

## ИЗМЕНЕНИЕ ГЛОБАЛЬНОГО КРУГОВОРОТА УГЛЕРОДА: РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ИЗМЕРЕНИЙ ОТНОШЕНИЙ $O_2/N_2$ В АТМОСФЕРЕ И ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ $CO_2$ У ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ОКЕАН–АТМОСФЕРА

© 2002 г. В. Г. Горшков, А. М. Макарьева

*Петербургский институт ядерной физики  
188300 Ленинградская обл., Гатчина, Орлова роща  
e-mail: elba@infopw.spb.su.*

Поступила в редакцию после доработки 31.08.2000 г.

Глобальный бюджет углерода включает неорганические и органические составляющие. Скорости сжигания ископаемого топлива и накопления неорганического углерода в атмосфере и океане – известны. Органические составляющие включают изменение содержания органического вещества в океане и на суше. По данным изменения концентрации  $CO_2$  и отношения концентраций  $O_2/N_2$  в атмосфере и известным стехиометрическим соотношениям связывания кислорода при разложении органических веществ найдены величины изменения масс органических веществ на суше и в океане. Полученные значения органических составляющих бюджета углерода согласуются с их независимыми оценками по данным антропогенного использования земель на суше и по данным отношения концентраций  $^{14}C/^{12}C$  в растворенном органическом углероде океана. Учтен рост со временем скорости изменения концентрации растворенного неорганического углерода в океане, полученной методом измерения  $^{13}C/^{12}C$ . Построены профили изменения парциального давления  $CO_2$  и  $\delta^{13}C$  при переходе через поверхность раздела атмосфера–океан, соответствующие полученным значениям суммарного поглощения углерода океаном в неорганической и органической формах.

Исследование бюджета атмосферного  $CO_2$  является одной из важнейших проблем глобальных изменений. Скорость накопления углерода в атмосфере измеряется во многих областях земной поверхности начиная с 1958 г. [1–4]. Главным источником повышения атмосферной концентрации двуокиси углерода является сжигание ископаемого топлива. Изменение скорости выбросов углерода из этого источника хорошо известно с начала индустриальной эры [1]. Основным поглотителем избытка атмосферного углерода традиционно считается океанический резервуар растворенного неорганического углерода [2]. Согласно данным ледовых кернов [3, 4], физико-химическая система атмосфера–океан находилась в равновесии в течение последних нескольких тысяч лет. Антропогенное возмущение атмосферной двуокиси углерода многократно превосходит все случайные флуктуации равновесного доиндустриального состояния [3, 4]. В силу стремления системы атмосфера–океан к равновесному состоянию скорость поглощения атмосферного углерода неорганической системой океана должна возрастать пропорционально отклонению атмосферной концентрации  $CO_2$  от доиндустриального равновесного состояния [5]. Скорость накопления неорганического углерода в океане определена по данным изменения отношения  $^{13}C/^{12}C$  за период с 1970 по 1990 г.

[2] и соответствует средней скорости, относящейся к 1980 г. К настоящему времени прирост атмосферной концентрации  $CO_2$  увеличился с 1980 г. примерно на 30%. На такую же величину должна была возрасти и скорость поглощения углерода неорганической системой океана.

Детали органической составляющей бюджета углерода как на суше, так и в океане до сих пор остаются нерешенной проблемой [5–11]. Существенной помощью в решении этой задачи являются новые данные по измерению отношения  $O_2/N_2$  в атмосфере [6]. Условие замкнутости глобальных бюджетов углерода и кислорода определяют два уравнения на две остающиеся неизвестными составляющие этих бюджетов – изменение содержания органического вещества на суше и в океане, раздел 2. Принимая во внимание различия в существующих оценках поглощения углерода океаном в неорганическом виде [6–8], можно записать решение уравнений для бюджетов углерода и кислорода в виде двух отдельных зависимостей скоростей изменения содержания органического вещества на суше и в океане от скорости поглощения углерода океаном в неорганическом виде.

Во всех случаях, по-видимому, невозможно удовлетворительно согласовать различные данные, не принимая во внимание компенсирующие

реакцию слабо возмущенной человеком биоты океана на возрастание концентрации атмосферной двуокиси углерода. Эта реакция происходит в соответствии с отрицательными обратными связями и направлена на уменьшение прироста концентрации атмосферной двуокиси углерода путем ее превращения в растворенный органический углерод. В то же время сильно возмущенная человеком биота суши могла утратить свою компенсирующую способность и начать функционировать в соответствии с положительными обратными связями, усиливая возмущение атмосферы, наряду со сжиганием ископаемого топлива.

Независимый метод нахождения полного потока поглощения атмосферного углерода океаном заключается в определении потока углерода через поверхность раздела океан-атмосфера. Этот метод не требует знания внутренней структуры океана и информации о наличии и изменении масс растворенного неорганического (РНУ) и растворенного органического углерода (РОУ). Однако для определения потока поглощения углерода океаном этим методом требуется точное знание изменений парциального давления  $\text{CO}_2$  на микроскопических масштабах вблизи поверхности раздела. Современные методы измерения основаны на использовании данных о разностях парциального давления  $\text{CO}_2$  на макроскопических масштабах – в атмосфере и перемешиваемом слое океана. При этом теряется информация о возможных экстремумах концентрации  $\text{CO}_2$  на микроскопических масштабах и поглощении  $\text{CO}_2$  организмами фитопланктона вблизи поверхности раздела.

Различные методы определения поглощения углерода океаном до сих пор приводили к существенным расхождениям в определении полного потока поглощения атмосферного углерода [12–15]. В настоящей работе найдены усредненные по времени и поверхности Мирового океана профили изменения  $^{12}\text{C}/^{12}\text{C}$  и отношения  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  на микроскопических расстояниях от поверхности раздела и показано, что с учетом этого изменения все три описанные метода определения полного потока поглощения атмосферного углерода океаном (метод использования данных изменения концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2/\text{N}_2$  в атмосфере, раздел 2, метод использования данных изменения соотношения  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в РНУ [2, 7] и  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  в РОУ [5] и метод измерения потока  $\text{CO}_2$  через поверхность раздела океан-атмосфера, раздел 3) приводят к одинаковому полному потоку поглощения углерода океаном.

### ГЛОБАЛЬНЫЙ БЮДЖЕТ УГЛЕРОДА ПО ДАННЫМ ИЗМЕНЕНИЯ $\text{CO}_2$ И $\text{O}_2/\text{N}_2$ В АТМОСФЕРЕ

Глобальные изменения углеродных масс биосферы связаны либо с окислением органического

вещества при сжигании ископаемого топлива и обезлесения, либо с синтезом добавочных масс органического вещества биотой суши или океана. Эти процессы сопровождаются противоположными изменениями массы атмосферного кислорода. Молекулярное стехиометрическое отношение  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  при синтезе или разложении органического вещества должно быть одинаковым при стационарной окружающей среде. Обратное отношение  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  называется дыхательным отношением и хорошо известно для большинства биохимических процессов в биосфере.

При разложении или синтезе органических веществ на суше или в океане основное изменение содержания кислорода происходит в атмосфере, ибо растворимость кислорода в океане мала и океан содержит на два порядка меньше кислорода, чем атмосфера. Запас кислорода в атмосфере в тысячу раз больше, чем запас углерода. Поэтому при увеличении концентрации  $\text{CO}_2$  на 30%, концентрация кислорода уменьшается в четвертом знаке на величины порядка 0.05%. Новая техника измерения отношения  $\text{O}_2/\text{N}_2$  в атмосфере [6] позволяет измерять происходящие изменения концентрации кислорода с достаточной точностью.

Уравнения замыкания глобальных бюджетов углерода и кислорода (законы сохранения вещества) могут быть записаны в виде:

$$f_c + a_c + b_c + s_c = 0, \quad s_c = s_c^+ + s_c^- \quad (1)$$

$$f_o + a_o + b_o + s_o = 0, \quad s_o = s_o^+ + s_o^- \quad (2)$$

где нижние индексы С и О обозначают углерод и кислород, а символы составляющих бюджета соответствуют глобальным скоростям изменения количества вещества в  $f$  – ископаемом топливе за счет его сжигания,  $a$  – атмосфере,  $b$  – биоте суши,  $s$  – океане ( $s^+$  – органического,  $s^-$  – неорганического вещества). Все источники входят в уравнения (1) и (2) со знаком “–”, все стоки со знаком “+”. Сжигание ископаемого топлива и разложение органического вещества (источники атмосферного углерода) сопровождается связыванием кислорода (стоком атмосферного кислорода). Поэтому все члены в уравнении (2) имеют противоположные знаки по отношению к соответствующим членам в уравнении (1).

В уравнении (2) член  $a_o$  может быть вычислен по данным изменения отношения  $\text{O}_2/\text{N}_2$  в атмосфере [6]. Остальные члены вычисляются по заданным безразмерным стехиометрическим соотношениям  $\alpha = \text{O}_2/\text{CO}_2$ . При сжигании ископаемого топлива отношение  $\alpha = \alpha_f = 1.38$  [6]. Синтез органических веществ океанской биотой происходит в отношении Редфилда  $\alpha = \alpha_s^+ = 1.30$  [16, 17]. На суше синтез долгоживущих органических веществ (в основном древесины) происходит в отношении

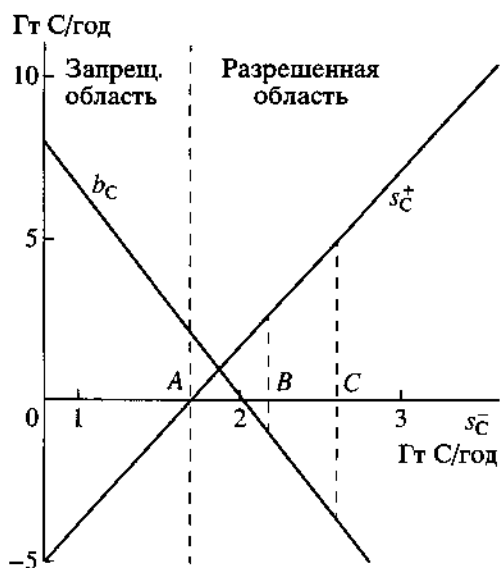


Рис. 1. Зависимость скоростей изменения масс органического углерода в океане ( $s_C^+$ ) и на суше ( $b_C$ ) от скорости изменения массы неорганического углерода в океане ( $s_C^-$ ), см. уравнения (5) и (6).

$\alpha = \alpha_b = 1.10$  [6]. В результате, уравнение (2) принимает вид:

$$-\alpha_f f_C \left(1 - \frac{a_O}{f_O}\right) - \alpha_b b_C - \alpha_s^+ s_C^+ = 0, \quad (3)$$

где учтено, что при поглощении углерода океаном в неорганическом виде изменение концентрации атмосферного кислорода не происходит:  $\alpha_s^- = 0$  [6]. Атмосферная составляющая в (3) записана в виде  $a_O(\alpha_f f_C/f_O)$ , переводящем единицы измерения скоростей изменения концентрации кислорода  $a_O$  и  $f_O$  в единицы измерения скоростей изменения концентрации углерода  $f_C$ .

Согласно данным [6], средние за 1991–1994 гг. скорости сжигания ископаемого топлива  $f_C$ , связанного с этим процессом поглощения кислорода  $f_O$ , накопления углерода  $a_C$  и сокращения содержания кислорода в атмосфере  $a_O$ , а также величины стехиометрических коэффициентов  $\alpha$  [6, 16, 17] определяются следующими значениями<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> В работе [6] имеется несоответствие между цифрами  $f_C$  и  $f_O$ , приводимыми на графике и в тексте. Мы использовали графические данные, потому что только они согласуются с условием замкнутости бюджета и приводимыми в [6] решениями уравнения (1) при  $s_C^+ = 0$  для поглощения океаном ( $s_C^- = 1.7$  Гт С/год) и биотой суши ( $b_C = 2$  Гт С/год). Использование графических данных было согласовано с М. Хейманном, одним из авторов работы [6].

$$f_C = (-5.9 \pm 0.3) \text{ Гт С/год},$$

$$f_O = (57 \pm 3) \text{ pet meg},$$

$$a_C = (2.2 \pm 0.2) \text{ Гт С/год},$$

$$a_O = (-42 \pm 6) \text{ pet meg}, \quad (4)$$

$$\alpha_f = 1.38 \pm 0.04 [6], \quad \alpha_b = 1.10 \pm 0.05 [6],$$

$$\alpha_s^+ = 1.30 \pm 0.03 [16, 17],$$

где размерность pet meg относится к изменению относительной разности концентраций атмосферного кислорода  $(O_2 - O_{2ref})/O_{2ref}$ , умноженной на  $10^6$ ;  $O_{2ref}$  — стандартная начальная концентрация кислорода в атмосфере [6]. Погрешности всех цифр в (4) представляют собой стандартные отклонения. Относительные погрешности величин  $f$  и  $a$  имеют порядок 10%. Относительные погрешности стехиометрических коэффициентов не превосходят 5%. Подставляя значения (4) в уравнения (1), (3) и решая эти уравнения относительно переменных  $s_C^+$  и  $b_C$ , получаем следующие соотношения:

$$s_C^+ = -9.4 \text{ Гт С/год} + 5.5 s_C^-, \quad (5)$$

$$b_C = 13 \text{ Гт С/год} - 6.5 s_C^-.$$

Относительные погрешности всех цифр в (5), как и в (4), имеют порядок 10%. Графическое решение (5) приведено на рис. 1.

Уравнение (3) задает прямую связь между скоростями изменения масс органического углерода на суше ( $b_C$ ) и в океане ( $s_C^+$ ), которую также можно получить, исключая величину  $s_C^-$  из уравнения (5):

$$b_C = 2.0 \text{ Гт С/год} - 1.2 s_C^+. \quad (6)$$

Отметим, что возможность разрешения уравнений (1), (3) относительно органических вкладов суши,  $b_C$ , и океана,  $s_C^+$ , связана с достоверным различием стехиометрических коэффициентов на суше,  $\alpha_b$ , и в океане,  $\alpha_s^+$ , см. (4). Если бы эти коэффициенты совпадали, то при любых заданных неорганических составляющих в уравнениях (1), (3) определитель этой системы уравнений относительно неизвестных  $b_C$  и  $s_C^+$  обращался бы в ноль. В этом случае оба уравнения, (1) и (3), определяли бы только сумму органических составляющих бюджета и должны были бы совпадать, т.е. данные по изменению концентрации кислорода не давали бы никакой дополнительной информации о составляющих углеродного бюджета. Это очевидно: если бы синтез и разложение органических веществ происходил одинаково на суше и в

океане, то изменения концентраций  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в атмосфере не несли бы в среднем никакой информации о том, существует ли эффективный перенос органического вещества с суши в океан или же этот поток синтеза и разложения органического вещества замыкается на различных участках суши.

Океанская биота слабо возмущена человеком. Принимая во внимание существование доиндустриального устойчивого равновесного состояния глобальной окружающей среды, можно утверждать, что океанская биота не может испускать углерод в атмосферу, реагируя на антропогенное возмущение в соответствии с положительными обратными связями. Поэтому область левее точки *A* на рис. 1, где  $s^+ < 0$ , является запрещенной, см. (6). Отсюда следует также, что биота суши не может поглощать углерод со скоростью, большей 2 Гт С/год. В частности, оценки скорости поглощения углерода сушей, равные 3.5 Гт С/год [10], противоречат законам сохранения вещества (1), (2).

При условии отсутствия изменений массы органического вещества в океане, точка *A* на рис. 1, мы получаем результат [6], см. рис. 2. Этот результат является неудовлетворительным по двум причинам. Во-первых, он соответствует поглощению углерода биотой суши со скоростью 2 Гт С/год, что противоречит оценке изменений углеродосодержания на используемых (освоенных) человеком землях, согласно которым биота суши на этих землях испускает углерод со скоростью 1.6 Гт С/год [4, 9]. Следовательно, должен существовать компенсирующий сток углерода на неосвоенных землях величиной 3.6 Гт С/год, для которого нет реальных кандидатов среди экосистем суши [9–11]. Во-вторых, средняя скорость поглощения углерода океаном, 1.7 Гт С/год, относящаяся к трехлетию 1991–1994 гг. оказывается меньше, чем величина 2.0 Гт С/год, полученная методом измерения отношений  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в более ранний период 1970–1990 гг. [2, 7]. При росте скорости поглощения океаном, пропорциональной приросту атмосферной концентрации  $\text{CO}_2$  относительно доиндустриальной равновесной концентрации, эта скорость должна была бы достигнуть величины 2.6 Гт С/год [5], таблица.

Если принять справедливой оценку скорости результирующего сокращения массы органического углерода на суше в 1.1 Гт С/год (сокращение массы в тропической зоне со скоростью 1.6 Гт С/год [4, 9] и ее прирост в зоне бореальных лесов со скоростью 0.5 Гт С/год [4, 9]), точка *B* на рис. 1, то для скоростей поглощения углерода океаном в органическом и неорганическом видах получаем  $s^+ = 2.6$  Гт С/год и  $s^- = 2.2$  Гт С/год, которые в пре-

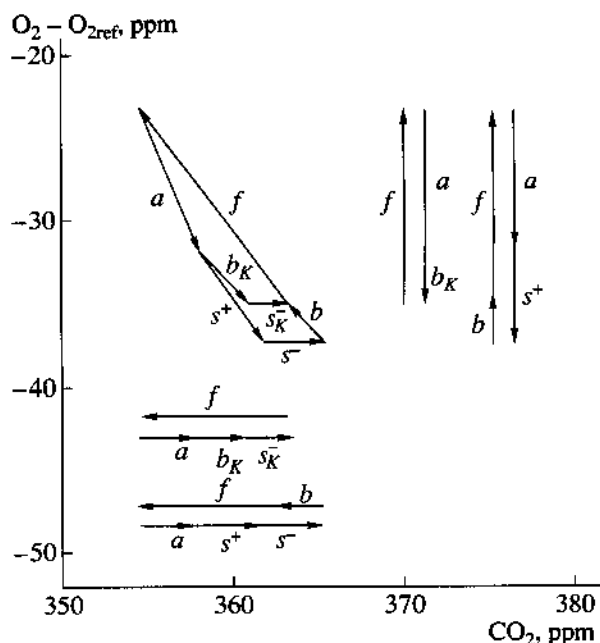


Рис. 2. Уменьшение концентрации  $\text{O}_2$  в зависимости от увеличения концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере.

$\text{O}_{2\text{ref}}$  – начальная фиксированная концентрация  $\text{O}_2$  в атмосфере. ppm – объемные части на миллион частей сухого воздуха.

Векторы и их проекции на ось ( $\text{CO}_2$ ) соединяют значения, соответствующие июлю 1991 г. и июлю 1994 г.; *a* – вектор наблюдений в атмосфере; остальные векторы вычислены по известным скоростям испускания (поглощения) углерода на основании соотношения 1 ppm = 2.1 Гт С и наклону  $R = \alpha^{-1} \equiv \text{CO}_2/\text{O}_2$  (“дыхательному отношению”): *f* – ископаемое топливо,  $R_f = 1/1.4$  [6]; *b* – биота суши,  $R_b = 1/1,1$  [6];  $s^-$  – неорганический углерод океана,  $R_s^- = 1/0$  [6];  $s^+$  – биота океана,  $R_s^+ = 1/1.3$  (соотношение Редфилда [16, 17]). Замыкание векторной диаграммы (сумма всех векторов равна нулю) соответствует балансу бюджетов углерода и кислорода. Векторы  $s_K^-$  и  $b_K$  вычислены в [6] при нулевой реакции биоты океана ( $s_K^+ = 0$ ). Векторы  $s^-$  и  $s^+$  вычислены при заданной в табл. 1 результирующей скорости поглощения углерода биотой суши. Балансы проекций на ось  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  приведены на нижних и правых боковых линейных диаграммах соответственно.

делах ошибок согласуются с независимыми оценками по данным  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  [5] и  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  [2] с учетом роста этих скоростей со временем [5], см. рис. 2 и таблица.

Основной вклад в погрешность величины скорости поглощения углерода биотой океана,  $s^+$ , вычисленной по данным отношения  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  дает неопределенность общей массы РОУ в океане.

Глобальный бюджет углерода (Гт С/год)\*

Источники	IPCC 95 1980–1989 [4]	Данные измерений	Пересчет к трехлетию 1991–1994**	1991–1994	Настоящая работа 1991–1994
1. Ископаемое топливо, цемент	$-5.5 \pm 0.5$			$-5.9 \pm 0.5$ [6, 8]	$-5.9 \pm 0.5$ [6]
2. Атмосфера	$3.3 \pm 0.2$			$2.2 \pm 0.3$ [6, 8]	$2.2 \pm 0.3$ [6]
3. Океан (неорган.)	$2.0 \pm 0.8$	$2.0 \pm 0.8$ 1970–1990 [2, 7]	$2.6 \pm 1.0$ [2, 5, 7]	$1.7 \pm 1.0$ [6, 8]***	$2.2 \pm 1.0$ ****
4. Органич. углерод (4) = $-(1) + (2) + (3)$	$0.2 \pm 0.5$			$2.0 \pm 1.0$ [6, 8]***	$1.5 \pm 0.5$ ****
4a океан	0	$1.4 \pm 0.6$ [5] 1955–1986	$2.3 \pm 1.0$ [5]	0	$2.6 \pm 1.0$ ****
4b суша (4b) = (4) – (4a)	$0.2 \pm 0.5$			$2.0 \pm 1.0$ ***	$-1.1 \pm 0.9$ [4]
4b <sub>1</sub> тропич. зона	$-1.6 \pm 1.0$			$-1.6 \pm 1.0$ [4]	$-1.6 \pm 1.0$ [4]
4b <sub>2</sub> бореальн. зона	$0.5 \pm 0.5$			$0.5 \pm 0.5$ [4]	$0.5 \pm 0.5$ [4]
4b <sub>3</sub> остаток (4b <sub>3</sub> ) = (4b) – (4b <sub>1</sub> ) – (4b <sub>2</sub> )	$1.3 \pm 1.5$			$3.1 \pm 1.5$	0

\* Все данные – усредненные значения скоростей испускания углерода за указанный в таблице период времени. Источники – отрицательные, стоки – положительные скорости. Как и в [4, 6, 8], все погрешности (умноженные на 1.645 стандартные отклонения) соответствуют 90% доверительной вероятности.

\*\* Пересчитаны в предположении линейного роста скорости, пропорционального приросту концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере по отношению к равновесному доиндустриальному значению [5].

\*\*\* Вычислены по графику рис. 1 при нулевом поглощении углерода биотой океана: (4a) = 0 [6].

\*\*\*\* Вычислены по графику рис. 1 при заданных скоростях поглощения углерода биотой суши 4b<sub>1</sub> + 4b<sub>2</sub> при условии замкнутости баланса бюджета углерода на суше: (4b<sub>3</sub>) = 0.

Скорость поглощения углерода океанской биотой пропорциональна массе РОУ [5]. Традиционная оценка массы РОУ составляет 700 Гт С [3, 18]. Этой массе в настоящее время соответствует  $s_C^+ = 2.3$  Гт С/год. Скорости  $s_C^+ = 2.6$  Гт С/год соответствует масса РОУ, равная 790 Гт С, что находится в пределах погрешностей традиционных оценок массы РОУ [3, 18].

Далее, если принять в качестве истинной оценку скорости поглощения углерода океаном в неорганическом виде с учетом ее роста со временем величину  $s_C^- = 2.6$  Гт С/год [5], точка С на рис. 1, то для изменения массы органического углерода на суше получаем сокращение массы со скоростью  $b_C = -3.8$  Гт С/год и в океане увеличение массы со скоростью  $s_C^+ = 4.9$  Гт С/год. Первая цифра согласуется с более ранними оценками сокращения запасов органического углерода на суше [19, 20]. Вторая соответствует массе РОУ, равной 1500 Гт С, которая находится вблизи верхних пределов оценок этой массы [21–23].

### ПОТОК ПОГЛОЩЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО УГЛЕРОДА ОКЕАНОМ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ВОДА–ВОЗДУХ

Чистый поток поглощения <sup>13</sup>С-изотопов атмосферного углерода,  ${}^13F$ , через поверхность раздела воздух–вода равен разности валового потока изотопов <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> из атмосферы в океан,  ${}^13G_a$ , пропорционального концентрации <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> в атмосфере у поверхности раздела, и обратного валового потока <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> из океана в атмосферу,  ${}^13G_s$ , пропорционального концентрации <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> у поверхности раздела в океане [12]. Чистый поток поглощения <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> пропорционален разности концентраций растворенного в воде <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, непосредственно под поверхностью раздела, находящейся в равновесии с атмосферной концентрацией, и минимальной концентрации  $[{}^{13}\text{CO}_2]_{\min}$  в микроскопическом слое воды под поверхностью раздела, где распространение двуокиси углерода происходит за счет молекулярной диффузии:

$${}^13F = K([{}^{13}\text{CO}_2]_s - [{}^{13}\text{CO}_2]_{\min}). \quad (7)$$

Поток  $\nu F$  обычно измеряется в скоростях поглощения массы углерода  $\nu C$  в год на единицу площади акватории океана, размерность  $гСм^{-2} год^{-1}$ . Концентрации  $[CO_2]$  измеряются в единицах молярных концентраций сухого воздуха  $n_a$ , моль/м<sup>3</sup>:  $[CO_2] = n_c/n_a$ , размерность ppm (частей на миллион),  $n_c$  – молярная концентрация углерода, моль/м<sup>3</sup>. Коэффициент  $K = \nu \rho_a (\mu_c/\mu_a)$ , где  $\rho_a$  – плотность воздуха, г/м<sup>3</sup>,  $\mu_a = 29$  г/моль – молярная масса воздуха,  $\mu_c = 12$  г/моль – молярная масса углерода,  $\nu$  – коэффициент размерности скорости, м/год, определяющий скорость прохождения молекул  $CO_2$  через поверхность раздела воздух–вода. Концентрации  $[CO_2]$  обычно определяются по парциальному давлению  $CO_2$  в атмосфере  $[CO_2]_s = \alpha_{ml} (pCO_2)_a$  и перемешиваемом верхнем слое океана  $[CO_2]_{min} = \alpha_{ml} (pCO_2)_{ml}$ , где  $\alpha_{ml}$  – растворимость  $CO_2$  (отношение равновесных молярных концентраций  $CO_2$  в воде и воздухе) в перемешиваемом слое,  $(pCO_2)_a$  и  $(pCO_2)_{ml}$  – парциальные давления  $CO_2$  в атмосфере над поверхностью раздела и в объеме воздуха, находящемся в равновесии с водой в перемешиваемом слое. Величины  $pCO_2$  измеряются в единицах атмосферного давления  $p_a$  и совпадают в атмосфере с определенными выше концентрациями  $[CO_2]$ :  $pCO_2 = p_c/p_a = n_c/n_a$ ,  $p_a = n_a RT$ ,  $p_c = n_c RT$ ,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура воздуха,  $p_c$  – парциальное давление  $CO_2$ , размерность  $pCO_2$  такая же, как и  $[CO_2]$  – ppm. При этом поток чистого поглощения атмосферного углерода океаном записывается в виде [14, 24]:

$$\nu F = K \alpha_{ml} \{ (pCO_2)_a - (pCO_2)_{ml} \}. \quad (8)$$

Как отмечалось в работе [24], соотношение (8) содержит небольшую ошибку по сравнению с соотношением (7) вследствие температурной зависимости  $\alpha_{ml}$  и существования разности температур между микроскопическим поверхностным и перемешиваемым слоями.

Однако выражение (8) может отличаться от (7) значительно больше, если учесть, что приповерхностный слой молекулярной диффузии  $CO_2$  имеет толщину порядка размеров клеток фитопланктона ~50 мкм, и поглощение  $CO_2$  клетками фитопланктона может заметно уменьшить концентрацию  $CO_2$  в этой области по сравнению с концентрацией в перемешиваемом слое в целом. Использование формулы (8) приводит также к резкому противоречию с другими методами определения потока поглощения атмосферного углерода океаном, основанными на данных об изменении распределения отношения  $^{13}R \equiv ^{13}C/^{12}C$  в РНУ [2, 7].

С точностью до 0.1% коэффициент  $K$  в (7) и (8) и растворимость  $\alpha_{ml}$  в (8) одинаковы для обоих

изотопов  $^{13}C$  и  $^{12}C$  [25]. В доиндустриальную эру океан находился в химическом равновесии с атмосферой и парциальное давление  $(pCO_2)_0$  было одинаковым в атмосфере и перемешиваемом слое океана. Введем разности парциальных давлений по отношению к его равновесному значению

$$\Delta(pCO_2)_i \equiv (pCO_2)_i - (pCO_2)_0, \quad i = a, ml,$$

и учтем следующее соотношение для скоростей изменения масс изотопов углерода  $^{13}M$  и  $^{12}M$  в океане со временем:

$$\frac{d}{dt} ^{13}M = \frac{d}{dt} (^{13}R ^{12}M) = ^{13}R \frac{d}{dt} ^{12}M + ^{12}M \frac{d}{dt} ^{13}R,$$

$$^{13}R \equiv ^{13}M / ^{12}M.$$

Используем нижние правые индексы для обозначения  $a$  – атмосферы,  $s$  – океана и  $ml$  – перемешиваемого слоя океана, нижний индекс “0” – для обозначения равновесных доиндустриальных значений, а верхние правые индексы “+” и “-” – для обозначения величин, связанных с органическим и неорганическим углеродом океана соответственно. Величина доиндустриального равновесного валового потока углерода из атмосферы в океан  $G_{a0} = G_{s0} \equiv G_0 = (S_s/S_a) K \alpha_{ml} M_{a0} = 74$  Гт С/год [3, 4],  $S_s$  и  $S_a$  – глобальные поверхности океана и всей Земли. Сейчас величина  $G_0$  выросла на 30%,  $G_a = 92$  Гт С/год [3, 4]. Составляя безразмерные отношения с помощью величины  $G_a$  и используя обозначения  $M_s^+$  и  $M_s^-$  для масс РОУ и РНУ в океане, соответственно, получим следующие выражения, эквивалентные (8) для двух изотопов углерода  $^{12}C$  и  $^{13}C$  (см. Приложение):

$$\begin{aligned} & \dot{M}_s^- / G_0 + \dot{M}_s^+ / G_0 = \\ & = \Delta(pCO_2)_a / (pCO_2)_0 - \Delta(pCO_2)_{ml} / (pCO_2)_0 \quad (9) \\ & 0.03 + [0.02] = 0.25 - 0.22 \pm 0.10. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sigma_{s,a}^- \dot{M}_s^+ / G_0 + M_s^- \dot{\delta}_s^- / G_0 + \\ & + \sigma_{s,a}^+ \dot{M}_s^+ / G_0 + M_s^+ \dot{\delta}_s^+ / G_0 = \Delta \delta_a - \Delta \delta_{ml} \quad (10) \\ & 0.40 - 1.5 + [-0.3] - 0.06 = -1.14 + 0.50\%. \end{aligned}$$

где введены обозначения:

$$\delta_i \equiv \delta^{13}C_i \equiv ^{13}R / ^{13}R_B - 1;$$

$$\sigma_{i,a} = \delta_i - \delta_a, \quad \dot{x} \equiv dx/dt.$$

$^{13}R_B$  – отношение  $^{13}C/^{12}C$  в PDB стандарте [26]. Все цифры, у которых не указаны погрешности, имеют стандартные отклонения, не превышающие 15%. Цифры под соответствующими безразмерными слагаемыми формул определяют измеренные значения этих величин. Цифры в квадратных скобках – значения величин поглощения

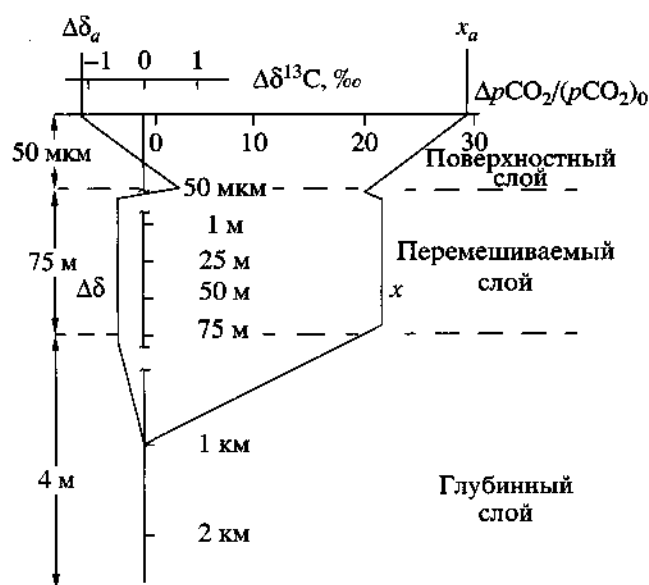


Рис. 3. Профили изменения концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\delta^{13}\text{C}$  при переходе из атмосферы в глубины океана.

углерода биотой океана, полученные по результатам работы [5], см. табл. 1. Первый член в (9) найден в работах [2, 7]. Второй член (9) найден в работе [5]. Первый член в правой части равенства (9) известен по данным измерений содержания  $\text{CO}_2$  в ледовых ядрах [3, 4]. Последний член в правой части (9) известен с очень плохой точностью по данным усреднения разницы парциального давления  $\text{CO}_2$  в атмосфере и перемешиваемом слое по всей акватории Мирового океана [12–14]. В приполярных и экваториальных водах эта разность имеет разный знак. Противоречия, связанные с использованием формул (8) и (9), обсуждались в работах [12–14, 24].

Первые два члена (10) найдены в работах [2, 7], третий член (10) найден по результатам работы [5], четвертый член получен по оценкам авторов и мал в сравнении с остальными. (Величина  $\delta_s^+ \sim \delta_s^- \sim 0.02\text{‰ год}^{-1}$  [2]. Согласно [2], изменение массы  $^{13}\text{C}$  произошло в 14-ти % массы РНУ. Полагая, что изменение  $^{13}\text{C}$  произошло в 20-ти % массы РОУ, получаем приведенную оценку для последнего члена в левой части (10).) Величины в правой части равенства найдены по данным работ [2, 4, 7, 27, 28].

В пределах погрешности последнего члена (9) обе части равенства согласуются друг с другом как при нулевом значении второго члена, так и при его значении, указанном в квадратных скобках. Однако учет ненулевого значения второго члена увеличивает различие в левой и правой частях равенства (9).

Правая и левая части равенства (10) для изотопа  $^{13}\text{C}$  различаются почти вдвое даже при нулевом

третьем члене, учитывающем реакцию биоты океана. Это различие находится за пределами экспериментальных ошибок всех приведенных чисел. Учет нулевого значения третьего члена учитывает разницу правой и левой частей равенства (10).

Объяснением этого расхождения может быть неправомерность использования в формулах (7), (8) данных для парциального давления  $p\text{CO}_2$  в перемешиваемом слое океана на макроскопических расстояниях от поверхности раздела. Это отмечалось также в работе [24]. Для устранения противоречий достаточно предположить существование небольшого минимума профиля  $p\text{CO}_2$  и максимума профиля  $\delta^{13}\text{C}$  на макроскопических расстояниях порядка 50 мкм от поверхности раздела воздух–вода, которые совпадают с размерами клеток фитопланктона. Эти экстремумы должны появляться вследствие активности океанской биоты, образующей результирующий сток атмосферной  $\text{CO}_2$  в растворенный органический углерод океана [5] и эффекта дискриминации  $^{13}\text{C}$  при поглощении неорганического углерода клетками фитопланктона [25, 29]. В уравнениях (9) и (10) восстанавливается равенство правых и левых частей, если принять, что  $\Delta(p\text{CO}_2)/(p\text{CO}_2)_0 = 0.20$  в приповерхностном минимуме по сравнению с наблюдаемым значением 0.22 в перемешиваемом слое [12–14], и  $\Delta\delta^{13}\text{C}_s = +0.5\text{‰}$  в приповерхностном максимуме по сравнению с  $-0.5\text{‰}$  в перемешиваемом слое [28], см. рис. 3.

Для образования этих экстремумов достаточно, чтобы лишь 5% валовой (полной) первичной продукции океана производилось фитопланктоном в непосредственном контакте с поверхностью раздела. Это не противоречит измеренным распределениям биомассы фитопланктона по глубине в эвфотическом слое океана [30, 31]. Указанные экстремумы должны проявляться после усреднения первичной продуктивности океана по сезонным изменениям и глобальной акватории океана, что сложно осуществить при прямых измерениях продуктивности. Поэтому используемые методы определения поглощения углерода океаном с помощью измерений разностей парциальных давлений в атмосфере и верхнем перемешиваемом слое океана (игнорирующих влияние биоты океана и не учитывающих изменения реального профиля  $\text{CO}_2$  на микроскопических расстояниях от поверхности раздела) приводят к большим погрешностям и недооценке полного океанического стока углерода в несколько раз.

## ВЫВОДЫ

Глобальный бюджет углерода до сих пор не удавалось замкнуть с необходимой степенью достоверности [4]. Неясным оставалось воздействие на атмосферную концентрацию  $\text{CO}_2$  биоты суши и океана [4, 6]. Игнорирование влияния би-

оты океана приводило к возникновению проблемы "потерянного стока" углерода [2-4]. Данные по использованию земель показывают, что освоение человеком территории суши является мощным источником углерода в атмосферу в силу превышения разложения органического вещества над его синтезом (первичной продукцией) [4, 11]. Менее освоенные человеком территории, представляющие собой, главным образом, бореальные леса России и Канады, способны, по прямым оценкам поглотить не более трети углерода, испущенного на освоенных площадях [4, 6, 9, 10].

Сжигание ископаемого топлива производится преимущественно в Северном полушарии. Это приводит к возникновению межполушарного градиента концентрации атмосферной двуокиси углерода. Наблюдаемый градиент оказывается меньшим, чем предсказывают модели межполушарного перемешивания атмосферы и океана [6]. Это противоречие снимается в [6, 10] предположением о существовании дополнительных северных биотических стоков углерода. Эти стоки приписываются неизвестным районам суши, поглощательная способность которых вдвое превышает испускание углерода с освоенных площадей [10]. Однако не существует указаний на конкретные экосистемы суши, которые могли бы быть ответственны за столь большую величину поглощения атмосферного углерода [11]. Поэтому величина межполушарного перемешивания, по-видимому, в действительности больше, чем предсказывают используемые модели в [6, 10].

Океанская биота в целом значительно меньше возмущена человеком, чем биота суши. Достоверно известная устойчивость глобальной окружающей среды в прошлые тысячелетия, когда антропогенное воздействие было слабым, означает, что биота океана, наряду с невозмущенной в прошлом биотой суши, вносила сравнимый вклад в стабилизацию глобальной окружающей среды [3, 4]. Освоение биоты суши могло только уменьшить ее способность к компенсации возмущений окружающей среды. Современная реакция биоты океана на увеличение концентрации атмосферного CO<sub>2</sub> не может по своей величине быть значительно меньше реакции сильно искаженной человеком биоты суши. Это подтверждают наши исследования.

В настоящей работе показано, что современные данные по изменению концентрации CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> в атмосфере согласуются с величиной поглощения углерода океаном в органическом и неорганическом видах, полученные по данным изменений отношений <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C [2, 7] и <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C [5]. Поглощение углерода превосходит вдвое оценки суммарных выбросов углерода всей биотой суши (выбросы с освоенных площадей минус поглощение в бореальных лесах). Полное поглощение ат-

мосферного углерода океаном (абиотическое за счет стремления к физико-химическому равновесию и биотическое за счет реакции биоты океана) увеличивается пропорционально отклонению атмосферной концентрации CO<sub>2</sub> от равновесного доиндустриального значения и достигло сейчас величины, сравнимой с выбросами углерода от сжигания ископаемого топлива. Учет влияния биоты океана замыкает глобальный бюджет углерода и решает проблему "потерянного стока" углерода.

Традиционные оценки потока углерода на основании измерения разности парциальных давлений CO<sub>2</sub> и δ<sup>13</sup>C в атмосфере и поверхностном перемешиваемом слое океана не учитывают биотическое изменение профиля CO<sub>2</sub> и δ<sup>13</sup>C в микроскопическом приповерхностном слое. Это приводит к противоречиям с расчетами изменения концентрации растворенного органического и неорганического углерода в океане, выполненными по данным измерений отношений <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C и <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C. Учет поглощения углерода биотой океана приводит к возникновению незначительных экстремумов pCO<sub>2</sub> и δ<sup>13</sup>C на микроскопических расстояниях под поверхностью раздела порядка размеров клеток фитопланктона. Наличие этих трудно обнаруживаемых экстремумов снимает противоречия между всеми результатами различных методов определения поглощения атмосферного углерода океаном. Необходимые величины экстремумов достигаются при условии, что 5% валовой (полной) первичной продукции океана производится клетками фитопланктона в непосредственном контакте с поверхностью раздела. Это согласуется с наблюдаемым распределением биомассы фитопланктона по глубине в эвфотическом слое океана.

*Авторы благодарны К.Я. Кондратьеву, К.С. Лосеву и С.Г. Шерману за обсуждения результатов работы. Работа А. Макарьевой подержана грантом РФФИ № 00-1596610.*

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Скорость изменения массы изотопов углерода <sup>12</sup>C и <sup>13</sup>C в глубинах океана должна равняться чистому потоку проникновения этих изотопов из атмосферы в океан (или наоборот) через поверхность раздела, см. (8). Приравнивая эти две величины, имеем следующее соотношение:

$$\frac{d}{dt}(^vM_s + ^vM_o) =$$

$$= ^vG_{a0} \left\{ \frac{(p^vCO_2)_a}{(p^vCO_2)_{a0}} - \frac{(p^vCO_2)_{ml}}{(p^vCO_2)_{m10}} \right\}, \quad (П1)$$

$$^vG_{a0} = S_s K \alpha_{ml} (p^vCO_2)_{a0}, \quad (П2)$$

где  ${}^vM_s$  и  ${}^vM_s^*$  – массы изотопов  ${}^vC$  углерода в РНУ и РОУ, соответственно;  $({}^v pCO_2)_a$  и  $({}^v pCO_2)_{ml}$  – парциальные давления  ${}^vCO_2$  в атмосфере и перемешиваемом слое океана;  $({}^v pCO_2)_{a0} = ({}^v pCO_2)_{ml0}$  – их равновесное доиндустриальное значение;  ${}^vG_{a0}$  – равновесный валовой поток изотопов углерода из атмосферы в океан (и обратно);  $S_s$  – площадь акватории океана (поверхности раздела);  $K$  – коэффициент прохождения  $CO_2$  через поверхность раздела;  $\alpha_{ml}$  – растворимость  $CO_2$  в верхнем перемешиваемом слое.

Для получения формулы (10) для изотопа  ${}^{13}C$  используем следующие обозначения:

$$\Delta(p{}^vCO_2)_k \equiv (p{}^vCO_2)_k - (p{}^vCO_2)_{k0}, \quad k = a, ml, \quad (П3)$$

$$\delta_k \equiv \frac{({}^{13}C/{}^{12}C)_k}{({}^{13}C/{}^{12}C)_B} - 1, \quad R_B \equiv \left(\frac{{}^{13}C}{{}^{12}C}\right)_B, \quad (П4)$$

$$\Delta\delta_k \equiv \delta_k - \delta_{k0}, \quad (П5)$$

где нижний индекс 0 обозначает равновесное значение,  $({}^{13}C/{}^{12}C)_B$  – отношение изотопов в PDB стандарте.

Опуская индекс  $v = 12$  для основного изотопа  ${}^{12}C$  в равновесном состоянии, имеем:

$$(pCO_2)_{a0} = (pCO_2)_{ml0} \equiv (pCO_2)_0, \quad (П6)$$

$$(p{}^{13}CO_2)_{a0} = (p{}^{13}CO_2)_{ml0}. \quad (П7)$$

Из соотношений (П6) и (П7) для равновесных значений  $\delta_{k0}$  (П4) получаем:

$$\delta_{a0} = \delta_{ml0}. \quad (П8)$$

С помощью обозначений (П3) равенство (П1) для основного изотопа можно представить в виде (9):

$$(\bar{M}_s + \bar{M}_s^*)/G_{a0} = \frac{\Delta(pCO_2)_a}{(pCO_2)_0} - \frac{\Delta(pCO_2)_{ml}}{(pCO_2)_0}. \quad (П9)$$

С помощью обозначений (П3)–(П5) и равенств (П6) и (П8) для правой части равенства (П1) для изотопа  ${}^{13}C$  имеем следующее выражение:

$$G_{a0}R_B \left\{ (1 + \delta_{a0} + \Delta\delta_a) \left( 1 + \frac{\Delta(pCO_2)_a}{(pCO_2)_0} \right) - (1 + \delta_{ml0} + \Delta\delta_{ml}) \left( 1 + \frac{\Delta(pCO_2)_{ml}}{(pCO_2)_0} \right) \right\}. \quad (П10)$$

Отбрасывая квадратичные по приращениям (П3) и (П5) члены, получаем для (П10) следующее выражение:

$$G_{a0}R_B \left\{ \Delta\delta_a - \Delta\delta_{ml} + \right. \quad (П11)$$

$$\left. + (1 + \delta_{a0}) \left[ \frac{\Delta(pCO_2)_a}{(pCO_2)_0} - \frac{\Delta(pCO_2)_{ml}}{(pCO_2)_0} \right] \right\}.$$

Левую часть равенства (П1) для изотопа  ${}^{13}C$  запишем в виде:

$$\frac{d}{dt} R_B \{ (1 + \delta_s^-) \bar{M}_s^- + (1 + \delta_s^+) \bar{M}_s^+ \} = \quad (П12)$$

$$= R_B \{ (1 + \delta_s^-) \dot{\bar{M}}_s^- + (1 + \delta_s^+) \dot{\bar{M}}_s^+ + \bar{M}_s^- \dot{\delta}_s^- + \bar{M}_s^+ \dot{\delta}_s^+ \}.$$

Выражая последний член (П11) через левую часть равенства (П9) и приравнявая (П11) и (П12), получаем равенство (10).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Watts J.A. The carbon dioxide question: Data sampler // Clarck W.C. (Ed.) Carbon Dioxide Review, New York: Clarendon Press, 1982.
2. Quay P.D., Tilbrook B., Wong C.S. Oceanic uptake of fossil fuel  $CO_2$ : carbon-13 evidence // Science. 1992. V. 256. № 5053. P. 74–79.
3. Siegenthaler U., Sarmiento J.L. Atmospheric carbon dioxide and the ocean // Nature. 1993. V. 365. P. 119–125.
4. IPCC WGI, Technical Summary, 13–49 // Houghton J.T., Meira Filho L.G., Callander B.A. et al. (Eds) Climate Change 1995, IPCC, Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
5. Горшков В.Г. Биогенные источники и стоки избытка атмосферной двуокиси углерода // Геохимия. 1996. № 8. С. 767–774.
6. Keeling R.F., Piper S.C., Heimann M. Global and hemispheric  $CO_2$ -sinks deduced from changes in atmospheric  $O_2$  concentration // Nature. 1996. V. 381. P. 218–221.
7. Heimann M., Maier-Reimer E. On the relations between the oceanic uptake of carbon dioxide and its carbon isotopes // Global Biogeochemical cycles. 1996. V. 10. P. 89–110.
8. Heimann M. Closing the atmospheric  $CO_2$  budget: inferences from new measurements of  ${}^{13}C/{}^{12}C$  and  $O_2/N_2$  ratios // Global Change News Lett. 1996. № 28. P. 9–11.
9. Shimel D., Alves D., Enting I. et al. Radiative forcing of climate change // Houghton J.T., Meira Filho L.G., Callander B.A. et al. (Eds) Climate Change 1995, IPCC, Cambridge: Cambridge University Press, 1996. P. 69–131.
10. Ciais P., Tans P.P., Trolier M. et al. A large northern hemisphere terrestrial  $CO_2$  sink indicated by  ${}^{13}C/{}^{12}C$  of atmospheric  $CO_2$  // Science. 1995. V. 269. P. 1098–1102.
11. Schlesinger W.H. Evidence from chronosequence studies for a low carbon-storage potential of soils // Nature. 1990. V. 348. P. 232–234.

12. Broecker W.S., Ledwell J.R., Takahashi T. et al. Isotopic versus micrometeorologic ocean CO<sub>2</sub> fluxes: a serious conflict // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91. P. 10517–10527.
13. Tans P.P., Fung I.Y., Takahashi T. Observational constraints on the global atmospheric CO<sub>2</sub> budget // *Science*. 1990. V. 247. № 4949. P. 1431–1438.
14. Etcheto J., Boutin J., Merlivat L. Seasonal variation of the CO<sub>2</sub> exchange coefficient over the global ocean using satellite wind speed measurements // *Tellus*. 1991. V. 43B. P. 247–255.
15. Watson A.J., Upstall-Goddard R.C., Liss P.S. Air-sea gas-exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique // *Nature*. 1991. V. 349. P. 145–147.
16. Redfield A. The biological control of chemical factors in the environment // *Amer. Nat.*, 1958. V. 46. P. 205–221.
17. Chen C.-T.A., Gong G.-C., Wang S.-L., Bychkov A.S. Redfield ratios and regeneration rates of particulate matter in the Sea of Japan as a model of closed system // *Geophysical Res. Lett.* 1996. V. 23. P. 1785–1788.
18. Denman K., Hofmann E., Marchant H. Marine Responses to Environmental Change and Feedbacks to Climate // In: Houghton J.T., Meira Filho L.G., Callander B.A., Harris N., Kattenberg A., Maskell K. (Eds). *Climate Change 1995, IPCC*. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 1996. P. 487–516.
19. Houghton R.A., Hobbie J.E., Melillo J.M. et al. Changes in the content of terrestrial biota and soils between 1860 and 1980: a net release of CO<sub>2</sub> to the atmosphere // *Ecological Monographs*. 1983. V. 53. P. 235–262.
20. Houghton R.A. The long-term flux of carbon to the atmosphere from changes in land use // *Extended Abstracts of Papers Presented on the Third Internat. Conf. on Analysis and Evolution at Atmospheric CO<sub>2</sub> Data*. W.M.O. Univ. Heidelberg. 1989. P. 80–85.
21. Martin J.H., Fitzwater S.E. Dissolved organic carbon in Atlantic, Southern and Pacific oceans // *Nature*. 1992. V. 256. № 6371. P. 699–700.
22. Sugimura Y., Suzuki Y. A high temperature catalytic oxidation method for determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by injection of liquid samples // *Marine Chem.* 1988. V. 24. P. 105–131.
23. Suzuki Y. On the measurement of DOC and DON in seawater // *Marine Chem.* 1993. V. 41. P. 287–288.
24. Robertson J.E., Watson A.J. Thermal effect of the surface ocean and its implications for CO<sub>2</sub> uptake // *Nature*. 1992. V. 358. № 6389. P. 738–740.
25. Siegenthaler U., Münnich K.O. <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C fraction during CO<sub>2</sub> transfer from air to sea // Bolin B. (Ed.) *Carbon cycle modelling*. Scope 16. Chichester: Wiley, 1981.
26. Stuiver M., Pollack H. Reporting of <sup>14</sup>C data // *Radiocarbon*. 1977. V. 19. P. 355–363.
27. Friedli H., Lotscher H., Oeschger H. et al. Ice core record of the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratio in atmospheric CO<sub>2</sub> in the past two centuries // *Nature*. 1986. V. 324. P. 237–238.
28. Druffel E.R.M., Benavides L.M. Input of excess CO<sub>2</sub> to surface ocean based on <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios in a banded Jamaican scleropong // *Nature*. 1986. V. 321. № 6065. P. 58–61.
29. Degens E.T., Kempe S., Spitz A. Carbon Dioxide: a Biological Portrait // Hutziger O. (Ed) *The handbook of Environmental Chemistry*, 1, Part C, Berlin: Springer-Verlag, 1984. P. 127–215.
30. De Voogs C.G.N. Primary production in aquatic environments. In: Bolin B., Degens E.T., Kempe S., Ketterer P. (Eds.) *The Global Carbon Cycle*. New York: Wiley, 1979. P. 259–292.
31. Fogg G.E. Biochemical pathways in unicellular plants. In: *Photosynthesis and Productivity in Different Environments*. Cooper J.P. (Ed.). Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1975.