



PL0201688

# POMIARY SKŁADU IZOTOPOWEGO STRUMIENIA GLEBOWEGO DWUTLENKU WĘGLA DO ATMOSFERY

Zbigniew Gorczyca, Kazimierz Różański, Tadeusz Kuc

*Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*

*Abstract*

## MEASUREMENTS OF FLUX AND ISOTOPIC COMPOSITION OF SOIL CARBON DIOXIDE

The flux and isotopic composition of soil CO<sub>2</sub> has been regularly measured at three sites located in the southern Poland, during the time period: January 1998 – October 2000. They represent typical ecosystems appearing in central Europe: (i) mixed forest; (ii) cultivated agricultural field, and (iii) grassland. To monitor the flux and isotopic composition of soil CO<sub>2</sub>, a method based on the inverted cup principle was adopted. The flux of soil CO<sub>2</sub> reveals distinct seasonal fluctuations, with maximum values up to ca. 25 mmol/m<sup>2</sup>/h during summer months and around ten times lower values during winter time. Also significant differences among the monitored sites were detected, the flux density of this gas being highest for the mixed forest site and ca. two times lower for the cultivated grassland. Carbon-13 content of the soil CO<sub>2</sub> reveals little seasonal variability, with δ<sup>13</sup>C values essentially reflecting the isotopic composition of the soil organic matter and the vegetation type. The carbon-14 content of soil CO<sub>2</sub> flux also reveals slight seasonality, with lower δ<sup>14</sup>C values recorded during winter time. Significantly lower δ<sup>14</sup>C values were recorded at depth.

## 1. WSTĘP

Rosnące zainteresowanie globalnym ociepleniem i jego wpływem na środowisko naturalne wymaga lepszego zrozumienia wywołujących je procesów. Dużą wagę przykładają się do zrozumienia procesów zachodzących w glebie, która emituje do atmosfery znaczące ilości wody, ciepła i gazów cieplarnianych. Narzędziem pomocnym w badaniach obiegu węgla są izotopy węgla (<sup>13</sup>C, <sup>14</sup>C). Dostarczają one dodatkowych danych do używanych obecnie modeli cyklu węglowego i pozwalają lepiej scharakteryzować źródła emisji i pochłaniania węgla zarówno w skali regionalnej, jak i globalnej [1, 2]. Dodatkowych informacji o strumieniach CO<sub>2</sub> przepływających między biosferą (gleba i szata roślinna) i atmosferą dostarcza skład izotopowy tlenu (<sup>18</sup>O) w molekułach tego gazu [3-5]. Badania zmienności stężenia i składu izotopowego atmosferycznego CO<sub>2</sub> są dobrze rozwinięte, natomiast dane dotyczące strumienia glebowego CO<sub>2</sub>, stanowiącego istotny element cyklu węglowego na kontynentach, są ciągle

fragmentaryczne. W Europie badania tego typu, koncentrujące się głównie na analizie zawartości izotopów  $^{13}\text{C}$  i  $^{14}\text{C}$  w glebowym  $\text{CO}_2$  przeprowadzono w latach osiemdziesiątych w Niemczech [6, 7]. Skład izotopowy glebowego  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) był monitorowany w ciągu jednego roku w Szwajcarii przez Hersterbergera i Siegenthalera [8]. Do tej pory nie dokonano jednak kompleksowej charakterystyki sezonowej zmienności strumienia  $\text{CO}_2$  emitowanego z gleby do atmosfery, ani jego pełnego składu izotopowego ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ). W niniejszej pracy zaprezentowano wstępne rezultaty trzyletnich badań (styczeń 1998 roku – październik 2000 roku) przeprowadzonych w południowej Polsce.

W trakcie badań monitorowano strumień i skład izotopowy glebowego  $\text{CO}_2$  na trzech stanowiskach pomiarowych, odpowiadających najczęściej występującym w Europie centralnej ekosystemom: las mieszany, pole uprawne i łąka.

**Las mieszany:** stanowisko pomiarowe usytuowano w środku dużego kompleksu leśnego (Puszcza Niepołomska) w okolicy z dominującym drzewostanem dębowym, grabowym i sosnowym, ok. 40 km na wschód od Krakowa (20°23'E, 50°04'N). Las rośnie na ubogim w materię organiczną podłożu piaszczystym.

**Łąka:** stanowisko pomiarowe usytuowano w miejscowości Harkłowa leżącej ok. 150 km na południowy wschód od Krakowa (19°56'E, 50°03'N), w pagórkowatym obszarze należącym do Pogórza Karpackiego. Gleby występujące na tym terenie należą przeważnie do IV i V klasy zarówno w klasyfikacji gruntów ornych, jak i użytków zielonych. Łąka, na której umieszczono stanowisko nie była uprawiana (przeorywana) od przynajmniej 30 lat.

**Pole uprawne:** stanowisko usytuowano w tej samej miejscowości co stanowisko na łące. Zestaw do pobierania prób umieszczono na polu, na którym w trakcie prowadzenia badań uprawiano ziemniaki.

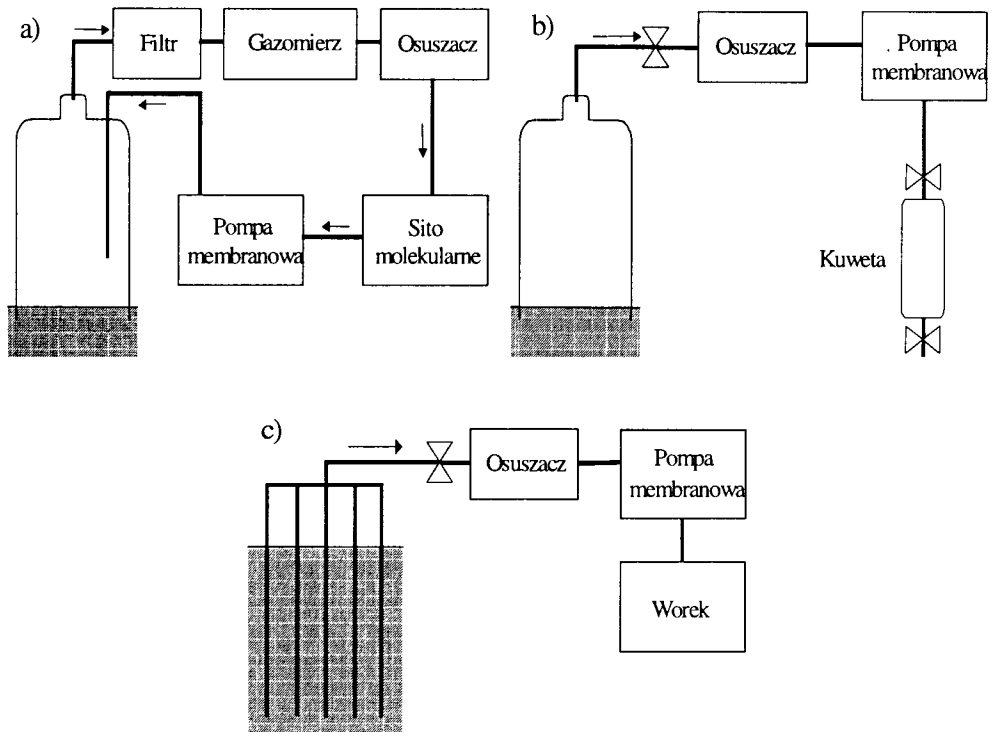
## 2. METODY

Do badania strumienia i składu izotopowego  $\text{CO}_2$  emitowanego z powierzchni gleby do atmosfery zastosowano dwie wersje metody komorowej. Pierwsza z nich pozwala na zbieranie w układzie zamkniętym skumulowanych miesięcznych prób glebowego  $\text{CO}_2$  dla określenia zawartości izotopów  $^{14}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$ . Druga, oparta na metodzie narostu koncentracji, po-

zwala wyznaczyć chwilowe wartości strumienia CO<sub>2</sub> i określić jego skład izotopowy ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ). Badano również profile głębokościowe glebowego CO<sub>2</sub> w celu wyznaczenia jego stężenia i składu izotopowego ( $\delta^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) na różnych głębokościach.

## 2.1. Metoda komorowa

Podstawowym elementem układu jest cylindryczna kupa o objętości ok. 40 dm<sup>3</sup> wykonana ze stali nierdzewnej, wyposażona w odpowiednie końcówki. Pod kopułą wbitą w wierzchnią warstwę gleby na głębokość ok. 10 cm gromadzą się emitowane z gleby gazy, głównie CO<sub>2</sub>. Powietrze znajdujące się pod kopułą jest praktycznie odcięte od bezpośredniego kontaktu z atmosferą. Układ ten pracował w dwóch różnych konfiguracjach, w zależności od rodzaju próbki jaka miała być pobrana.



Rys. 1. Schematy blokowe układów do badania strumienia i składu izotopowego CO<sub>2</sub> emitowanego z gleby do atmosfery: a) układ do zbierania średnich miesięcznych prób glebowego CO<sub>2</sub>, b) układ do wyznaczania strumienia i składu izotopowego CO<sub>2</sub> metodą narostu stężenia, c) układ do pomiaru profili głębokościowych stężenia i składu izotopowego CO<sub>2</sub> w glebie.

Średnie miesięczne próby glebowego CO<sub>2</sub> zbierane były w układzie przedstawionym na rys. 1a. Powietrze zasysane spod klosza przechodzi najpierw przez filtr zatrzymujący ewentualne zanieczyszczenia mechaniczne (źdźbła trawy, liście itp.), a następnie przez gazomierz rejestrujący objętość przepompowanego powietrza. Kolejnym elementem układu jest pojemnik z osuszaczem (żel krzemionkowy) wychwytyjący parę wodną, z którego gaz trafia do sita molekularnego (średnica porów 0,5 nm) adsorbującego CO<sub>2</sub>. Obieg powietrza w zamkniętej pętli wymusza pompka membranowa (przepływ ok. 1,1 dm<sup>3</sup>/min) umieszczona na końcu toru próbkującego i pompująca pozbawione już CO<sub>2</sub> powietrze z powrotem pod kopułę. Ze względu na możliwość wyczerpania akumulatora pompa nie pracuje przez cały okres próbkowania (ok. 1 miesiąc). Skonstruowano układ sterownika czasowego włączającego pompkę w programowanych przedziałach czasowych. Czasy załączenia i wyłączenia zmieniano w ciągu roku, tak aby zapewnić średni dobowy przepływ na poziomie pozwalającym zebrać w ciągu miesiąca przynajmniej 5 dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (objętość pozwalająca na pomiar w spektrometrze ciekłoscyntylacyjnym według standardowej procedury).

Zebrany w sicie molekularnym CO<sub>2</sub> odyskiwano w laboratorium na drodze ekstrakcji termicznej. Zawartość <sup>13</sup>C mierzono za pomocą spektrometru mas, a aktywność <sup>14</sup>C za pomocą liczników ciekłoscyntylacyjnych, po uprzednim przetworzeniu próbki do postaci benzenu na drodze syntezy.

W celu określenia strumienia glebowego CO<sub>2</sub> i jego składu izotopowego ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) z wnętrza kopuły pobierano w określonych odstępach czasowych próbki powietrza, poczynając od momentu ustawienia kopuły na powierzchni gleby. Powietrze zbierano za pomocą pompki membranowej (rys. 1b) do kuwet szklanych o objętości ok. 530 cm<sup>3</sup>. Czynnikiem osuszającym był tym razem nadchloran magnezu. W laboratorium wydzielano CO<sub>2</sub> z pobranych prób powietrza na drodze ekstrakcji kriogenicznej. Stężenie CO<sub>2</sub> obliczano poprzez pomiar wolumetryczny (odczyt ciśnienia CO<sub>2</sub> w skalibrowanej objętości układu dozującego spektrometru mas, w trakcie pomiaru składu izotopowego).

## 2.2. Profile głębokościowe

Wielkość strumienia i skład izotopowy glebowego CO<sub>2</sub> można również wyznaczyć pobierając próbki powietrza z różnych głębokości. Rysunek 1c pokazuje układ, który pozwala na wykonanie takiego eksperymentu.

Zestaw próbkujący służy do pobierania prób powietrza o objętości rzędu ok. 10 dm<sup>3</sup>, z których można uzyskać ilość CO<sub>2</sub> wystarczająca do pomiaru aktywności <sup>14</sup>C za pomocą miniaturowych liczników proporcjonalnych (ok. 50 cm<sup>3</sup>) [9]. Aby ubytek tak znacznej objętości powietrza nie spowodował zaburzenia równowagi na danej głębokości, próbka nie powinna być pobierana z jednego punktu. Układ składa się więc z 5 stałych rurek o średnicy wewnętrznej 8 mm (rys. 1c), wbitych na stałe w odległości ok. 50 cm od siebie. Powietrze pompowane jest do worka tedlarowego (polifluorek winylu, Cole-Parmer Int.) lub do szklanej kuwety o objętości 530 cm<sup>3</sup> (tylko w przypadku analizy izotopów stabilnych) przez osuszacz (nadchloran magnezu). Pobierano próbki z 3 różnych głębokości: 40, 80 i 120 cm. Dwutlenek węgla odzyskiwano z pobranych próbek na drodze ekstrakcji kriogenicznej w laboratorium [10]. Skład izotopowy mierzony jest za pomocą spektrometru mas, a aktywność <sup>14</sup>C, po uprzednim dodatkowym oczyszczeniu, w miniaturowych licznikach proporcjonalnych. Stężenie CO<sub>2</sub> wyliczane jest na podstawie pomiarów wolumetrycznych próbki dwutlenku węgla (zmierzonej na linii do napełniania liczników) oraz objętości powietrza, z której tę próbkę otrzymano, zmierzoną za pomocą precyzyjnego gazomierza w trakcie ekstrakcji.

### 2.3. Strumień glebowego CO<sub>2</sub>

Strumień glebowego CO<sub>2</sub> do atmosfery został określony w oparciu o mierzoną zmianę stężenia dwutlenku węgla pod zamkniętą kopułą w funkcji czasu (rys. 1b). Gęstość strumienia glebowego CO<sub>2</sub> do atmosfery wyliczana jest według wzoru:

$$j_x = \frac{V \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{t=0}}{S} \quad (1)$$

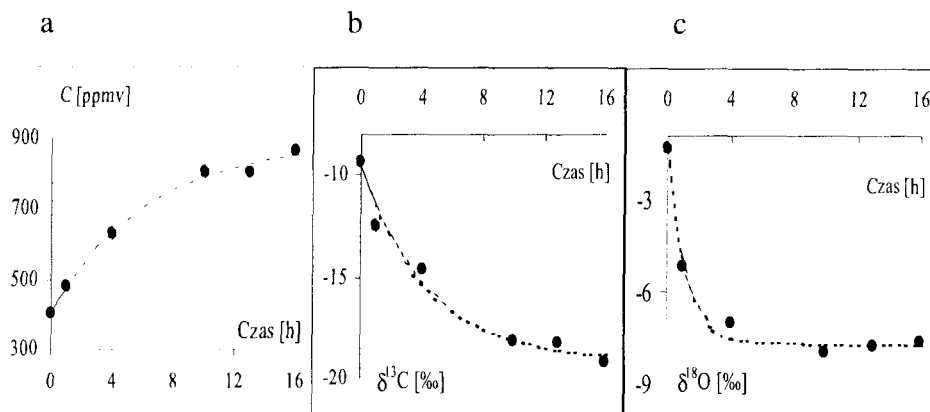
gdzie:  $V$  – objętość odwróconej kopuły [m<sup>3</sup>];  $S$  – powierzchnia gleby przykryta przez kopułę [m<sup>2</sup>];  $\partial C/\partial t$  – różniczkowy przyrost stężenia CO<sub>2</sub> pod kopułą dla  $t=0$ , obliczony z danych eksperymentalnych (stężenie CO<sub>2</sub> w próbkach powietrza pobranych spod kopuły w określonych odstępach czasowych). Chwilową zmianę stężenia CO<sub>2</sub> wewnątrz kopuły (rys. 1b) można opisać następującym wzorem:

$$C(t) = \frac{A}{B} \cdot (1 - e^{-B \cdot t}) + C_0 \quad (2)$$

gdzie  $A$  [ $\text{ppmv}\cdot\text{s}^{-1}$ ] i  $B$  [ $\text{s}^{-1}$ ] są parametrami dopasowania, a  $C_0$  oznacza stężenie  $\text{CO}_2$  w atmosferze. Parametr  $A$  jest równy poszukiwanemu różniczkowemu przyrostowi stężenia  $\partial C/\partial t$  dla  $t=0$ .

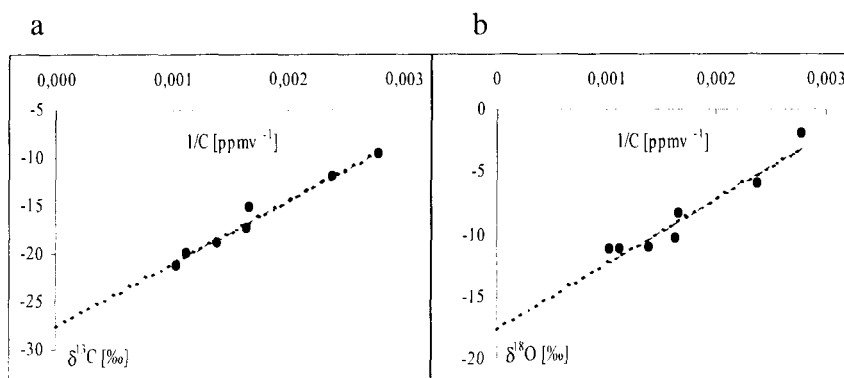
## 2.4. Skład izotopowy strumienia glebowego $\text{CO}_2$ ( $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ )

Opisaną powyżej metodą posłużono się również do określenia składu izotopowego strumienia glebowego  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ). Po ustawieniu kopuły



Rys. 2. Zmiana stężenia  $\text{CO}_2$  (a) i jego składu izotopowego ( $\delta^{13}\text{C}$  – b,  $\delta^{18}\text{O}$  – c) wewnątrz kopuły w funkcji czasu upływającego od momentu ustawienia kopuły na powierzchni gleby. Dane pochodzą z próbkowania wykonanego na polu uprawnym 12 lutego 1999 roku.

na danym stanowisku, wartości  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  dwutlenku węgla zmieniają się stopniowo w wyniku mieszania atmosferycznego  $\text{CO}_2$  obecnego na początku

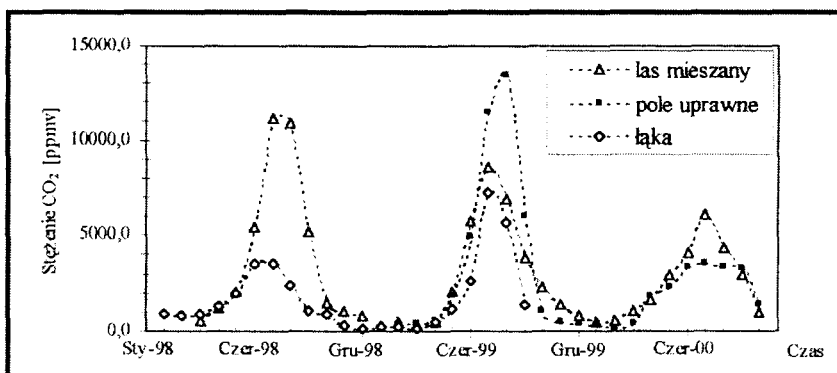


Rys. 3. Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  (a) i  $\delta^{18}\text{O}$  (b) glebowego  $\text{CO}_2$  pod kopułą w funkcji odwrotności stężenia  $\text{CO}_2$  (pomiarzy wykonano na stanowisku usytuowanym w lesie mieszanym 28 stycznia 1999 roku). Ekstrapolacja prostej dopasowanej metodą najmniejszych kwadratów do zera daje skład izotopowy strumienia glebowego  $\text{CO}_2$ :  $\delta^{13}\text{C} = -27,6 \pm 0,87\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -17,6 \pm 1,21\text{‰}$ .

pod kopułą z CO<sub>2</sub> dyfundującym z gleby (rys. 2b,c). W przybliżeniu proces ten można uważać za mieszanie dwuskładnikowe. Można wykazać, że wykres zależności  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ) od odwrotności stężenia CO<sub>2</sub> pod odwróconą kopułą powinien być linią prostą (rys. 3a,b). Ekstrapolacja dopasowanej prostej dla wartości 1/C równej zero daje wartości  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ) w strumieniu glebowego CO<sub>2</sub>.

### 3. WYNIKI I Dyskusja

Od stycznia 1998 roku do października 2000 roku wykonano na trzech wybranych stanowiskach analizy następujących wielkości: (i) średnich miesięcznych stężeń równowagowych CO<sub>2</sub> w glebie połączone z wyznaczaniem chwilowych wartości strumienia glebowego CO<sub>2</sub> na tych stanowiskach metodą narostu stężenia, (ii) zawartości <sup>13</sup>C i <sup>18</sup>O w strumieniu glebowego CO<sub>2</sub>, (iii) zawartości <sup>14</sup>C i <sup>13</sup>C w uśrednionych próbach miesięcznych glebowego CO<sub>2</sub> zebranego na sicie molekularnym oraz (iv) zawartości <sup>14</sup>C i <sup>13</sup>C w CO<sub>2</sub> pobranym z różnych głębokości, w warunkach letnich i zimowych.



Rys. 4. Sezonowe zmiany równowagowego stężenia glebowego CO<sub>2</sub> zmierzone na trzech stanowiskach w południowej Polsce (las mieszały, pole uprawne i łąka).

Rysunek 4 pokazuje zmiany średnich miesięcznych stężeń równowagowych CO<sub>2</sub> pod kopułą w funkcji czasu na trzech badanych stanowiskach. Średnią wartość stężenia CO<sub>2</sub> w danym miesiącu obliczano jako iloraz objętości CO<sub>2</sub> zaadsorbowanego na sicie molekularnym i objętości

powietrza przepompowanego przez sito w danym miesiącu. Zmierzone w ten sposób stężenie CO<sub>2</sub> reprezentuje wartości zbliżone do wartości równowagowego stężenia dwutlenku węgla w powierzchniowej warstwie gleby. Z rysunku widać, że równowagowe stężenie CO<sub>2</sub> w glebie zależy od typu badanego ekosystemu i od pory roku. Najwyższe wartości stężenia, dochodzące do 1,4%, zaobserwowano w lecie 1999 roku na polu z uprawą ziemniaków, podczas gdy w tym samym okresie stężenie na łące sięgało zaledwie 0,8%. Widoczne zmiany stężenia w kolejnych latach, w obrębie danego stanowiska, spowodowane są różnymi średnimi temperaturami powietrza i poziomem wilgotności gleby w szczycie sezonu wegetacyjnego.

Chwilowe wartości powiązanego ze stężeniem równowagowym strumienia glebowego CO<sub>2</sub> oszacowano na podstawie wykonywanych raz w miesiącu na wybranych stanowiskach pomiarów, z wykorzystaniem metody narostu stężenia. W przypadku strumienia widoczne są znaczące fluktuacje sezonowe, z maksimum sięgającym ok. 25 mmol/m<sup>2</sup>/h w lecie i ok. 10 razy niższymi wartościami w zimie (tabela). Zaobserwowano również wyraźne różnice pomiędzy poszczególnymi stanowiskami. Najwyższą wartość gęstości strumienia CO<sub>2</sub> zaobserwowano na stanowisku umieszczonym w lesie mieszanym, natomiast prawie 2 razy niższą na łące. Zmierzone wartości gęstości strumienia CO<sub>2</sub> z gleby do atmosfery są porównywalne z wartościami uzyskanymi w podobny sposób w Niemczech [7] i Szwajcarii [8].

Sezonowe zmiany izotopowych charakterystyk strumienia glebowego CO<sub>2</sub> na trzech wybranych stanowiskach podano w tabeli. Zawartość <sup>13</sup>C w glebowym CO<sub>2</sub> wykazuje niewielką zmienność sezonową, przy czym wartości δ<sup>13</sup>C odzwierciedlają skład izotopowy glebowej materii organicznej. Warto zauważyć, że wartości δ<sup>13</sup>C w strumieniu CO<sub>2</sub> opuszczającym glebę różnią się od wartości δ<sup>13</sup>C charakterystycznych dla CO<sub>2</sub> uzyskanego z prób powietrza glebowego pobranych bezpośrednio z gleby. Różnica ta, sięgająca kilku promili (CO<sub>2</sub> w glebie jest wzbogacony w <sup>13</sup>C w stosunku do mierzonego składu izotopowego strumienia), jest efektem frakcjonowania kinetycznego związanego z dyfuzją CO<sub>2</sub> z gleby [np. 6].

Skład izotopowy <sup>18</sup>O w strumieniu glebowego CO<sub>2</sub> wykazuje wyraźną sezonowość, przyjmując mniej ujemne wartości δ<sup>18</sup>O w czasie miesięcy letnich. Jest to najprawdopodobniej związane z sezonowymi zmianami temperatury w przypowierzchniowej warstwie gleby, wpływającymi na współczynnik frakcjonowania między zawartą w glebie wodą i CO<sub>2</sub>. Efekt ten mogą również wywoływać sezonowe fluktuacje δ<sup>18</sup>O wilgoci glebowej w danym regionie, spowodowane tak przez sezonowość sygnału <sup>18</sup>O w opadach, jak i przez zwiększone parowanie wody z gleby w lecie.



Tabela. Średnie charakterystyki strumienia glebowego CO<sub>2</sub> emitowanego do atmosfery w lecie i w zimie, zmierzone na trzech wybranych stanowiskach w południowej Polsce w okresie od stycznia 1998 roku do października 2000 roku.

Charakterystyka strumienia glebowego CO <sub>2</sub> do atmosfery	Badane stanowisko					
	Las mieszany		Pole uprawne		Łąka	
	Lato	Zima	Lato	Zima	Lato	Zima
Gęstość strumienia [mmol/m <sup>2</sup> h]*	22,0	2,8	15,2	1,4	11,8	1,5
Zawartość <sup>13</sup> C (δ <sup>13</sup> C <sub>V-PDB</sub> ) [‰]*	-28,6	-28,0	-28,6	-27,0	-28,8	-
Zawartość <sup>14</sup> C (δ <sup>14</sup> C) [‰]**	163	144	148	97	158	144
Glebowy CO <sub>2</sub> na głębokości 40 cm						
Stężenie CO <sub>2</sub> [ppmv]	5610	1430	37420	8860	17055	5110
Zawartość <sup>13</sup> C (δ <sup>13</sup> C <sub>V-PDB</sub> ) [‰]	-21,7	-19,5	-26,1	-25,6	-25,3	
Zawartość <sup>18</sup> O (δ <sup>18</sup> O <sub>V-PDB</sub> ) [‰]	-6,1	-7,5	-10,3	-5,2	-8,0	-8,1
Zawartość <sup>14</sup> C (δ <sup>14</sup> C) [‰]**	128	110	-13	-40	38	-108

\* uzyskane metodą narostu stężenia.

\*\* zawartość radiowęglu podawana w jednostkach δ<sup>14</sup>C (względna różnica między aktywnością próbki a aktywnością standardu węgla współczesnego – 100%, bez korekty na δ<sup>13</sup>C).

Również zawartość <sup>14</sup>C w strumieniu glebowego CO<sub>2</sub> wykazuje niewielką sezonowość, co objawia się generalnie niższymi wartościami δ<sup>14</sup>C uzyskanymi w czasie zimy, wynikającymi ze zwiększonego udziału w całkowitym strumieniu CO<sub>2</sub> składowej pochodzącej z rozkładu materii organicznej o mniejszej zawartości <sup>14</sup>C, zalegającej w głębszych warstwach gleby.

#### 4. WNIOSKI

Strumień glebowego CO<sub>2</sub> w południowej Polsce wykazuje wyraźną zmienność sezonową, osiągając maksimum w lecie (ok. 30 mmol/m<sup>2</sup>/h) i ok. 10 razy mniejsze wartości w zimie. Innym istotnym czynnikiem jest typ pokrycia roślinnego gleby. Pomiedzy badanymi stanowiskami, reprezentującymi ekosystemy powszechnie występujące w południowej Polsce (las mieszany, pole uprawne, łąka) zaobserwowano blisko dwukrotne różnice gęstości strumienia glebowego CO<sub>2</sub>.

Zawartość  $^{13}\text{C}$  w strumieniu glebowego  $\text{CO}_2$  wykazuje niewielką zmienność sezonową, przyjmując wartości  $\delta^{13}\text{C}$  odzwierciedlające skład glebowej materii organicznej. Również pozostałe charakterystyki izotopowe strumienia glebowego  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) zmieniają się wraz z porą roku: w zimie obserwuje się niższe wartości  $\delta^{14}\text{C}$  i bardziej ujemne wartości  $\delta^{18}\text{O}$ .

## LITERATURA

- [1]. Battle M. i in.: Global carbon sinks and their variability inferred from atmospheric  $\text{O}_2$  and  $\delta^{13}\text{C}$ . *Science*, 287, 2467-2470 (2000).
- [2]. Kuc T., Zimnoch M.: Changes of the  $\text{CO}_2$  sources and sinks in a polluted urban area (southern Poland) over the last decade, derived from the carbon isotope composition. *Radiocarbon*, 40, 417-423 (1998).
- [3]. Farquhar G.D. i in.: Vegetation effects on the isotope composition of oxygen in atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Nature*, 363, 439-443 (1993).
- [4]. Ciais P. i in.: A three-dimensional synthesis study of  $\delta^{18}\text{O}$  in atmospheric  $\text{CO}_2$ . 1. Surface fluxes. *Journal of Geophys. Res.*, 102D, 5857-5872 (1997).
- [5]. Ciais P. i in.: A three-dimensional synthesis study of  $\delta^{18}\text{O}$  in atmospheric  $\text{CO}_2$ . 2. Simulations with the TM2 transport model. *J. Geophys. Res.*, 102D, 5873-5883 (1997).
- [6]. Dörr H., Münnich K.O.: Carbon-14 and carbon-13 in soil  $\text{CO}_2$ . *Radiocarbon*, 22, 909-918 (1980).
- [7]. Dörr H., Münnich K.O.: Annual variation in soil respiration in selected areas of the temperate zone. *Tellus*, 39B, 114-121 (1987).
- [8]. Hersterberger R., Siegenthaler U.: Production and stable isotopic composition of  $\text{CO}_2$  in a soil near Bern, Switzerland. *Tellus*, 43B, 197-205 (1991).
- [9]. Gorczyca Z., Jelen K., Kuc T.: Gas counting system for  $^{14}\text{C}$  dating of small samples in the Kraków laboratory. *Radiocarbon*, 40, 129-135 (1998).
- [10]. Mirosław J., Florkowski T., Necki J.M., Zimnoch M., Korus A., Neubert R., Schmidt M.: Isotopic composition of  $\text{CO}_2$  in the heavily polluted urban atmosphere and in the mountain area (southern Poland). *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*, IAEA, Vienna 1997, s. 37-48.