies*, Springer-Verlag, 163-169.

McCave J.N., Manighetti B., Bavaridge N.A.S., 1995. Circulation in the glacial North Atlantic inferred from grain-size measurements. *Nature*, 374, 149-151.

McElhinny M.W., Senanayake W.E., 1982. Variations in the Geomagnetic Dipole 1: The Past 50,000 Years. Journal of Geomagnetism and Geoelectricity, 34, 39-51.

Meese D.A., Gow A.J., Grootes P., Mayewski P.A., Ram M., Stuiver M., Taylor K.C., Waddington E.D., Zielinski G.A., 1994. The accumulation record from the GISP2 core as an indicator of climate change throughout the holocene. *Science*, 266, 1680-1682.

Mehrbach C., Culberson C.H., Hawley J.E., Pytkowicz R.M., 1973. Measurement of apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography*, 18, 897-907.

Mesolella K.J., Matthews R.K., Broecker W.S., Thurber D.L., 1969. The astronomical theory of climatic change: Barbados data. *Journal of Geology*, 77, 250-274.

Meynadier L., Valet J.-P., Weeks R., Shackleton N.J., Hagee V.L., 1992. Relative geomagnetic intensity of the field during the last 140ka. *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 39-57.

Milankovic M.M., 1941. Canon of insolation and the ice-age problem. *Königlich Serbische Akademie, Beograd* (English translation by the Israel Program for Scientific Translation), U.S. Dept. of Commerce and National Science Foundation, Washington D.C.

Mook W.G., 1986. Business meeting. Radiocarbon, 28, 799.

Najjar R.G., Sarmiento J.L., Toggweiler J.R., 1992. Downward transport and fate of organic matter in the ocean: simulations with a general circulation model. *Global Biogeochemical Cycles*, 6, 45-76.

Nakamura T., Nakazawa T., Nakai N., Kitagawa H., Honda H., Itoh T., Machida T., Matsumoto E., 1992. Measurement of ¹⁴C concentrations of stratospheric CO₂ by accelerator mass spectrometry. *Radiocarbon*, 34, 745-752.

Neftel A., Oeschger H., Schwander J., Stauffer B., Zumbrunn R., 1982. Ice core sample measurements give atmospheric CO₂ content during the past 40,000 yr. *Nature*, 295, 220-223.

Neftel A., Moor E., Oeschger H., Stauffer B., 1985. Evidence from polar ice for the increase in atmospheric CO₂ in the past two centuries. *Nature*, 315, 45-47.

Neftel A., Oeschger H., Staffelbach T., Stauffer B., 1988. CO₂ record in the Byrd ice core 50,000-5,000 years BP. *Nature*, 331, 609-611.

Nishiizumi K., Regnier S., Marti K., 1980. Cosmic ray exposure ages of chondrites, preirradiation and constancy of cosmic ray flux in the past. *Earth and Planetary Science Letters*, 50, 156-170.

Nydal R., 1968. Further investigation on the transfer of radiocarbon in nature. Journal of Geophysical Research, 73, 3617-3635.

Nydal R., Lovseth K., 1983. Tracing bomb ¹⁴C in the atmosphere 1962-1980. Journal of Geophysical Research, 88, 3621-3642.

O'Brien K., 1979. Secular variations in the production of cosmogenic isotopes in the Earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 84, 423-431.

Oeschger H., Houtermans J., Loosli H., Wahlen M., 1970. The constancy of cosmic radiation from isotope studies in meteorites and on the Earth. [w:] Olsson I.U. (red.): *Radiocarbon Variations and Absolute Chronology*, Nobel Symposium 12th, Proceedings, John Wiley & Sons, 471-498.

Oeschger H., Siegenthaler U., Schotterer U., Gugelmann A., 1975. A box-diffusion model to study the carbon dioxide exchange in nature. *Tellus*, 27, 169-192.

Olson J.S., Garrels R.M., Berner R.A., Armentano T.V., Dyer M.I., Yaalon D.H., 1985. The natural carbon cycle. [w:] Trabalka J.R. (red.): *Atmospheric carbon dioxide and the global carbon cycle*. US Dept. of Energy Report DOE/ER-0239, 177-213.

Olsson I.U., 1986. Radiometric methods. [w:] Berglund B. (red.): Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology, John Wiley & Sons, Chichester, 273-312.

O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K., 1969. Oxygen isotope fractionation in bivalent metacarbonates. *Journal of Chemical Physics*, 51, 5547-5558.

Opdyke B.N., Walker J.C.G., 1992. Return of the coral reef hypothesis: Basin to shelf partitioning of CaCO₃ and its effect on atmospheric CO₂. *Geology*, 20, 733-736.

Ostlund H.G., Stuiver M., 1980. GEOSECS Pacific radiocarbon. Radiocarbon, 22, 25-53.

Paillard D., Labeyrie L., 1994. Role of thermohaline circulation in the abrupt warming after Heinrich events. *Nature*, 372, 162-164.

Pazdur M.F., 1982. Badanie dokładności datowania metodą ¹⁴C późnoplejstoceńskich i holoceńskich osadów organogenicznych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Ser. Mat.-Fiz., 41, 1-81.

Pearson G.W., 1986. Precise calendrical dating of known growth-period samples using a "curve-fitting" technique. Radiocarbon, 28, 292-299.

Pearson G.W., Stuiver M., 1986. High-precision calibration of the radiocarbon time scale, 500 - 2500 BC. Radiocarbon, 28, 839-862.

Pearson G.W., Becker B., Qua F., 1993. High-precision ¹⁴C measurement of German and Irish oaks to show the natural ¹⁴C variations from 7890 to 5000 BC. *Radiocarbon*, 35, 93-104.

Peel D.A., Mulvaney R., Davison B.M., 1988. Stable-isotope/air-temperature relationship in ice cores from Dolleman Island and the Palmer Land Plateau, Antarctic Peninsula. Annals of Glaciology, 10, 130-136.

Peltier W.R., 1987. Glacial isostasy, mantle viscosity, and Pleistocene climatic change. [w:] W.F. Ruddiman, H.E. Wright Jr. (red.): North American and adjacent oceans during the last deglaciation, Geological Society of America, 155-182.

Peng T.-H., Takahashi T., Broecker W.S., Olafsson J., 1987. Seasonal variability of carbon dioxide, nutrients and oxygen in the northern North Atlantic surface water: observations and a model. *Tellus*, 39B, 439-458.

Pennington W., 1977. Lake sediments and the Lateglacial environment in Northern Scotland. [w:] Gray J.M., Lowe J.J. (red.): *Studies in the Scottish Lateglacial Environment*, Oxford., 119-142.

Peteet D.M., 1992. The palynological expression and timing of the Younger Dryas event -Europe versus Eastern North America. [w:] Bard E., Broecker W.S., (red.): The Last Deglaciation: Absolute and Radiocarbon Chronologies. Springer-Verlag, 327-344.

Petit J.R., Briat H., Roycer A., 1981. Ice age aerosol content from east Antarctic ice core samples and past wind strength. *Nature*, 293, 391-394.

Pisias N.G., Martinson D.G., Moore T.C.Jr., Shackleton N.J., Prell W., Hays J., Boden G., 1984. High-resolution stratigraphic correlation of benthic oxygen isotopic records spanning the last 300,000 years. *Marine Geology*, 56, 119-136.

Polański A., 1988. Podstawy geochemii. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 634pp.

Porter S.C., 1981. Pleistocene glaciation in the southern Lake District of Chile. *Quaternary* Research, 161, 263-321.

Post W.M., 1993. Organic carbon in soil and the global carbon cycle. [w:] M. Heimann (red.): The Global Carbon Cycle, Springer Verlag, 277-301.

120.

150.

Prentice K.C., Fung I.Y., 1990. The sensitivity of terrestrial carbon storage to climate change. *Nature*, 346, 48-51.

Quay P.D., Tilbrock B., Wong C.S., 1992 Oceanic uptake of fossil fuel CO₂: carbon-13 evidence. *Science*, 256, 74-79.

Rahmstorf S., 1994. Rapid climate transitions in a coupled ocean-atmosphere model. *Nature*, 372, 82-85.

Rahmstorf S., 1995. Bifurcations of the Atlantic thermohaline circulation in response to changes in the hydrological cycle. *Nature*, 378, 145-149.

Raisbeck G.M., Yiou F., 1988. ¹⁰Be as proxy indicator of variations in solar activity and geomagnetic field intensity during the last 10,000 years. [w:] Stephenson F.R., Wolfendale W. (red.): Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 years. Kluwer Academic Publishers, 287-296.

250. Ralska-Jasiewiczowa M., 1983. Isopollen maps for Poland. New Phytologist, 94, 133-175.

Ralska-Jasiewiczowa M., Wicik B., Więckowski K., 1987. Lake Gościąż - a site of annually laminated sediments covering 12000 years. *Bulletin of Polish Academy of Sciences, Earth Sciences*, 35, 127-137.

Ralska-Jasiewiczowa, M., van Geel, B., Goslar, T., Kuc, T., 1992. The record of the Late Glacial/Holocene transition from the varved sediments of Lake Gościąż (central Poland). [w:] Robertsson A.M., Rindgberg B., Miller U., and Brunnberg L. (red.): *Quaternary Stratigraphy, Glacial Morphology and Environmental Changes. Sveriges Geologiska Undersökning*, C81, 251-262.

Raynaud D., Barnola J.M., 1985. CO₂ and climate: information from Antarctic ice core studies. [w:] A. Ghazi, R. Fantechi (red.): *Current issues in Climate Research*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 240.

Raynaud D., Chapellaz J., Barnola J., Korotkevich Y., Lorius C., 1988. Climatic and CH₄ cycle implications of glacial-interglacial change in the Vostok ice-core. *Nature*, 333, 655-657.

Reinsch C.H., 1967. Smoothing by spline functions. Numerische Mathematik, 10, 177-183.

Rind D., Peteet D., 1985. Terrestrial conditions at the last glacial maximum and CLIMAP seasurface temperature estimates: Are they consistent? *Quaternary Research*, 24, 1-22.

Roberts N., Taieb M., Barker P., Damnati B, Icole M., Williamson D., 1993. Timing of the Younger Dryas event in East Africa from lake-level changes. *Nature*, 366, 146-148.

Robertson J.E., Watson A.J., 1992. Thermal skin effect of the surface ocean and its implications for CO₂ uptake. *Nature*, 358, 738-740.

Roedel W., 1992. Physik unserer Umwelt, Die Atmosphäre. Springer Verlag, 457pp.

Różański, K., 1985. Deuterium and O-18 in European groundwaters - links to atmospheric circulation. *Chemical Geology*, 52, 249-363.

Różański K., Araguas-Araguas L., Gonfiantini R., 1992a. Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science*, 258, 981-985.

Różański K., Araguas-Araguas L., Gonfiantini R., 1992b. Isotopic patterns in Modern Global Precipitation [w:] Continental Isotope indicators of climate, AGU Geophysical Monographs,

Różański K., Goslar T., Duliński M., Kuc T., Pazdur M.F., Walanus A., 1992c. The late Glacial-Holocene transition in central Europe derived from isotope studies of laminated sediments from Lake Gościąż (Poland). [w:] Bard E., Broecker W.S. (red.): *The Last Deglaciation: Absolute and Radiocarbon Chronologies*, Springer Verlag, 69-80.

Ruddiman W.F., McIntyre A., 1981. The North Atlantic Ocean during the Last Deglaciation. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 35, 145-214.

Sarmiento J.L., Orr J.C., Siegenthaler U., 1992. A perturbation simulation of CO₂ uptake in an ocean General Circulation Model. *Journal of Geophysical Research*, 97, 3621-3645.

Sarmiento J.L., Toggweiler J.R., 1984. A new model for the role of the oceans in determining atmospheric PCO₂. *Nature*, 308, 621-624.

Schlesinger M.E., Ramankutty N., 1992. Implications for global warming of intercycle solar irradiance variations. *Nature*, 360, 330-333.

Schmitz W.J.Jr., McCartney M.S., 1993. On the North Atlantic circulation. Rewievs of Geophysics, 31, 29-49.

Shackleton N.J., Opdyke N.D., 1973. Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10⁵-year time scale. *Quaternary Research*, 3, 39-55.

Shackleton N.J., Hall M.A., Line J., Shuxi C., 1983. Carbon isotope data in core V19-30 confirm reduced carbon dioxide concentration in the ice age atmosphere. *Nature*, 306, 319-322

Shackleton N.J., Duplessy J.-C., Arnold M., Maurice P., Hall M.A., Cartlidge J., 1988. Radiocarbon age of last glacial Pacific deep water. *Nature*, 335, 708-711.

Shane L.C.K., 1987. Late glacial vegetational and climatic history of the Allegheny Plateau and the Till Plains of Ohio and Indiana, USA. *Boreas*, 16, 1-20.

Siegenthaler U., 1983. Uptake of excess CO₂ by an outcrop-diffusion model of the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 88, 3599-3608.

Siegenthaler U., 1986. Carbon dioxide: its natural cycle and anthropogenic perturbations. [w:] Buat-Menard P. (red.): *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, D. Reidel Publishing Company, 209-247.

Siegenthaler U., 1993. Modelling the present-day oceanic carbon cycle. [w:] Heimann M., (red): *The Global Carbon Cycle*, Springer Verlag, 367-395.

Siegenthaler U., Oeschger H., 1978. Predicting atmospheric carbon dioxide levels. Science, 199, 388-395.

Siegenthaler U., Heimann M., Oeschger H., 1980. 14-C variations caused by changes in the global carbon cycle. Radiocarbon, 22, 177-191.

Siegenthaler U., Wenk Th., 1984. Rapid atmospheric CO₂ variations and ocean circulation, *Nature*, 308, 624-626.

Siegenthaler U., Eicher U., 1986. Stable oxygen and carbon isotope analyses. [w:] Berglund B., (red.): *Handbook of Holocene Palaeoecology and Palaeohydrology*, John Wiley & Sons, Chichester, 407-422.

Siegenthaler U., Oeschger H., 1987. Biospheric CO₂ emissions during the past 200 years reconstructed by deconvolution of ice core data. *Tellus*, 39, 140-154.

Siegenthaler U., Beer J., 1988. Model comparison of ¹⁴C and ¹⁰Be isotope records. [w:] Stephenson F.R., Wolfendale W. (red.): *Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 years*, Kluwer Academic Publishers, 315-328.

Siegenthaler U., Joos F., 1992. Use of a simple model for studying oceanic tracer distributions. *Tellus*, 44B, 186-207.

Siegenthaler U., Sarmiento J.L., 1993 Atmospheric carbon dioxide and the ocean. Nature, 365, 119-125.

Sowers T., Bender M., Labeyrie L., Martinson D.G., Jouzel J., Raynaud D., Pichon M., Korotkevich Y.S., 1993. A 135,000-year Vostok-Specmap common temporal framework. *Paleoceanography*, 8, 737-766.

Staffelbach T., Stauffer B., Sigg A., Oeschger H., 1991. CO₂ measurements from polar ice cores: more data from different sites. *Tellus*, 43, 91-96.

Stauffer B., Neftel A., Oeschger H., Schwander J., 1985. CO₂ concentration in air extracted from Greenland ice samples. [w:] Greenland ice core, geophysics, geochemistry and the environment. *Geophysical Monographs*, 33, 85-89.

Strömberg B., 1985. Revision of the late glacial Swedish varve chronology. Boreas, 14, 101-105.

Strömberg B., 1994. Younger Dryas deglaciation at Mt. Billingen, and clay varve dating of the Younger Dryas/Preboreal transition. *Boreas*, 23, 177-193.

Stuiver M., 1982. A high-precision calibration of the AD radiocarbon timescale. *Radiocarbon*, 24, 1-26.

180. Stuiver M., Polach H., 1977. Discussion - reporting of ¹⁴C data Radiocarbon, 19, 355-363.

Stuiver M., Östlund H.G., 1980. GEOSECS Atlantic radiocarbon. Radiocarbon, 22, 1-24.

Stuiver M., Quay P.D., 1980. Changes in Atmospheric Carbon-14 Attributed to a Variable Sun. Science, 207, 11-19.

Stuiver M., Quay P.D., 1981. Atmospheric ¹⁴C changes resulting from fossil fuel CO₂ release and cosmic ray flux variability. *Earth and Planetary Science Letters*, 53, 349-362.

Stuiver M., Östlund H.G., 1983. GEOSECS Indian Ocean and Mediterranean radiocarbon. Radiocarbon, 25, 1-29.

Stuiver M., Pearson G.W., 1986. High-precision calibration of the radiocarbon time scale, AD 1950 - 500 BC. Radiocarbon, 28, 805-838.

Stuiver M., Braziunas T., 1988. The solar component of the atmospheric ¹⁴C record. [w:] Stephenson F.R., Wolfendale A.W. (red.): Secular Solar and Geomagnetic Variations in the Last 10,000 Years, Kluwer Academic Publishers, 245-266.

Stuiver M., Braziunas T., Becker B., Kromer B., 1991. Climatic, solar, oceanic, and geomagnetic influences on Late-Glacial and Holocene atmospheric ${}^{14}C/{}^{12}C$ change. *Ouaternary Research*, 35, 1-24.

Stuiver M., Becker B., 1993. High-precision decadal calibration of the radiocarbon time scale, AD 1950 - 6000 BC. *Radiocarbon*, 35, 35-66.

Stuiver M., Braziunas T., 1993a. Modeling atmospheric ¹⁴C influences and ¹⁴C ages of marine samples to 10,000 BC. *Radiocarbon*, 35, 137-190.

Stuiver M., Braziunas T.; 1993b. Sun, ocean, climate and atmospheric ¹⁴CO₂: an evaluation 300 of causal and spectral relationships. *The Holocene*, 3, 289-305.

Stuiver M., Pearson G.W., 1993. High-precision bidecadal calibration of the radiocarbon time scale, AD 1950 - 500 BC and 2500-6000 BC. *Radiocarbon*, 35, 1-23.

Stumm W., Morgan J., 1981. Aquatic chemistry. John Wiley & Sons, 780pp.

Svalgaard L., Wilcox J.M., 1974. The spiral interplanetary magnetic field: a polarity and sunspot cycle variation. *Science*, 186, 51-53.

Svalgaard L., Wilcox J.M., 1976. Structure of the extended solar magnetic field and the sunspot cycle variation in cosmic ray intensity. *Nature*, 262, 766-768.

Takahashi T., Williams R.T., Boss D.L., 1982. Carbonate chemistry. [w] W.S. Broecker, D.W. Spencer, Craig H., (red.): *GEOSECS Pacific Expedition*, *3*, *Hydrographic Data*, *1973-1974*, US Government Printing Office, 78-82.

Tans P.P., Fung I.Y., Takahashi T., 1990. Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science*, 247, 1431-1438.

Tauxe L., 1993. Sedimentary records on relative paleointensity of the geomagnetic field: theory and practice. *Reviews of Geophysics*, 31, 319-354.

220

Tauxe L., Valet J.-P., 1989. Relative paleointensity of the Earth's magnetis field from marine sedimentary records: a global perspective. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 56, 59-68.

Taylor K.C., Lamorey G.W., Doyle G.A., Alley R.B., Grootes P.M., Mayewski P.A., White J.W.C., Barlow L.K., 1993a. The 'flickering switch' of late Pleistocene climate change *Nature*, 361, 432-436.

Taylor K.C., Hammer C.U., Alley R.B., Clausen H.B., Dahl-Jensen D., Gow A.J., Gundestrup N.S., Kipfstuhl J., Moore J.C., Waddington E.D., 1993b. Electrical conductivity measurements from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature*, 366, 549-552.

Teledagas K., 1971. The seasonal atmospheric distribution and inventories of excess carbon 14 from March 1955 to July 1969. *Report HASL*, 243, Energy Resources and Development Administration, New York, 12-187.

Thouveny N., deBeaulieu J.-L., Bonifay E., Creer K.M., Guiot J., Icole M., Johnsen S., Jouzel J., Reille M., Williams T., Williamson D., 1994. Climate variations in Europe over the past 140 kyr deduced from rock magnetism. *Nature*, 371, 503-506.

Toggweiler J.R., Dixon K., Bryan K., 1989. Simulations of radiocarbon in a coarse-resolution world ocean model 1. Steady state prebomb distributions. *Journal of Geophysical Research*, 94, 8217-8242.

Trabalka J.R., Olson J.S., Gammon R.H., Edmonds J.A., Garrels R.M., Lovelock J.E., Östlund H.G., Richards J.F., 1985. Research Requirements. [w:] Trabalka J.R. (red.): *Atmospheric carbon dioxide and the global carbon cycle*, US Dept. of Energy Report DOE/ER-0239, 291-301.

Tric E., Valet J.-P., Tucholka P., Paterne M., Labeyrie L., Guichard F., Tauxe L., Fontugne M., 1992. Paleointensity of the Geomagnetic field during the last 80,000 years. *Journal of Geophysical Research*, B97, 9337-9351.

van den Bogaard P., Schmincke H.-U., 1985. Laacher See Tephra: A widespread isochronous late Quaternary tephra layer in central and northern Europe. *Geological Society of America*, *Bulletin*, 96, 1554-1571.

van Geel B., Van der Hammen T., 1973. Upper Quaternary vegetational and climatic sequence of the Fuquene area (eastern Cordillera, Colombia). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 14, 9-92.

Vogel J.S., Southon J.R., Nelson D.E., Brown T.A., 1984. Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics*, B5, 289-293.

Vogel J.C., Fuls A., Visser E., 1986. Radiocarbon fluctuations during the third millenium BC. Radiocarbon, 28, 935-938.

Wachniew P., 1995. Badanie formowania się składu izotopowego węglanowych osadów jeziornych. Praca doktorska. Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej AGH, Kraków, 146

Wachniew P., Różański K., 1996. Isotopic composition of calcite deposited in Lake Gościąż under present climatic conditions. [w:] Ralska-Jasiewiczowa M., Goslar T., Madeyska T., Starkel L. (red.): Lake Gościąż, central Poland, A Monographic Study. Part I., przyjęty do druku.

Wanninkhof R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. Journal of Geophysical Research, C97, 7373-7382.

Watts W.A., 1980. Regional variation in the response of vegetation of Lateglacial climatic events in Europe [w:] Lowe J.J., Gray J.M., Robinson J.E. (red.): *Studies in the Late Glacial of North-West Europe*, Pergamon Press, Oxford, 1-22.

Weaver A.J., Hughes T.M.C., 1994. Rapid interglacial climate fluctuations driven by North Atlantic ocean circulation. *Nature*, 367, 447-450.

Weiss R.F., 1974. Carbon dioxide in water and seawaer: the solubility of non-ideal gas. Marine Chemistry, 2, 203-215.

Weiss W., Sittkus A., Stockburger H., Sartorius H., 1983. Large-scale atmospheric mixing derived from meridional profiles of krypton 85. *Journal of Geophysical Research*, 88, 8574-8578.

White J.W.C., Lawrence J.R., Broecker W.S., 1994. Modeling and interpreting D/H ratios in tree-rings - a test case of white-pine in the Northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 851-862.

Wigley T.M.L., Raper S.C.B., 1990. Natural variability of the climate system and detection of the greenhouse effect. *Nature*, 344, 324-327.

Wohlfarth B., Björck S., Possnert G., Lemdahl G., Brunnberg L., Ising J., Olsson S., Svensson N.-O., 1993. AMS dating Swedish varved clays of the last glacial/interglacial transition and the potential/difficulties of calibrating Late Weichselian 'absolute' chronologies. *Boreas*, 22, 113-128.

Wohlfarth B., Björck S., Possnert G., 1995. The Swedish time-scale - a potential calibration tool for the radiocarbon time scale during the Late Weichselian. Radiocarbon, 37, w druku.

Wollast R., 1993. Interactions of carbon and nitrogen cycles in the coastal zone. [w:] R. - Wollast, F.T. Mackenzie, L. Chou (red.): *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change*, Springer-Verlag, 195-210.

Wright H.E.Jr., 1989. The Amphi-Atlantic distribution of the Younger Dryas paleoclimatic oscillation. *Quaternary Science Reviews*, 8, 295-306.

Zaucker F., Stocker T.F., Broecker W.S., 1994. Atmospheric freshwater fluxes and their effect on the global thermohaline circulation. *Journal of Geophysical Research*, 99, C6, 12443-12457.

Zbinden H., Andree M., Oeschger H., Ammann B., Lotter A., Bonani G., Wölfli W., 1989. Atmospheric radiocarbon at the end of the Last Glacial: an estimate based on AMS radiocarbon dates on terrestrial macrofossils from lake sediment. *Radiocarbon*, 31, 795-804.

Zolitschka, B., Haverkamp, B. and Negendank, J. F.W., 1992. Younger Dryas oscillation - varve dated palynological, paleomagnetic and microstratigraphic records from Lake Holzmaar, Germany. [w:] Bard E., Broecker W.S. (red.): *The Last Deglaciation: Absolute and Radiocarbon Chronologies*, Springer-Verlag, 81-102.

provide the statement is a state of the statement of the

NATURALNE ZMIANY ATMOSFERYCZNEJ KONCENTRACJI RADIOWĘGLA W OKRESIE SZYBKICH ZMIAN KLIMATU NA PRZEŁOMIE VISTULIANU I HOLOCENU

Streszczenie

Badanie rozkładu koncentracji radiowęgla w różnych środowiskach na Ziemi pozwalają na rozpoznanie współczesnego tempa mieszania mas powietrza w atmosferze, obrazu cyrkulacji wód w głębokim oceanie i tempa wymiany węgla między oceanem a atmosfera. Znajomość tempa wymiany węgla na granicy atmosfera-ocean ma istotne znaczenie dla przewidywania klimatycznych skutków spalania paliw kopalnych w związku z antropogenicznym efektem cieplarnianym. Rekonstrukcje paleoklimatyczne wskazują jednak, że bardzo silne i szybkie zmiany klimatu w skali globalnej mogą zachodzić bez ingerencji człowieka w wyniku działania mechanizmów naturalnych. W celu rozpoznania tych mechanizmów ważne jest określenie chronologii szybkich zmian klimatu w przeszłości z maksymalną możliwą dokładnością. Używane zwykle datowania radiowęglowe winny podlegać procedurze kalibracji, gdyż wiek radiowęglowy nie jest równy wiekowi kalendarzowemu. Najlepiej poznanym okresem silnych zmian klimatu jest chłodny młodszy dryas u schyłku epoki lodowej. Jednak kalibracja radioweglowej skali czasu dla tego okresu jest mało precyzyjna. Obecnie najbardziej prawdopodobnym mechanizmem szybkich zmian klimatu wydają się być zmiany tempa cyrkulacji pionowej wód w oceanie, związane ze zmianami szybkości tworzenia tzw. Głębokiej Wody Północnego Atlantyku.

Przeprowadzone przez autora badania osadu laminowanego Jeziora Gościąż umożliwiły skonstruowanie precyzyjnej chronologii kalendarzowej zmian profilu. Pozwoliło to na wydatowanie początku i końca młodszego dryasu odpowiednio na 12580±140 lat BP i 11440±120 lat BP. Te zmiany klimatu były synchroniczne w całym rejonie północnego Atlantyku. Datowania radiowęglowe znalezionych w osadzie szczątków makroskopowych roślin lądowych wskazują, że ocieplenie klimatu na początku holocenu nastąpiło ok. 250 lat przed końcem plateau wieku radiowęglowego 10000 ¹⁴C BP. To plateau miało długość ok. 500 lat. Krzywa kalibracyjna ¹⁴C we wczesnym holocenie, odtworzona datowaniami niemieckiech sosen winna być przesunięta w stronę starszych wieków o około 200 lat.

Bezpośrednie powiązanie zmian klimatu i zmian atmosferycznej koncentracji radiowegla zrekonstruowanych w tym samym osadzie wskazuje na znaczny wzrost koncentracji 14 C w atmosferze na początku młodszego dryasu (o ponad 50‰). Dla rozważenia przyczyn obserwowanych zmian koncentracji 14 C używano dwóch modeli globalnego obiegu węgla: modelu pudełkowo-dyfuzyjnego i modelu PANDORA. Autor wprowadził istotną modyfikację modelu pudełkowo-dyfuzyjnego, pozwalającą modelować zmiany koncentracji CO₂ w atmosferze. Stwierdzono, że związek między wahaniami atmosferycznej koncentracji 14 C a wahaniami koncentracji CO₂ w efekcie zmian zasadowości lub zmian wydajności "pompy biologicznej" w oceanie jest niemal taki sam. Wzrost atmosferycznej koncentracji dwutlenku węgla w okresie 18+10 tys. lat temu mógł spowodować spadek koncentracji 14 C w atmosferze o $^{20+35\%}$. Stwierdzono również, że bilans bezwzględnej szybkości produkcji i rozpadu promieniotwórczego radiowęgla na Ziemi wskazuje na usuwanie z obiegu ok. 1.7 gigaton węgla rocznie (głównie w formie osadów węglanowych i organicznych w oceanie). Kompensacja tego ubytku dostawą nieradioaktywnego węgla z kontynentów stwarza jednak konieczność przyjęcia szybkości wymiany CO₂ na granicy ocean-atmosfera znacznie większej niż wynika to z innych, niezależnych oszacowań.

Zmiany pola magnetycznego Ziemi dobrze tłumaczą długookresowy trend zmian koncentracji ¹⁴C w atmosferze w ciągu ostatnich 15 tys. lat. Uwzględnienie zmian koncentracji CO₂ poprawia dopasowanie obliczonych zmian koncentracji ¹⁴C do danych doświadczalnych. Silny wzrost koncentracji ¹⁴C w młodszym dryasie trudno wyjaśnić zmianami szybkości produkcji radiowęgla w wyniku fluktuacji ziemskiego pola magnetycznego i aktywności słonecznej. Spośród wahań w globalnym obiegu węgla najbardziej prawdopodobną przyczyną wzrostu koncentracji ¹⁴C w młodszym dryasie jest drastyczne zmniejszenie szybkości tworzenia Głębokiej Wody Północnego Atlantyku, zgodnie z hipotezą o oceanicznym mechanizmie szybkich zmian klimatu.

NATURAL VARIATIONS OF ATMOSPHERIC RADIOCARBON LEVELS IN THE PERIOD OF RAPID CLIMATIC CHANGES AT THE LATE GLACIAL - HOLOCENE BOUNDARY

Abstract

Measurements of radiocarbon distribution in different environments enable us to recognize the modern rates of mixing of air masses in the atmosphere, patterns of water circulation in deep oceans and exchange rates of carbon between ocean and atmosphere. The knowledge of carbon exchange rates on the atmosphere-ocean boundary is significant for prediction the climatic consequences of fossil fuel burning due to the anthropogenic greenhouse effect. Paleoclimatic reconstructions show, however, that very strong and rapic global climatic changes may occur also without human influence, due to interaction of natural mechanisms. To recognize these mechanisms, the chronologies of past rapid climatic changes must be reconstructed as precisely as possible. Routinely used radiocarbon dates must be thus calibrated, as the radiocarbon age differs from the calendar age. The best known period of strong climatic changes is the cold Younger Dryas at the end of last glaciation. However, calibration of the radiocarbon time scale for that period is imprecise. The most probable natural mechanism of rapid climatic changes seems connected with the changes of vertical water circulation in the deep ocean, driven by changes of formation rate of the North Atlantic Deep Water.

Investigations of laminated sediments of Lake Gosciaż led to the construction of precise calendar chronology of the profile. The beginning and termination of Younger Dryas have been dated to 12,580±140 BP and 11,400±120 BP, respectively. These boundaries appear synchronous over the whole North Atlantic region. Radiocarbon datings of terrestrial plant macrofossils found in the sediment indicate, that the climatic warming at the onset of Holocene occurred ca. 250 yr before the end of plateau of radiocarbon age 10,000 ¹⁴C BP. That plateau was ca. 500 yr long. The radiocarbon calibration curve in early Holocene, derived from studies of German pines, should be shifted towards older ages by ca. 200 yr.

Direct link of climatic changes and variations of atmospheric radiocarbon concentration, reconstructed in the same sediment indicates that at the beginning of Younger

A second seco

the second se

Dryas the ¹⁴C concentration increased abruptly, by more than 50‰. To discuss the possible causes of observed ¹⁴C changes two models of global carbon cycle were used. These were the box-diffusion and PANDORA models. The box-diffusion model has been significantly modified, what enabled modelling of changes of atmospheric CO₂ concentrations. It has been shown that the relationship between variations of ¹⁴C and CO₂ concentrations is the same for both main mechanisms of past CO₂ variations (i.e. changes of alkalinity and changes of "biological pump" strength in the oceans). The increase of CO₂ concentration between 18+10 kyr BP could bring about an increase of atmospheric ¹⁴C level by 20+35‰. It has also been demonstrated, that the total production rate of ¹⁴C on the Earth appears not balanced by its radioactive decay. This would imply a sink of ca. 1.7 gigatonn of carbon per year (mainly in a form of organic and carbonate sediments in the oceans). Such a sink should be compensated by an input of inactive carbon from continents what, however, requires much faster CO₂ exchange at the ocean-atmosphere interface than estimated from other, independent studies.

The long-term trend of atmospheric ${}^{14}C$ concentration during the last 15,000 years is explained well by the changes of geomagnetic field. Taking into account the known changes of CO_2 concentration improves the fit of calculated to observed ${}^{14}C$ data. The strong increase of ${}^{14}C$ concentration in the Younger Dryas, however, is hardly explained by the variations of radiocarbon production rate due to either fluctuations of geomagnetic field or solar activity. Among possible variations in the global carbon cycle, the most reasonable cause of the Younger Dryas ${}^{14}C$ maximum is a drastic decline of rate of the North Atlantic Deep Water formation, in agreement with the hypothesis of the oceanic mechanism of rapid climatic changes.

BIBLIOTEKA GLÓWNA Politechniki Bigekiej 81 196 9 s the set to particip