

Wahania koncentracji i składu izotopowego w atmosferycznym CO₂

Janina Szaran*

W Pracowni Spektrometrii Mas IF UMCS w Lublinie badano roczne i dobowe zmiany stężenia i $\delta^{13}\text{C}$ atmosferycznego CO₂ w różnych środowiskach. Znalezione korelację między $\delta^{13}\text{C}$ i odwrotnością koncentracji dwutlenku węgla w powietrzu. Wyznaczono wartości $\delta^{13}\text{C}$ dwutlenku węgla domieszanego do „czystego powietrza”. Mieszczą się one w przedziale od -28 do -16‰, charakterystycznym dla biogenicznego CO₂.

Słowa kluczowe: atmosfera, biosfera, dwutlenek węgla, izotopy węgla, delta C-13, frakcjonowanie izotopowe

Janina Szaran — Variations of concentration and isotopic composition in atmospheric CO₂. Prz. Geol., 48: 941–946.

S u m m a r y. Annual and diurnal variations in concentration and $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CO₂ in various environments have been investigated in the Lublin Mass Spectrometry Laboratory. The correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and reciprocal of CO₂ concentration was found in each observation. $\delta^{13}\text{C}$ of CO₂ admitted to „pure” atmosphere was inferred from intercept of the correlation line. These values drop into range between -28 and -16‰, which is characteristic for biogenic origin.

Key words: atmosphere, biosphere, carbon dioxide, carbon isotope, delta C-13, isotope fractionation

Już w 1896 r. szwedzki fizykochemik Svante Arrhenius, laureat nagrody Nobla, przewidywał, że dwutlenek węgla emitowany do atmosfery w wyniku spalania paliw kopalnych, takich jak: węgiel, ropa naftowa i gaz ziemny będzie powodował ocieplenie klimatu. Wzrost koncentracji dwutlenku węgla, jednego z gazów powodujących efekt cieplarniany, w atmosferze jest problemem w skali świato-

wej (Hasselmann, 1997; Wigley, 1997; Joos, 1996). Systematyczne pomiary koncentracji CO₂ w atmosferze zostały zapoczątkowane przez Keelinga (1958, 1961). Badania prowadzone w Mauna Loa Observatory na Hawajach (na wysokości ok. 4 km n.p.m.) wskazują na wzrost koncentracji dwutlenku węgla w „czystym powietrzu” od 315 ppm w 1955 r. do 375 ppm obecnie. Znajomość koncentracji CO₂ w atmosferze, 337 ppm (w 1980 r.) i efektywnej masy atmosfery 5,12 10²¹ g (Trenberth, 1981) pozwoliły oszacować wielkość rezerwuaru atmosferycznego dwutlenku węgla na ok. 715 gigaton węgla.

*Pracownia Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS,
pl. M. Curie-Skłodowskiej1, 20-031 Lublin,
e-mail: jszaran@tytan.umcs.lublin.pl

Atmosfera jest głównym rezerwuarem odpowiedzialnym za obieg węgla w przyrodzie. Stacje badawcze rozmieszczone na całym globie (obecnie jest ich ponad 40) dostarczają danych dotyczących rozkładu czasowego i przestrzennego koncentracji dwutlenku węgla. Na ich podstawie można obliczać strumienie węgla przepływające między atmosferą i oceanem oraz między atmosferą i biosferą. Są one rzędu 100 Gt C na rok. Od 30 lat głównym problemem jeśli chodzi o atmosferyczny dwutlenek węgla jest poszukiwanie absorbentów dwutlenku węgla, tzw. *missing sink* (Denning i in., 1995; Drake i in., 1997; Hungate i in., 1997; Fung i in., 1997). Z oszacowań modelowych wynika bowiem, że ilość emitowanego z różnych źródeł dwutlenku węgla przewyższa ilość CO_2 absorbowanego przez atmosferę, oceany i biosferę (Sundquist, 1993; Siegenthaler & Sarmiento, 1993; Peng i in., 1998).

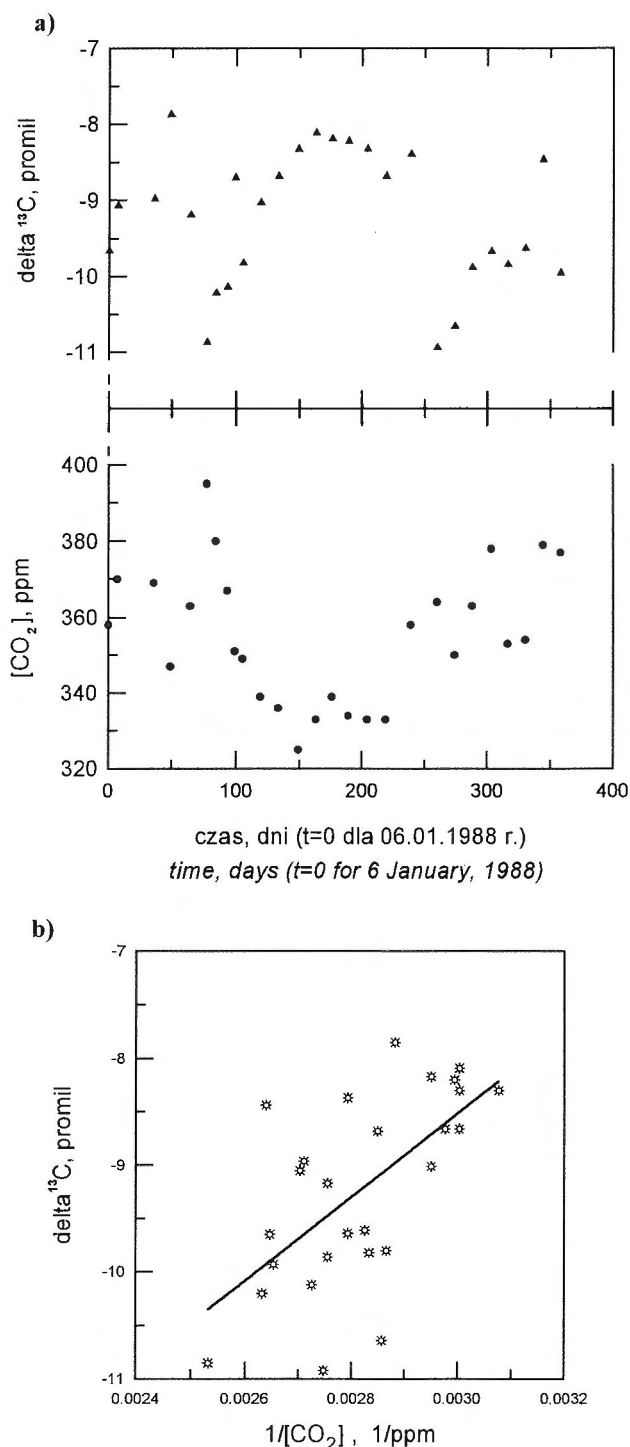
Dzięki badaniom, oprócz koncentracji CO_2 , składu izotopowego węgla w tej samej próbce powietrza można określić, czy zaobserwowane zmiany są spowodowane przez działalność człowieka, oceanów, czy też są pochodzenia biogenicznego (Flanagan & Ehleringer, 1998).

Roczna produkcja i spalanie ok. 7 gigaton węgla z paliw kopalnych o średniej wartości $\delta^{13}\text{C} = -27\text{‰}$, w atmosferze zawierającej ok. 700 gigaton węgla w postaci dwutlenku węgla o wartości $\delta^{13}\text{C} = -8\text{‰}$ (Keeling i in., 1995), mogłyby zmienić wartość $\delta^{13}\text{C}$ atmosferycznego CO_2 o $-0,2\text{‰}$ na rok. Obserwowane zmiany są prawie 10 razy mniejsze (Mook i in., 1983). Są one wynikiem procesów zachodzących podczas obiegu węgla. Po pierwsze: tylko ok. 60% CO_2 ze spalania paliw jest uwalniane do atmosfery, reszta zaś jest rozpuszczana w oceanach i pobierana przez biosferę oraz inne absorbenty. Po drugie: rozpuszczony w wodzie węgiel nieorganiczny wymienia się izotopowo z atmosferycznym dwutlenkiem węgla. Oceany zawierają duże ilości węgla w postaci HCO_3^- o wartościach $\delta^{13}\text{C}$ bliskich zeru, co praktycznie odpowiada stanowi równowagi izotopowej z atmosferycznym dwutlenkiem węgla. W procesach wymiany między atmosferą i biosferą jest obserwowane znaczące frakcjonowanie izotopowe węgla przede wszystkim podczas asymilacji dwutlenku węgla (Park & Epstein, 1960; Vogel, 1980; Fung i in., 1997; Flanagan & Ehleringer, 1998). Skład izotopowy roślin lądowych zależy od sposobu fotosyntezy. Rośliny, w których fotosynteza przebiega zgodnie z cyklem C3 charakteryzują się wartościami $\delta^{13}\text{C}$ w przedziale od -32 do -22 (Boutton, 1996; O'Leary, 1988). Rośliny te stanowią ok. 90% całej roślinności występującej obecnie na Ziemi. Dla roślin o cyklu fotosyntezy C4 wartości $\delta^{13}\text{C}$ są zawarte w przedziale od -17 do -9‰ (O'Leary, 1988).

Obserwuje się zmiany koncentracji atmosferycznego dwutlenku węgla długoterminowe — wiekowe (Levin i in., 1987a; 1987b, 1995; Keeling i in., 1984; Mook i in., 1983; Inoue & Sugimura, 1985; Kuc & Zimnoch, 1994, 1998), spowodowane głównie przez spalanie paliw kopalnych, oraz krótkoterminowe — sezonowe i dobowe (Keeling, 1961; Kuc & Zimnoch, 1994; Szaran, 1998; Inoue & Sugimura, 1984; Zimnoch i in., 1995), spowodowane periodycznością aktywności biologicznej i różnicami w szybkości mieszania się gazów. Zmiany koncentracji dwutlenku węgla wynikające z działalności biosfery są ściśle skorelowane ze zmianami w składzie izotopowym. Są dwie przyczyny takiego efektu. Pierwszą jest znaczne frakcjonowanie izotopów węgla w procesie fotosyntezy, wynoszące średnio ok. 19‰ (Merwe, 1989), drugą —

praktycznie brak frakcjonowania podczas oddychania roślin i rozkładu materii organicznej (Martinelli, 1991; Boutton, 1996).

W niniejszej pracy przedstawiamy dobowe i roczne zmiany składu izotopowego i koncentracji atmosferycznego CO_2 .



Ryc. 1. Roczne zmiany $\delta^{13}\text{C}$ i koncentracji CO_2 (a) oraz korelacja między $\delta^{13}\text{C}$ i $1/[\text{CO}_2]$ obserwowane w Lublinie w 1988 r. (b). Prosta korelacji wyrażona jest równaniem:

$$\delta^{13}\text{C} = -20,28 + 3920 / [\text{CO}_2]; R^2 = 0,385$$

Fig. 1. Annual variations of $\delta^{13}\text{C}$ and CO_2 concentration (a), and correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and $1/[\text{CO}_2]$ as recorded in Lublin during 1988 (b). Correlation line is given by equation:

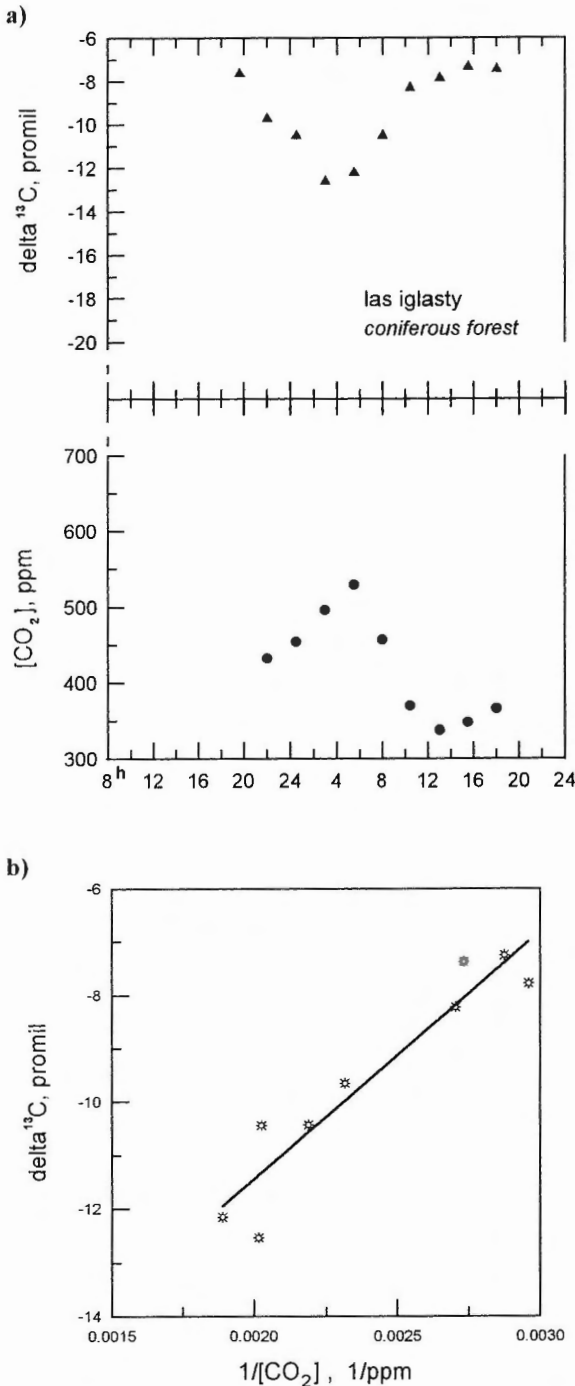
$$\delta^{13}\text{C} = -20.28 + 3920 / [\text{CO}_2]; R^2 = 0.385$$

Przygotowanie próbek do analizy

Do badań koncentracji i składu izotopowego węgla w atmosferycznym CO₂ są stosowane różne metody pobierania próbek oraz ekstrakcji dwutlenku węgla.

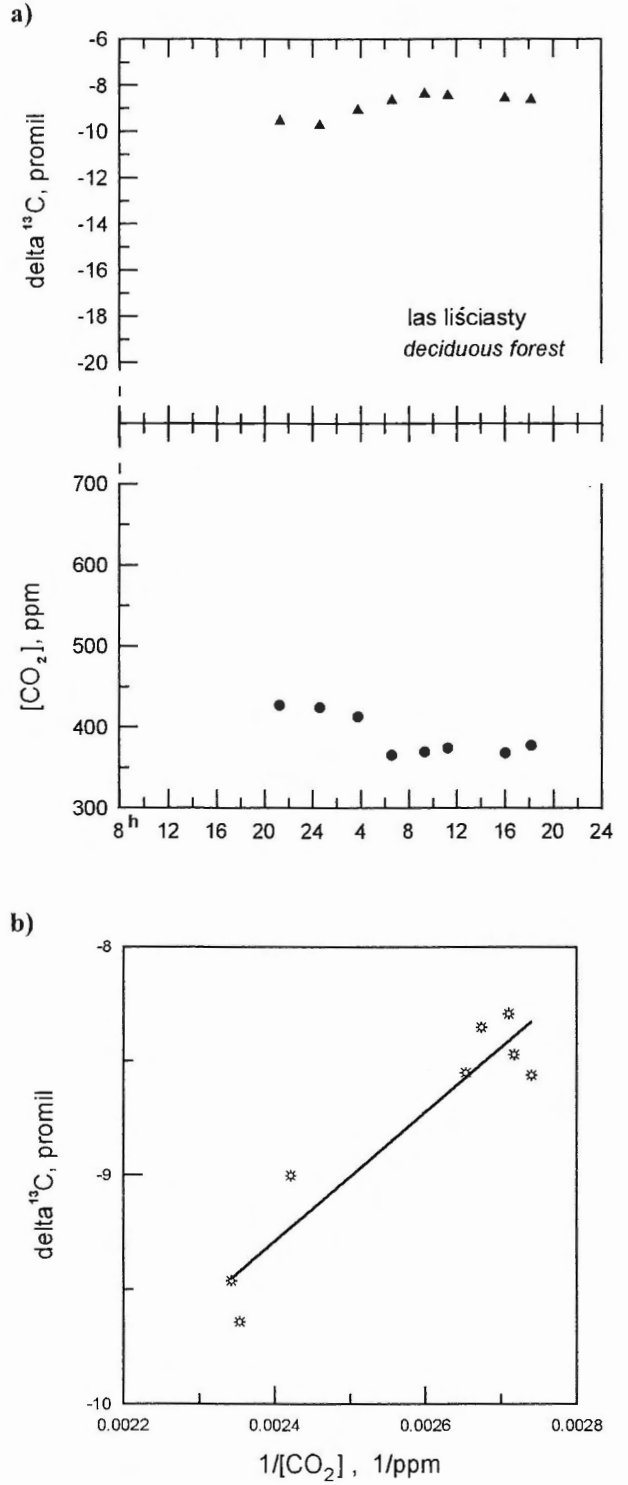
Mook i in. (1983) przebadali 517 próbek powietrza zebranych w czterech stacjach na półkuli północnej w pobliżu Pacyfiku i na Biegunie Południowym a Keeling i

in. (1984) 151 próbek podczas wyprawy oceanicznej na Pacyfiku między 20°N i 17°S (FGGE — *First Global Geophysical Experiment*). Próbki powietrza były pobierane do 5-litrowych odpompowanych ampuł szklanych. Na podsta-



Ryc. 2. Dobowe zmiany $\delta^{13}\text{C}$ i koncentracji CO₂ (a) oraz korelacja między $\delta^{13}\text{C}$ i $1/[\text{CO}_2]$ obserwowane w lesie iglastym (sierpień 1989 r.) (b). Prosta korelacji wyrażona jest równaniem: $\delta^{13}\text{C} = -20,72 + 4637 / [\text{CO}_2]$; $R^2 = 0,895$.

Fig. 2. Diurnal variations of $\delta^{13}\text{C}$ and CO₂ concentration (a), and correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and $1/[\text{CO}_2]$ as recorded in a coniferous forest (August 1989) (b). Correlation line is given by equation: $\delta^{13}\text{C} = -20,72 + 4637 / [\text{CO}_2]$; $R^2 = 0,895$



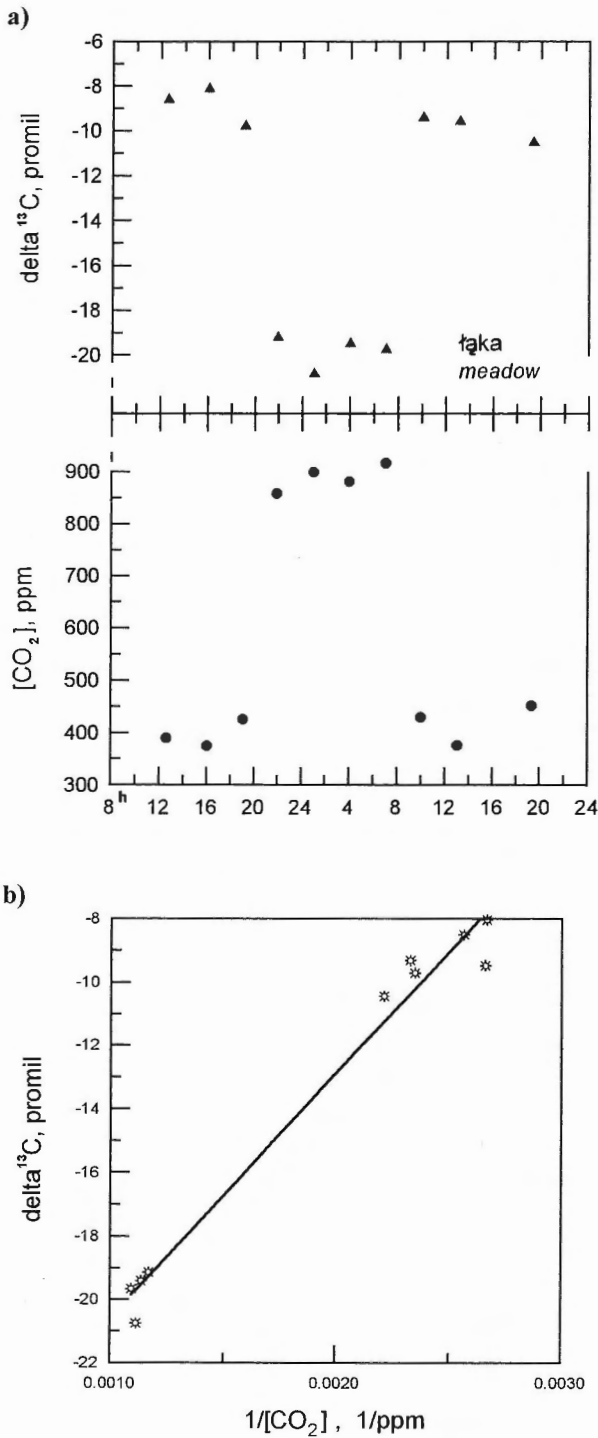
Ryc. 3. Dobowe zmiany $\delta^{13}\text{C}$ i koncentracji CO₂ (a) oraz korelacja między $\delta^{13}\text{C}$ i $1/[\text{CO}_2]$ obserwowane w lesie liściastym (sierpień 1990 r.) (b). Prosta korelacji wyrażona jest równaniem: $\delta^{13}\text{C} = -16,07 + 2828 / [\text{CO}_2]$; $R^2 = 0,892$

Fig. 3. Diurnal variations of $\delta^{13}\text{C}$ and CO₂ concentration (a), and correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and $1/[\text{CO}_2]$ as recorded in a deciduous forest (August 1990) (b). Correlation line is given by equation: $\delta^{13}\text{C} = -16,07 + 2828 / [\text{CO}_2]$; $R^2 = 0,892$

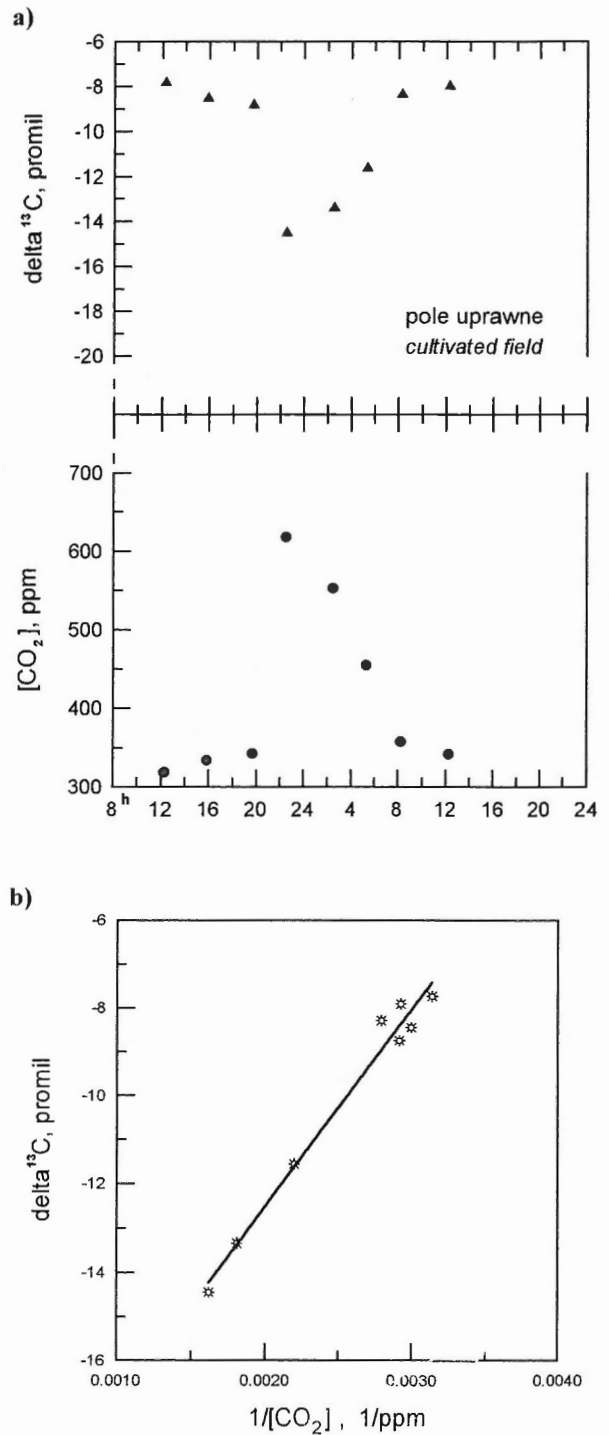
wie badania widm w podczerwieni określano koncentrację dwutlenku węgla w poszczególnych ampułach. Dwutlenek węgla ekstrahowano podczas pompowania powietrza przez odpowiednią wymrażarkę zanurzoną w ciekłym azocie przy ciśnieniu 1 ± 10 mm Hg. Kondensat oczyszczano z pary wodnej i poddawano analizie izotopowej na spektro-

metrze mas. Metoda zastosowana przez Mooka i in. (1983) pozwala określić chwilowe wartości koncentracji dwutlenku węgla w powietrzu i jego $\delta^{13}\text{C}$.

W niektórych laboratoriach jest stosowana metoda adsorpcji atmosferycznego dwutlenku węgla: na sicie



Ryc. 4. Dobowe zmiany $\delta^{13}\text{C}$ i koncentracji CO_2 (a) oraz korelacja między $\delta^{13}\text{C}$ i $1/[\text{CO}_2]$ obserwowane nad łąką (wrzesień 1991 r.) (b). Prosta korelacji wyrażona jest równaniem: $\delta^{13}\text{C} = -28,22 + 7666 / [\text{CO}_2]$; $R^2 = 0,978$
Fig. 4. Diurnal variations of $\delta^{13}\text{C}$ and CO_2 concentration (a), and correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and $1/[\text{CO}_2]$ as recorded above meadow (September 1991) (b). Correlation line is given by equation: $\delta^{13}\text{C} = -28.22 + 7666 / [\text{CO}_2]$; $R^2 = 0.978$



Ryc. 5. Dobowe zmiany $\delta^{13}\text{C}$ i koncentracji CO_2 (a) oraz korelacja między $\delta^{13}\text{C}$ i $1/[\text{CO}_2]$ obserwowane nad polem uprawnym (czerwiec 1990 r.) (b). Prosta korelacji wyrażona jest równaniem: $\delta^{13}\text{C} = -21,48 + 4488 / [\text{CO}_2]$; $R^2 = 0,978$
Fig. 5. Diurnal variations of $\delta^{13}\text{C}$ and CO_2 concentration (a), and correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and $1/[\text{CO}_2]$ as recorded above cultivated field (June 1990) (b). Correlation line is given by equation: $\delta^{13}\text{C} = -21.48 + 4488 / [\text{CO}_2]$; $R^2 = 0.978$

molekularnym, podczas wymuszonego przepływu powietrza (Florkowski & Kuc, 1979) lub absorpcji CO₂ przez roztwór NaOH. Ponieważ w tym przypadku czas zbierania odpowiedniej ilości dwutlenku węgla jest stosunkowo długi, uzyskiwane wyniki koncentracji i $\delta^{13}\text{C}$ reprezentują wartości średnie dla czasu próbkowania. W przypadku, gdy próbki są absorbowane lub adsorbowane w warunkach statycznych (bez wymuszania odpowiedniego przepływu powietrza) skład izotopowy węgla uzyskanych próbek może znacznie odbiegać od rzeczywistego ze względu na frakcjonowanie izotopowe. Wielkość tego frakcjonowania zależy m.in. od temperatury, prędkości wiatru i może dochodzić do 19‰ (uzyskiwane wartości $\delta^{13}\text{C}$ są mocno zaniżone; Rakowski, 1999).

Do oznaczenia koncentracji dwutlenku węgla w powietrzu stosuje się analizę widmową w podczerwieni, metodę wolumetryczną lub metodę opartą na pomiarze prądów jonowych za pomocą spektrometru mas.

W Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS jest możliwe oznaczanie składu izotopowego węgla nanomolowych ilości próbek (Hałas & Krouse, 1983). Z tego względu do badań atmosferycznego dwutlenku węgla wystarczyło pobieranie próbek powietrza do odpompowanych ampuł szklanych o pojemności ok. 0,5 l. Ekstrakcja dwutlenku węgla jest analogiczna do stosowanej przez Mooka i in. (1983), absolutna zaś wartość koncentracji CO₂ jest określana metodą spektrometrii mas przez pomiar natężenia wiązki jonowej $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ danej próbki i znanej ilości CO₂ preparowanej do kalibracji.

Uzyskane wyniki i dyskusja

Do badania zmian koncentracji dwutlenku węgla i składu izotopowego węgla w powietrzu pobierano próbki w pięciu różnych miejscach. Systematyczne długoterminowe (1986–1996) pomiary zostały przeprowadzone dla próbek powietrza pobieranych praktycznie co dwa tygodnie na dachu budynku Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie o wysokości ok. 34 m. Do obserwacji dobowych zmian wybrano 4 odmienne tereny: las iglasty, las liściasty, łąkę i pole uprawne. Próbkę pobierano co kilka godzin w ciągu doby.

Wyniki 10-letnich pomiarów są w trakcie opracowywania. Zmiany $\delta^{13}\text{C}$ i koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze w 1988 r. oraz prostą korelacji między składem izotopowym i odwrotnością koncentracji dwutlenku węgla przedstawiono na ryc. 1. Widoczny jest spadek koncentracji CO₂ w miesiącach letnich i wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}$, jednakże korelacja między tymi wielkościami jest prawie niewidoczna (współczynnik korelacji R wynosi zaledwie 0,62). Koncentracja dwutlenku węgla zmienia się w przedziale od 320 ppm do 400 ppm, podczas gdy $\delta^{13}\text{C}$ od -11 do -8 ‰, podobnie jak zaobserwowali Kuc i Zimnoch (1998) dla atmosferycznego dwutlenku węgla w Krakowie w latach 1983–1994. Tak duże wahania są wywołane przez aktywność biosfery i działalność człowieka. W miesiącach letnich maleje zawartość dwutlenku węgla w atmosferze w wyniku wzmózonej fotosyntezy CO₂ oraz mniejszego zużycia paliw kopalnych w porównaniu z sezonem grzewczym.

Na półkuli południowej zmiany sezonowe mają mniejszą amplitudę niż na północnej ze względu na mniejszą ilość obszarów lądowych pokrytych roślinnością i mniejszymi wpływami antropogenicznymi. Sezonowe zmiany koncentracji dwutlenku węgla w tzw. „czystym

powietrzu” (Mauna Loa Observatory na Hawajach) mieszczą się w granicach 7 ppm, towarzyszą im niewielkie (rzędu promila) zmiany wartości $\delta^{13}\text{C}$. W ciągu ostatnich 50 lat następował systematyczny wzrost koncentracji dwutlenku węgla w czystym powietrzu od ok. 310 ppm do 375 ppm. Na podstawie modeli cyrkulacji oceanu i rozpuszczania dwutlenku węgla w wodzie morskiej oszacowano, że ok. 40% CO₂ uwalnianego podczas spalania paliw kopalnych pochłaniają oceany (Siegenthaler & Sarmiento, 1993; Quay i in., 1992). Z badań powietrza uwięzionego w lodach Grenlandii i Antarktyki (*World Climate Research Program*, 1983) wynika, że przez okres prawie 1000 lat przed erą przemysłową koncentracja dwutlenku węgla w atmosferze wykazywała małe wahania (kilka procent) wokół wartości 280 ppm, $\delta^{13}\text{C}$ wynosiła zaś ok. -6,5‰ (Lauenberger i in., 1992).

Wyniki badań dobowych zmian koncentracji i składu izotopowego dwutlenku węgla, w próbkach powietrza z 4 różnych miejsc poboru, uzyskane przez autorkę są przedstawione na ryc. 2–5. We wszystkich przypadkach widać wzrost koncentracji dwutlenku węgla w powietrzu w godzinach wieczornych aż do wystąpienia maksimum tuż przed świtem i następnie spadek koncentracji. Wzrostowi koncentracji CO₂ towarzyszy zmniejszanie się wartości $\delta^{13}\text{C}$. Próbkę powietrza były pobierane w sezonie letnim (czerwiec–wrzesień) na wysokości 1,5 m nad powierzchnią ziemi. Najmniejsze zmiany koncentracji dwutlenku węgla (ok. 90 ppm) i wartości $\delta^{13}\text{C}$ (ok. 1,5‰) zaobserwowano w lesie liściastym, grabowo-dębowym, oddalonym ok. 30 km od Lublina (ryc. 3). Podczas dnia temperatura dochodziła wtedy do 28°C, przed świtem zaś spadała do 15°C. W lesie było bardzo sucho, od 2 tygodni nie padał deszcz. W lesie iglastym zmiany dobowe były znacznie większe (ryc. 2) niż w lesie liściastym, ale mniejsze niż w przypadku powietrza pobranego nad polem uprawnym (ryc. 5) i łąką (ryc. 4). Tak duża amplituda wahań dobowych (ryc. 4) koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze (ponad 500 ppm) i składu izotopowego jego węgla (ok. 12‰) nie była dotychczas odnotowana w literaturze. Różnica temperatur między dniem i nocą wynosiła wtedy ponad 20°C, co świadczy o „zamykaniu się atmosfery” na pewnej wysokości w wyniku wystąpienia nocą inwersji w rozkładzie wysokościowym temperatury. Zaobserwowany w godzinach nocnych wzrost koncentracji dwutlenku węgla i przesunięcie składu izotopowego węgla w kierunku bardziej ujemnych wartości $\delta^{13}\text{C}$ daje informację o uwalnianiu się do atmosfery lekkiego izotopowo węgla pochodzącego z procesów oddychania (zarówno gleby, jak i roślin). Badania zmian dobowych glebowego dwutlenku węgla pobranego na głębokościach 10 i 50 cm (Dudziak, 1993; Dudziak & Hałas, 1996) wykazały, że najwyższe wartości $\delta^{13}\text{C}$ i najmniejsza koncentracja dwutlenku węgla w glebie miały miejsce w godzinach nocnych, tuż przed świtem (odwrotnie niż dla atmosferycznego CO₂).

Charakter zaobserwowanych dobowych zmian koncentracji i składu izotopowego CO₂ sugeruje, że zachodzi mieszanie „czystego powietrza” o wartości $\delta^{13}\text{C}$ zbliżonej do -8‰ z dwutlenkiem węgla wydychanym przez rośliny i mikroorganizmy rozkładające substancję organiczną. Na podstawie przedstawionych na ryc. 1–5 prostych korelacji (b) można określić skład izotopowy dwutlenku węgla wprowadzonego do „czystego powietrza”. Wielkość ta jest reprezentowana przez wyraz wolny w równaniu prostej korelacji. Wyniki przedstawione w niniejszej pracy

świadczą o bardzo dobrej korelacji wspomnianych wielkości w przypadku powietrza pobranego nad łąką i polem uprawnym oraz o nieco gorszej korelacji dla próbek pobranych w lesie iglastym i liściastym. Obliczone wartości $\delta^{13}\text{C}$ oddechowego dwutlenku węgla mieszczą się w przedziale od -16 do -28% .

Podsumowanie

Badania koncentracji dwutlenku węgla w powietrzu są ważnym narzędziem w poznawaniu procesów zachodzących podczas obiegu węgla. Ze względu na fakt, że atmosfera jest stosunkowo dobrze mieszanym rezerwuarem, zmiany w jej składzie mogą dać informacje nie tylko o procesach naturalnych, ale również o zanieczyszczeniach wprowadzanych do atmosfery w wyniku działalności człowieka, a w szczególności o wzroście efektu cieplarnianego. Badanie rozkładu czasowego i przestrzennego dwutlenku węgla w atmosferze w połączeniu z badaniami składu izotopowego węgla, dostarczą dodatkowych informacji potrzebnych do opracowywania modeli klimatycznych. W chwili obecnej jest na świecie ponad 40 laboratoriów zajmujących się systematycznymi badaniami m.in. atmosferycznego dwutlenku węgla. W Polsce taka stacja badawcza została uruchomiona w 1996 r. na Kasprowym Wierchu przez Zakład Fizyki Środowiska WFiTJ AGH z Krakowa. Im większą bazą danych (w skali globalnej i regionalnej) będą dysponować naukowcy, tym większe będą szanse prawidłowego przewidywania czekających nas zmian środowiskowych i klimatycznych.

Literatura

- BOUTTON T.W. 1996 — Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. [In:] Mass Spectrometry of Soils ed. by T.W. Boutton & Shin-ichi Yamasaki, M. Dekker, Inc. New York: 47–82.
- DENNING A.S., FUNG I.Y. & RANDALL D. 1995 — Latitudinal gradient of atmospheric CO_2 due to seasonal exchange with land biota. *Nature*, 376: 240–243.
- DRAKE B.G., GONZALEZ-MELER M.A. & LONG S.P. 1997 — More efficient plants: a consequence of rising atmospheric CO_2 ? *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Molecular Biol.*, 48: 609–639.
- DUDZIAK A. 1993 — Badanie czasowej zmienności $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ CO_2 powietrza glebowego. Praca doktorska. Politechnika Lubelska, Lublin.
- DUDZIAK A. & HAŁAS S. 1996 — Diurnal cycle of carbon isotope ratio in soil CO_2 in various ecosystems. *Plant and Soil*, 183: 291–299.
- FLANAGAN L.B. & EHLERINGER A.R. 1998 — Ecosystem-atmosphere CO_2 exchange: interpreting signals of change using stable isotope ratios. *Trends in Ecology and Evolution*, 13: 10–14.
- FLORKOWSKI T. & KUC T. 1979 — Carbon isotopes and sulfur content as indicators of atmospheric pollution from burning fossil fuels. *Environment International*, 2: 431–435.
- FUNG I., FIELD C.B., BERRY J.A., THOMPSON M.V., RANDERSON J.T., MALMSTRÖM C.M., VITOUSEK P.M., COLLATZ G.J., SELLERS P.J., RANDALL D.A., DENNING A.S., BADECK F. & JOHN J. 1997 — Carbon 13 exchanges between the atmosphere and biosphere. *Global Biogeochemical Cycles*, 11: 507–533.
- HAŁAS S. & KROUSE H.R. 1983 — Isotopic analysis of nanomole gas samples by means of dynamic flow mass spectrometry. *Rev. Sci. Instruments*, 54: 437–443.
- HASSELMANN K. 1997 — Climate — change research after Kyoto. *Nature*, 390: 225–226.
- HOEFS J. 1997 — Stable isotope geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- HUNGATE B.A., HOLLAND E.A., JACKSON R.B., CHAPIN III F.S., MOONEY H.A. & FIELD C.B. 1997 — The fate of carbon in grasslands under carbon dioxide enrichment. *Nature*, 388: 576–579.
- INOUE H. & SUGIMURA Y. 1984 — Diurnal change in ^{13}C of atmospheric CO_2 at Tsukuba, Japan. *Geochem. J.*, 18: 315–320.
- INOUE H. & SUGIMURA Y. 1985 — The carbon isotopic ratio of atmospheric carbon dioxide at Tsukuba, Japan. *J. Atmosph. Chem.*, 2: 331–344.
- JOOS F. 1996 — The atmospheric carbon dioxide perturbation. *Europhysics News*, 27: 213–218.
- KEELING C.D. 1958 — The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13: 322–334.
- KEELING C.D. 1961 — The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 24: 277–298.
- KEELING C.D., CARTER A.F. & MOOK W.G. 1984 — Seasonal, latitudinal, and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric CO_2 . 2. Results from oceanographic cruises in the tropical Pacific ocean. *J. Geoph. Res.*, 89: 4615–4628.
- KEELING C.D., WHORF T.P., WAHLEN M. & VAN DER PLICHT J. 1995 — Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980. *Nature*, 375: 666–670.
- KUC T. & ZIMNOCH M. 1994 — Evolution of isotopic composition and concentration of atmospheric CO_2 as result of anthropogenic influences. *Geograph. Pol.*, 62: 61–72.
- KUC T. & ZIMNOCH M. 1998 — Changes of the CO_2 sources and sinks in a polluted urban area (Southern Poland) over the last decade, derived from the carbon isotope composition. *Radiocarbon*, 40: 417–423.
- LAUENBERGER M., SIEGENTHALER U. & LANGWAY C.C. 1992 — Carbon isotope composition of atmospheric CO_2 during the last ice age from an Antarctic ice core. *Nature*, 357: 488–490.
- LEVIN I. 1987a — Atmospheric CO_2 in continental Europe — an alternative approach to clean air CO_2 data. *Tellus*, 39B: 21–28.
- LEVIN I., KROMER B., WAGENBACH D. & MÜNNICH K.O. 1987b — Carbon isotope measurements of atmospheric CO_2 at a coastal station in Antarctica. *Tellus*, 39B: 89–95.
- LEVIN I., GRAUL R. & TRIVETT N.B.A. 1995 — Long-term observations of atmospheric CO_2 and carbon isotopes at continental sites in Germany. *Tellus*, 47B: 23–34.
- MARTINELLI L.A., DEVOL A.H., VICTORIA R.L. & RICHEY J.E. 1991 — Stable carbon isotope variation in C_3 and C_4 plants along the Amazon River. *Nature*, 353: 57–59.
- Van der MERWE N.J. & MEDINA E. 1989 — Photosynthesis and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in Amazonian rain forests. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 1091–1094.
- MOOK W.G., KOOPMANS M., CARTER A.F. & KEELING C.D. 1983 — Seasonal, latitudinal, and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric CO_2 . 1. Results from land stations. *J. Geophys. Res.*, 88: 10915–10933.
- O'LEARY M.H. 1988 — Carbon isotopes in photosynthesis. *Bioscience*, 38: 328–336.
- PARK R. & EPSTEIN S. 1960 — Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 21: 110–126.
- PENG C.H., GUIOT J. & VAN CAMPO E. 1998 — Past and future carbon balance of European ecosystems from pollen data and climatic models simulations. *Global and Planetary Change*, 18: 189–200.
- QUAY P.D., TILBROOK B. & WONG C.S. 1992 — Oceanic uptake of fossil fuel carbon dioxide: carbon-13 evidence. *Science*, 256: 74–79.
- RAKOWSKI A. 1999 — Antropogeniczne zmiany składu izotopowego węgla w środowisku Górnego Śląska zapisane w rocznych przyrostach drzew i atmosferycznym CO_2 . Praca doktorska. Politechnika Śląska, Gliwice.
- SIEGENTHALER U. & SARMIENTO J.L. 1993 — Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, 365: 119–125.
- SUNDQUIST E.T. 1993 — The global carbon dioxide budget. *Science*, 259: 934–941.
- SZARAN J. 1998 — Seasonal variations of $\delta^{13}\text{C}$ values and CO_2 concentration in the air during vegetation growth. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 34: 341–348.
- TRENBERTH K.E. 1981 — Seasonal variations in global sea level pressure and the total mass of the atmosphere. *J. Geoph. Res.*, 86: 5238–5246.
- VOGEL J.C. 1980 — Fractionation of the Carbon Isotopes During Photosynthesis. Springer Verlag, New York.
- WIGLEY T.M.L. 1997 — Implications of recent CO_2 emission-limitation proposals for stabilization of atmospheric concentrations. *Nature*, 390: 267–270.
- World Climate Research Program 1983 — Report of the WMO (CAS) meeting of experts on the CO_2 concentrations from pre-industrial time to IGY (WCP-53), Rep. 10, World Meteorol. Organ., Geneva.
- ZIMNOCH M., NĘCKI J. & FLORKOWSKI T. 1995 — Diurnal changes in the isotope composition of atmospheric CO_2 in Kraków. *Geograph. Pol.*, 65: 35–41.