

Skład materii organicznej jako wskaźnik genezy osadów jeziora Sarbsko

Michał Woszczyk¹, Achim Bechtel²



M. Woszczyk



A. Bechtel

Organic matter composition as an indicator of genesis of Lake Sarbsko sediments.
Prz. Geol., 56: 140–143.

Abstract. In the study the applicability of some organic geochemical indices in paleoenvironment reconstruction in highly dynamic coastal basin was assessed. Within the frame of the study 9 samples from the profile Sa1/2, representative for Lake Sarbsko, were investigated. Bulk organic geochemical parameters (TOC/TN, TOC/TS, HI, $\delta^{13}C_{TOC}$) and molecular composition of selected hydrocarbons were used to recognize variations in paleosalinity, to determine origin of organic compounds as well as to demonstrate diagenetic alterations of the sediments. Fluctuations of salinity during the lake evolution are reflected by changes in TOC/TS and steroid/hopanoic ratios as well as $\delta^{13}C_{TOC}$ values. Anoxic conditions of sedimentation correlate with low values of pristane/phytane ratio and extended microbial activity is mirrored by elevated contribution of hopanoic in the samples. Organic matter in Lake Sarbsko sediments originated from both enhanced biological productivity in the water column and terrestrial sources.

It was shown, that organic geochemical indices are a complementary method for reconstruction of salinity, as there is satisfactory correlation between different organic and inorganic geochemical proxies. On the other hand, early diagenesis and complex mechanisms delivering organic matter to coastal basins hinder interpretations of origin of organic compounds.

Keywords: coastal lake, sedimentary organic matter, biomarkers, $\delta^{13}C_{TOC}$

Materia organiczna jest jednym z podstawowych składników osadów jeziornych oraz istotnym źródłem informacji o przeszłości jezior i wczesnej diagenecie osadów. W lagunach, estuariach i jeziorach przybrzeżnych materia organiczna gromadzi się przeważnie w dużych ilościach, czemu sprzyja duża produktywność biologiczna i częste niedotlenienie wód przydennych.

Specyfika środowiska sedymentacyjnego zbiorników przybrzeżnych polega na znacznej czasowej zmienności właściwości fizyczno-chemicznych wody w efekcie mieszania się wód słodkich i zasolonych oraz częstej redepozycji osadów w wyniku oddziaływania falowania i powtarzających się wlewów morskich. Ten pierwszy czynnik powoduje okresową zmienność źródeł materii organicznej (np. produktywności fitoplanktonu morskiego lub słodkowodnego), drugi zaś przyczynia się do jej mineralizacji. Z tych powodów natura materii organicznej w osadach zbiorników przybrzeżnych stwarza możliwość wykorzystania składu molekularnego związków organicznych do śledzenia zmian paleośrodowiskowych.

Jezioro Sarbsko jest typowym jeziorem przybrzeżnym. Wyniki badań Przybyłowskiej-Lange (1981) oraz Woszczyka (2005) wykazały, że w trakcie rozwoju zbiornika zmieniał się stopień jego połączenia z morzem oraz występowały znaczące wahania zasolenia i natlenienia wód, które odzwierciedliły się w składzie gatunkowym okrzemek oraz w stosunkach ilościowych nieorganicznych kationów. Przyjęto hipotezę, iż te same czynniki powodowały także okresową zmienność składu chemicznego materii organicznej.

W niniejszym opracowaniu podjęto próbę:

1) wskazania dominujących źródeł materii organicznej występującej w osadach jeziora Sarbsko;

2) określenia przydatności wybranych wskaźników geochemicznych osadowej materii organicznej w rekonstrukcji zmian warunków fizyczno-chemicznych w zbiorniku przybrzeżnym;

3) zbadania wpływu wczesnej diagenety na skład chemiczny osadów jeziora Sarbsko.

Materiał i metody badawcze

Jezioro Sarbsko znajduje się we wschodniej części Niziny Gardnieńsko-Lębskiej (ryc. 1). Odznacza się ono bardzo małym zasoleniem (ok. 0,1‰) i średnią głębokością wynoszącą 1,5 m (Jańczak, 1997).

Profil Sa1/2 został pobrany w północno-zachodniej części jeziora Sarbsko (ryc. 1) w miejscu, gdzie stwierdzono największą miąższość osadów jeziornych (Woszczyk, 2005). Pionowe następstwo osadów w profilu Sa1/2 przedstawiono na rycinie 2.

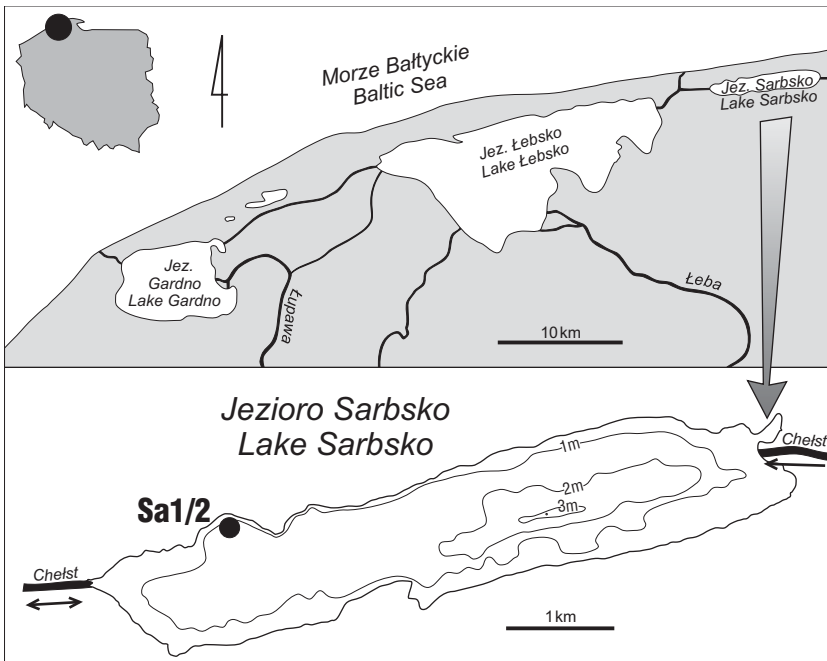
Osady występujące w dolnej części profilu, obejmujące mułkowe piaski i brunatne mułki z fauną, reprezentują fazę lagunową (Woszczyk, 2005) i są datowane na 6350–6150 lat BP (ryc. 2). Wyżej zalegająca seria, obejmująca przewarstwienia brunatnych mułków i beżowych gytii ilasto-węglanowych, powstała w warunkach słodkowodnych (Woszczyk, 2005) w okresie 6150–4400 lat BP (ryc. 2). Natomiast gytie oliwkowe i czarne ze stropowej części rdzenia (powyżej głębokości 3,5 m) reprezentują etap słodkowodny zbiornika z okresowo zaznaczającymi się wlewami morskimi (Woszczyk, 2005). Epizodom morskim litologicznie odpowiadają warstewki piasku, szczególnie między głębokością 0,75–1 m i 1,5–1,8 m.

Osad został pobrany sondą torfową. Do badań geochemicznych wybrano 9 próbek o miąższości 3–6 cm pochodzących z różnych poziomów litologicznych i stratygraficznych.

Badania wykonywano na homogenicznym materiale wysuszonym w 60°C. Analizowano zawartość węgla organicznego (TOC), azotu całkowitego (TN), siarki całkowitej (TS), składu izotopowego węgla w materii organicznej

¹Zakład Geologii i Paleogeografii Czwartorzędu, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, ul. Dziegielowa 27, 61-680 Poznań; woszczyk@amu.edu.pl

²Institute of Mineralogy and Petrology, University of Bonn, Poppelsdorfer Schloss, D-53115, Bonn, Niemcy



Ryc. 1. Lokalizacja obszaru badań i profilu Sa1/2 oraz cechy morfometryczne jeziora Sarbsko (plan batymetryczny wg danych Instytutu Rybactwa Śródlądowego w Olsztynie)
Fig. 1. Location of the study area, the profile Sa1/2 and morphometry of Lake Sarbsko (bathymetric sketch according to the Inland Fisheries Institute, Olsztyn)

($\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$) oraz wartości wskaźnika wodorowego (HI). Wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ były normalizowane względem wzorca PDB. Analizy zawartości TOC, TN i TS wykonano w próbkach stałych na analizatorze elementarnym, a wartość HI uzyskano metodą pirolizy Rock Eval. Ponadto w ekstraktach materii organicznej (SOM) zbadano skład węglowodorów chromatografem gazowym połączonym ze spektrometrem masowym. Aby porównać wyniki badań paleozasolenia, obliczono także stosunek masowy magnezu do wapnia. Zawartości Mg i Ca określano w wyciągach wodnych spektrometrem absorpcji atomowej. Szczegółowy opis

procedury analitycznej znajduje się w pracy Bechtela i in. (2007).

Wyniki i dyskusja

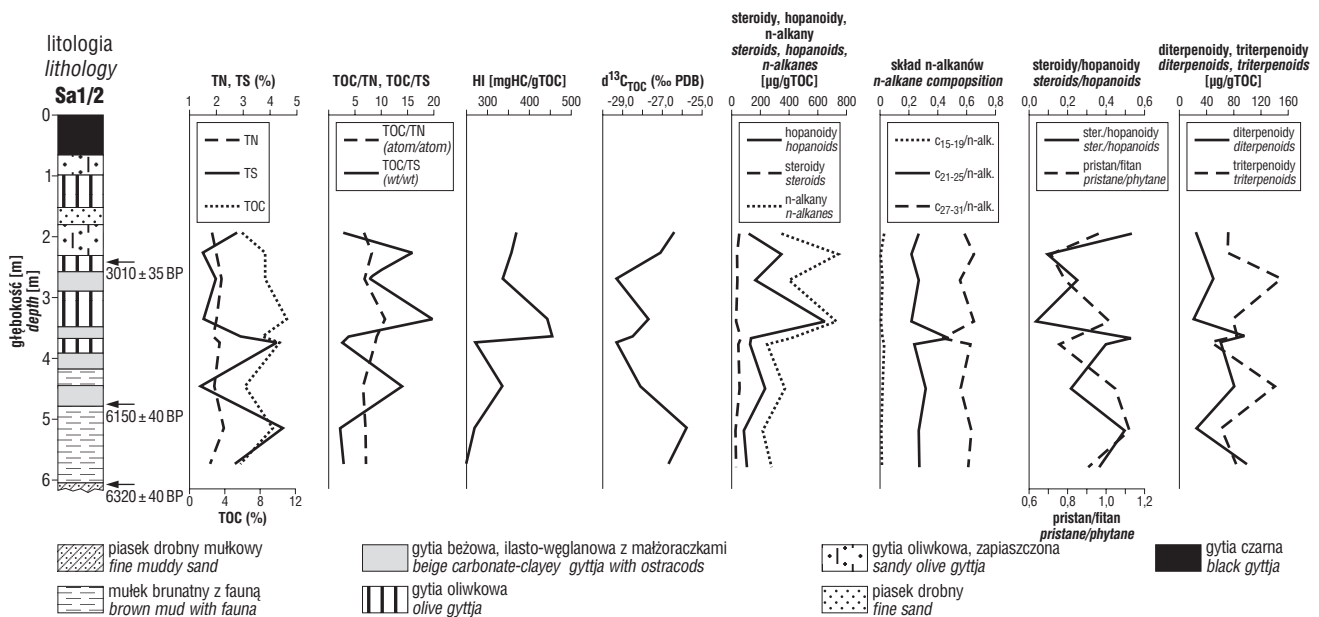
Wyniki badań składu chemicznego osadów zestawiono na rycinie 2. Zawartość TOC (5,1–10,1%) i TN (0,8–1,3%) zmienia się niezależnie od litologii. Dodatnia korelacja tych zmiennych na poziomie $r = 0,69$ wskazuje, że azot jest związany głównie w związkach organicznych.

Zawartość TS w osadach jest duża (0,4–3,5%); maksymalna w brunatnych mułkach. Podwyższony udział TS można uznać za charakterystyczny dla środowisk przybrzeżnych, co Waleńczak (1987) tłumaczy wzmożonymi procesami bakteryjnej redukcji siarczanów w warunkach znacznej koncentracji SO_4^{2-} .

Do określenia pochodzenia materii organicznej wykorzystuje się stosunek atomowy TOC do TN oraz HI, który jest stosunkiem zawartości węglowodorów do udziału TOC (Robinson, 1994; Meyers & Teranes, 2001).

W osadach jeziora Sarbsko wartości TOC/TN wynoszą 7,7–11,6 i według Meyersa (1994) są charakterystyczne dla materii organicznej wytwarzanej przez słodkowodne glony.

Z drugiej strony, wartości HI w osadach jeziora Sarbsko nie pozwalają na tak jednoznaczną interpretację. Są one niskie — 283–454 mgHC/gTOC, co wg Espitalié i in. (1984) świadczy zarówno o obecności materii organicznej pochodzenia morskiego, jak i o występowaniu materii organicznej będącej mieszaniną związków pochodzenia lądowego i słodkowodnego. Jednocześnie wartości HI wykazują wyraźną pionową zmienność — wzrastają od



Ryc. 2. Zmiany wartości parametrów geochemicznych oraz koncentracja wybranych grup związków organicznych w profilu Sa1/2 (profil litologiczny wg Bechtela i in., 2007 — uaktualniony)

Fig. 2. Changes of geochemical parameters and contents of selected groups of organic compounds in the profile Sa1/2 (lithological profile after Bechtel et al., 2007, updated)

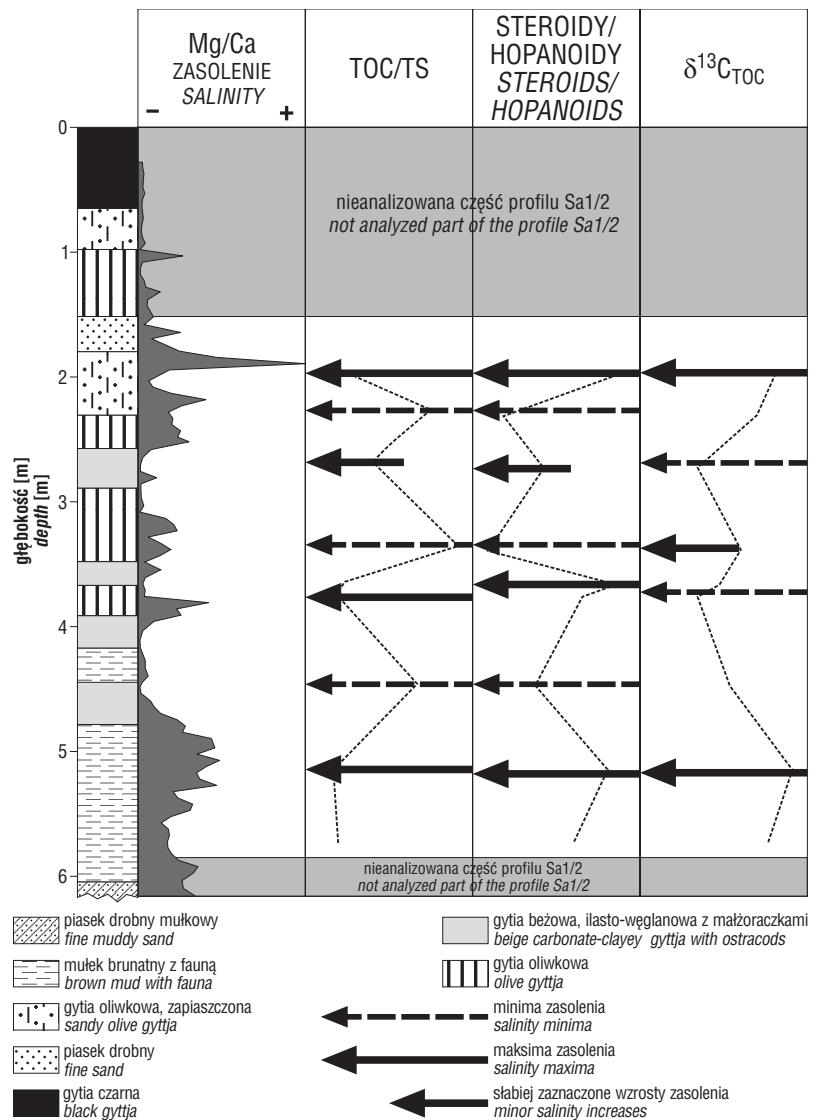
spągu profilu w kierunku części środkowej, po czym w obrębie zapiaszczonej gytii oliwkowej ponownie się obniżają. Wzrost wartości HI jest interpretowany jako efekt zwiększenia udziału autochtonicznej materii organicznej w osadach w okresie izolacji zbiornika, a obniżanie wartości HI, zdaniem autorów, może wynikać z otwarcia laguny i zwiększenia stopnia rozkładu materii organicznej w następstwie wzrostu dynamiki wody.

Wartości stosunku masowego TOC do TS są interpretowane w kontekście zmian zasolenia. Według Bernera i Raiswella (1983) oraz Bernera (1984) w warunkach morskich właściwe są wartości TOC/TS rzędu $2,8 \pm 0,4$, a w środowisku słodkowodnym $\text{TOC/TS} \gg 2,8$. W analizowanych próbkach stosunek TOC do TS waha się od 2,5 do 19,4, co świadczy o znacznych, okresowych zmianach zasolenia. Najmniejsze wartości (2,5–3,3), wskazujące na podwyższone zasolenie w środowisku depozycji, są obserwowane w brunatnych mułkach, spągowej części gytii oliwkowej oraz w przewarstwiach piaszczystych w górnej części profilu.

Uzyskane wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ wahają się od $-29,3\text{‰}$ w środkowej części profilu do $-25,8\text{‰}$ w brunatnych mułkach i zapiaszczonej gytii oliwkowej. Podobnie jak w wypadku TOC/TS, na zmienność wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ największy wpływ miały zmiany zasolenia wód. Izotopowo lżejszy węgiel organiczny wskazuje na zwiększony udział słodkowodnego planktonu w produkcji materii organicznej, a wyższe wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ oznaczają wzrost zasolenia i większą dostawę materii organicznej pochodzenia morskiego (Degens, 1970; Meyers, 1994). Jednocześnie zmienność $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ i niskie wartości TOC/TN świadczą o autochtonicznym pochodzeniu materii organicznej (Meyers & Teranes, 2001).

Węglowodory w analizowanych próbkach stanowią łącznie 5–15% rozpuszczalnej materii organicznej (SOM), a ich ilość jest największa w spągowej części mułków brunatnych oraz w zapiaszczonej gytii oliwkowej. Ilościowo węglowodory nasycone przeważają nad aromatycznymi.

Koncentracja *n*-alkanów wynosi 216–744 $\mu\text{g/gTOC}$, a najwyższe wartości osiąga w gytii oliwkowej. W większości próbek zaznacza się wyraźna dominacja *n*-alkanów długołańcuchowych ($>n\text{-C}_{27}$), przy czym *n*-alkany nieparzystowęgłowe przeważają nad parzystowęgłowymi (wartości CPI wyniosły 3,1–8). Jest to charakterystyczne dla materii organicznej pochodzenia lądowego (Eglinton & Hamilton, 1967). Z drugiej strony, zawartość *n*-alkanów krótkołańcuchowych ($<n\text{-C}_{20}$), typowych dla glonów i mikroorganizmów (Cranwell, 1977), nie przekracza 5% całkowitej ilości *n*-alkanów. Według Fickena i in. (2000) *n*-alkany średniołańcuchowe ($n\text{-C}_{21-25}$) mogą wskazywać na udział makrofitów, w tym szczególnie trzciny. Pod tym względem wyróżnia się jedna próbka gytii ilasto-węglanowej z głębokości 3,63–3,68 m, w której zawartość *n*-al-



Ryc. 3. Porównanie geochemicznych wskaźników zasolenia

Fig. 3. Comparison of different paleosalinity indicators

kanów średniołańcuchowych jest wyraźnie podwyższona i przekracza udział *n*-alkanów długołańcuchowych.

W osadach jeziora Sarbsko stwierdzono także niewielkie koncentracje steroidów i podwyższoną zawartość hopanoidów. W pierwszej grupie związków zidentyfikowano Δ^4 , Δ^5 stereny oraz diaster-13(17)-eny, przy czym steroidy C_{29} przeważają nad steroidami C_{28} i C_{27} , co świadczy o pochodzeniu materii organicznej z roślin lądowych (Volkman, 1986). Wśród hopanoidów dominowały $17\alpha 21\beta(\text{H})$ -hopany i $17\beta 21\beta(\text{H})$ -hopany C_{27-31} , a ich obecność można wiązać z działalnością bakterii (Bisseret i in., 1985; Sinninghe Damsté i in., 2004).

Stosunek ilości steroidów do hopanoidów jest także wskaźnikiem paleozasolenia. Zgodnie z interpretacją Mackenziego (1984), obniżone wartości stosunku steroidów do hopanoidów³ wskazują na niższe zasolenie, a wzrost wartości wskaźnika koresponduje z okresami podwyższonego zasolenia. W profilu Sa1/2 najwyższymi wartościami

³Stosunek steroidów do hopanoidów był obliczany na podstawie chromatogramów przez podzielenie powierzchni ograniczonych wykresem widma odpowiadających maksimum steroidów ($m/z = 217$) i hopanoidów ($m/z = 191$).

wskaźnika cechują się brunatne mułki, spągowa część gytii oliwkowej oraz gytia oliwkowa zapiaszczona, co oznacza, że te osady powstały w środowisku o podwyższonym zasoleniu. Przeciwnie, niskie wartości stosunku steroidów do hopanoidów stwierdzono w ilasto-węglanowych gytiach beżowych oraz gytiach oliwkowych, które na tej podstawie mogą być uznane za osady słodkowodne.

Zawartość diterpenoidów wynosi 24–99 $\mu\text{g/gTOC}$, a triterpenoidów 46–150 $\mu\text{g/gTOC}$. Na podstawie struktury diterpenoidów obecnych w próbkach (16 α -filoklady, izonorprymaran, norabietan, simonellit, reten) Bechtel i in. (2007) wywnioskowali, że pochodzą one z tkanek drzew z rodziny Pinaceae. Ich obecność w najbliższym otoczeniu jeziora Sarbsko wykazał Tobolski (1967), według którego udział pyłku sosny w spektrum pyłkowym holocenu okolic jeziora Sarbsko wynosił 10–35%. Większa zawartość triterpenoidów o strukturze oleananu, uranu i lupanu, występujących w materii organicznej roślin okrytozalążkowych, (Bechtel i in., 2007) wiąże się z przewagą tych ostatnich w szacie roślinnej otoczenia jeziora w okresie jego rozwoju.

W trakcie ekstrakcji osadów zaobserwowano ciemnozielony kolor roztworu związków organicznych, co świadczy o obecności struktur chlorofilowych. Ponieważ chlorofil podczas wczesnej diagenety szybko ulega rozkładowi w warunkach tlenowych, to jego zachowanie w osadzie może wskazywać na umiarkowanie redukcyjne warunki sedymentacji (Waleńczak, 1987). Potwierdzeniem tego wniosku jest także stosunek koncentracji pochodnych chlorofilu — pristanu i fitanu. Według Didyka i in. (1978), wartość stosunku pristanu do fitanu < 1 wskazuje na warunki anaerobowe, a wartość 1–3 jest charakterystyczna dla środowiska dysaerobowego. W badanych próbkach stosunek pristanu do fitanu wynosił 0,7–1,1.

Wnioski

1) Wskaźniki geochemiczno-organiczne dobrze odzwierciedlają okresowe zmiany zasolenia wód i są zbieżne ze wskaźnikiem Mg/Ca (ryc. 3).

Wskaźniki TOC/TS oraz steroidy/hopanoidy wykazują silną dodatnią korelację, natomiast brak korelacji pomiędzy TOC/TS a $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ można tłumaczyć diagenetycznymi przemianami siarki w beztlenowym osadzie (Bates i in., 1995).

2) Wyniki świadczące o pochodzeniu materii organicznej w osadach jeziora Sarbsko nie są jednoznaczne. TOC/TN i $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ wskazują na autochtoniczne pochodzenie materii organicznej. Przeciwnie, skład węglowodorów świadczy o dominującej roli materii organicznej pochodzenia terygenicznego. Z kolei na podstawie wartości HI można stwierdzić obecność związków pochodzących zarówno ze źródeł autochtonicznych, jak i terygenicznych.

Te rozbieżności mogą być wyjaśnione wpływem procesów wczesnej diagenety oraz dużą złożonością mechanizmów dostawy związków organicznych do osadów. Na przykład wartości HI zależą nie tylko od pochodzenia materii organicznej, ale także od stopnia jej rozkładu (Robinson, 1994) czy zmian biogenych prekursorów związków organicznych (Bechtel i in., 2007). Z drugiej strony, na skład chemiczny węglowodorów wpływają różnice w produkcji poszczególnych związków chemicznych w osadach oraz ich selektywna degradacja biochemiczna (Bechtel i in., 2007). W odniesieniu do wskaźnika TOC/TN Carman i in. (1996) stwierdzają, że jego ograniczoność

w rekonstrukcji źródeł materii organicznej wynika z pominięcia udziału nieorganicznych form azotu pochodzenia glebowego, które łatwo wiążą się z minerałami ilastymi w osadach.

3) Poniżej granicy woda przydenna—osad na podstawie niskich wartości wskaźnika pristan/fitan stwierdzono warunki beztlenowe.

4) Wody przydenne i osady jeziora Sarbsko charakteryzowały się znaczną aktywnością mikrobiologiczną, o czym świadczy podwyższona zawartość związków z grupy hopanoidów.

Literatura

- BATES A.L., SPIKER E.C., HATCHER P.G., STOUT S.A. & WEINTRAUB V.C. 1995 — Sulfur geochemistry of organic-rich sediments from Mud Lake, Florida, U.S.A. *Chem. Geol.*, 121: 245–262.
- BECHTEL A., WOSZCZYK M., REISCHENBACHER D., SACHSENHOFER R.F., GRATZER R., PÜTTMANN W. & SPYCHAŁSKI W. 2007 — Biomarkers and geochemical indicators of Holocene environmental changes in coastal Lake Sarbsko (Poland). *Org. Geochem.*, 38: 1112–1131.
- BERNER R.A. 1984 — Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 605–615.
- BERNER R.A. & RAISWELL R. 1983 — Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: A new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 885–862.
- BISSERET P., ZUNDEL M. & ROHMER M. 1985 — Prokaryotic triterpenoids: 2. 2 β -methylhopanoids from *Methylobacterium organophilum* and *Nostoc muscorum*, a new series of prokaryotic triterpenoids. *Eur. J. Biochem.*, 150: 29–34.
- CARMAN R., AIGARS J. & LARSEN B. 1996 — Carbon and nutrient geochemistry of the surface sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea. *Mar. Geol.*, 134: 57–76.
- CRANWELL P.A. 1977 — Organic geochemistry of CamLoch (Sutherland) sediments. *Chem. Geol.*, 20: 205–221.
- DEGENS E.T. 1970 — Biogeochemistry of stable carbon isotopes. [In:] Eglinton G. & Murphy M.T.J. (ed.), *Organic geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin: 304–329.
- DIDYK B.M., SIMONEIT B.R.T., BRASSELL S.C. & EGLINTON G. 1978 — Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272: 216–222.
- EGLINTON G. & HAMILTON R.J. 1967 — Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156: 1322–1335.
- ESPITALIÉ J., MARQUIS F. & BARSONY I. 1984 — Geochemical logging. [In:] Voorhees K.J. (ed.), *Analytical pyrolysis*. Butterworths, Boston: 53–79.
- FICKEN K.J., LI B., SWAIN D.L. & EGLINTON G. 2000 — An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org. Geochem.*, 31: 745–749.
- JĄNCZAK J. (red.) 1997 — Atlas jezior Polski vol. 2. Bogucki Wyd. Nauk., Poznań.
- MACKENZIE A.S. 1984 — Application of biological markers in petroleum geochemistry. [In:] Brooks J. & Welte D.H. (ed.), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London: 115–214.
- MEYERS P.A. 1994 — Preservation of source identification of sedimentary organic matter during and after deposition. *Chem. Geol.*, 144: 289–302.
- MEYERS P.A. & TERANES J.L. 2001 — Sediment organic matter. [In:] Last W.M. & Smol J.P. (ed.), *Tracking environmental change using lake sediments, Vol. 2: Physical and chemical methods*. Kluwer Academic Publishers: 239–269.
- PRZYBYŁOWSKA-LANGE W. 1981 — Diatoms of lake deposits from the Polish Baltic Coast III. Lake Sarbsko. *Acta Palaeobot.*, 21 (2): 145–160.
- ROBINSON C. 1994 — Lago Grande di Monticchio, southern Italy: A long record of environmental change illustrated by sediment geochemistry. *Chem. Geol.*, 118: 235–254.
- SINNINGHE DAMSTÉ J.S., RIJPSMA W.I.C., SCHOUTEN S., FUERST J.A., JETTEN M.S.M. & STROUS M. 2004 — The occurrence of hopanoids in planctomycetes: implications for the sedimentary biomarker record. *Org. Geochem.*, 35: 561–566.
- TOBOLSKI K. 1967 — Analiza palynologiczna osadów jeziora Sarbsko. *Badania fizjogr. nad Polską zach.*, 20: 173–177.
- VOLKMAN J.K. 1986 — A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, 9: 83–99.
- WALEŃCZAK Z. 1987 — Geochemia organiczna. Wyd. Geol., Warszawa.
- WOSZCZYK M. 2005 — Przestrzenna analiza litofacyjna osadów Jeziora Sarbsko i jej paleogeograficzna wymowa. Arch. Zakładu Geologii i Paleogeografii Czwartorzędu UAM, Poznań.

Praca wpłynęła do redakcji 26.09.2007 r.

Po recenzji akceptowano do druku 17.12.2007 r.