

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA OZNACZEŃ IZOTOPOWYCH WĘGLA DO OCENY ZANIECZYSZCZENIA FAZY GAZOWEJ ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO

Dorota Porowska¹

¹ Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa, e-mail: dorotap@uw.edu.pl

STRESZCZENIE

Badania izotopowe węgla mogą być wykorzystywane do celów poznawczych oraz praktycznych. Mogą służyć określeniu genezy węgla w wybranym środowisku geochemicznym, jak również mogą być stosowane do wykazania zanieczyszczenia środowiska związkami zawierającymi węgiel. Celem artykułu jest przedstawienie szereku możliwości wykorzystania oznaczeń izotopowych węgla do interpretacji dotyczącej następujących elementów środowiska przyrodniczego: powietrza atmosferycznego, strefy przypowierzchniowej (gazów w glebie i strefie aeracji) pod kątem naturalnych i antropogenicznych czynników wpływających na stan ich jakości. Przeprowadzona analiza wykazała, że metoda opierająca się o pomiary składu izotopowego węgla w środowisku przyrodniczym może być stosowana powszechnie, wówczas gdy węgiel pochodzący z poszczególnych źródeł różni się składem izotopowym.

Słowa kluczowe: badania izotopowe węgla, zanieczyszczenia powietrza, zasięg oddziaływania składowiska odpadów.

POSSIBILITY OF USING CARBON ISOTOPES IN THE ASSESSMENT OF THE POLLUTION OF GAS PHASE IN ENVIRONMENTAL RESEARCH

ABSTRACT

Carbon isotope analyses can be used for knowledge and practical purpose. They can be used to assess the genesis of carbon in geochemical environment, and may also be used to indicate environmental contamination by carbon-containing compounds. The aim of the paper is to indicate the possibilities of using carbon isotope composition for interpretation concerning the following elements of the natural environment: atmospheric air, subsurface zone (gases in soils and aeration zone) in terms of natural and anthropogenic factors influencing on their quality. This method can be applied universally, when carbon sources are different in isotopic composition.

Keywords: carbon isotope composition, air pollution, extent of the contamination zone around the landfill.

WPROWADZENIE

W środowisku naturalnym węgiel podlega ciągłej wymianie pomiędzy litosferą, atmosferą, oceanem światowym i biosferą. Człowiek ingeruje w jego naturalny obieg, wprowadzając do atmosfery znaczne ilości dwutlenku węgla i metanu. Stężenie obu gazów jest w przybliżeniu stałe w skali całego globu, jednak w skali lokalnej (np. obszar dużej aglomeracji miejskiej) zaznaczają się znaczne zmiany w koncentracji i składzie izotopowym węgla tych gazów. Ingerencja czło-

wieka zmieniająca naturalny obieg węgla dotyczy także gleb i strefy aeracji, co wykazać można na podstawie analizy ich składu izotopowego węgla.

Oznaczenia izotopowe węgla (wyrażonego jako $\delta^{13}\text{C}$ vs. VPDB) wykonywane są powszechnie i dotyczą wielu elementów środowiska przyrodniczego, między innymi dwutlenku węgla i metanu zawartego w powietrzu atmosferycznym, powietrzu glebowym i biogazie. Badania te mogą być wykorzystywane do celów poznawczych i służyć określeniu genezy węgla w wybranym środowisku geochemicznym, jak również mogą

znaleźć szerokie zastosowanie praktyczne. Oznaczenia izotopowe węgla w biogazie oraz w gazie migrującym w strefie aeracji pod składowiskiem odpadów komunalnych mogą być stosowane do oceny oddziaływania składowiska odpadów komunalnych na jakość powietrza atmosferycznego i środowisko gruntowo-wodne. Oznaczenia składu izotopowego węgla uzupełnione o badania metanu (pod kątem zawartości i składu izotopowego węgla i deuteru) mogą być wykorzystywane w celu odróżnienia metanu pochodzenia biogenicznego (powszechnie powstającego w warunkach redukcyjnych z udziałem bakterii, np. w rejonach torfowisk i bagien) od metanu termogenicznego (występującego w złożach łupków, które są obecnie w Polsce na etapie poszukiwawczo-rozpoznawczym).

Celem artykułu jest przedstawienie szerokiej możliwości wykorzystania oznaczeń izotopowych węgla do interpretacji dotyczącej fazy gazowej następujących elementów środowiska przyrodniczego: powietrza atmosferycznego, gleb i strefy aeracji pod kątem naturalnych i antropogenicznych czynników wpływających na stan ich jakości.

POWIETRZE ATMOSFERYCZNE

W powietrzu atmosferycznym węgiel występuje w postaci gazowej jako dwutlenek węgla i metan. Przestrzenna analiza stężeń tych gazów w atmosferze dostarcza informacji o rozkładzie ich źródeł i absorbentów, co w rezultacie umożliwia identyfikację mechanizmów kontrolujących ich transport pomiędzy atmosferą a innymi rezerwuarami. Natomiast skład izotopowy węgla tych gazów w powietrzu atmosferycznym jednoznacznie wskazuje na genezę węgla. Tym sposobem można przeanalizować składową biogeniczną wynikającą z aktywności wegetacyjnej oraz składową wskazującą na pochodzenie antropogeniczne węgla. Na podstawie kilkudziesięcioletnich obserwacji prowadzonych przez różne zespoły badawcze ustalono, że zmiany koncentracji CO₂ i składu izotopowego węgla w powietrzu atmosferycznym mają zarówno charakter krótkoterminowy (dobowy, sezonowy) jak i długoterminowy [Keeling, 1961, Mook i in., 1983, Inoue, Sugimura, 1984, Zimnoch i in., 2004, Szaran, 2000, Szaran i in., 2005, Górka i in., 2011]. Dobowe i sezonowe zmiany wynikają ze zróżnicowania aktywności biologicznej w tych okresach oraz z różnego

tempa mieszania się gazów w powietrzu. Dobowe zmiany wykazują korelację w stosunku do intensywności procesu oddychania i fotosyntezy. Niższe wartości δ¹³C stwierdzane są nocą, natomiast wyższe w ciągu dnia. Z badań przeprowadzonych w dolinie Bystrzycy w pobliżu Żabiej Woli (okolice Lublina) [Szaran i in., 2005] wynika, że dobowe wahania składu izotopowego węgla w atmosferycznym CO₂ były znaczne; ekstremalne wartości sięgały od -18,56 do -7,56‰ (tab. 1).

Sezonowe zmiany wynikają z faktu, iż latem zawartość dwutlenku węgla w atmosferze obniża się w wyniku wzmożonej fotosyntezy CO₂ oraz mniejszego zużycia paliw kopalnych w porównaniu z sezonem zimowym. Po rozpoczęciu sezonu grzewczego dominującym źródłem CO₂ w powietrzu jest dwutlenek węgla pochodzący ze spalania paliw kopalnych (antropogeniczne źródło CO₂) oraz dwutlenek węgla pochodzący z oddychania glebowego (naturalne źródło CO₂). Bazując na pomiarach składu izotopowego węgla w dwutlenku węgla w powietrzu atmosferycznym w Krakowie oraz wykorzystując model mieszania wykazano, że dwutlenek węgla w atmosferze, pochodzi z naturalnego lub antropogenicznego źródła, zależnie od pory roku [Kuc, Zimnoch, 1994, 1998, Szaran, 2000, Kuc i in. 2003, Zimnoch i in., 2004]. Latem i wczesną jesienią biosfera dostarcza dwutlenku węgla do atmosfery, natomiast zimą i wczesną wiosną dwutlenek węgla ma pochodzenie antropogeniczne (spalanie paliw kopalnych w celach grzewczych).

Na podstawie oznaczeń izotopowych węgla można wykazać udział paliw kopalnych w bilansie węgla w atmosferze, identyfikując w ten sposób źródło zanieczyszczenia powietrza. Jest to możliwe, dzięki dużej różnicy pomiędzy wartością δ¹³C atmosferycznego CO₂ (ok. -8‰) w warunkach naturalnych (poza dużymi aglomeracjami) [Mook (red.), 2001] i wartością δ¹³C paliw kopalnych. Paliwa kopalne zawierają węgiel, którego wartość δ¹³C odpowiednio wynosi: w przypadku węgla kamiennego około -25‰, ropy naftowej – około -30‰ i gazu ziemnego – około -40‰ [Boutton, 1991]. W obszarach zurbanizowanych, gdzie paliwa te stosowane są do pozyskania energii, notowane są niższe wartości δ¹³C atmosferycznego CO₂, sięgające nawet ok. -12‰ [Boutton, 1991]. Z badań dwutlenku węgla przeprowadzonych na terenie Krakowa i Lublina wynika, że wartości δ¹³C_{CO2} wynoszące około -11‰ są efektem wpływu czynników antropogenicznych. We Wrocławiu skład izotopowy węgla

Tabela 1. Skład izotopowy węgla w CO₂ w powietrzu atmosferycznym
Table 1. Carbon isotope composition of CO₂ in the atmospheric air

Lokalizacja	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰)	Autor
Żabia Wola (okolice Lublina) pomiar na wys. 2 m	od -18,56 do -7,56	Szaran i in., 2005
Kasprowy Wierch	od -10,5 do -8	Róžański i in., 2003
Kraków	od -11,5 do -7,8	Zimnoch i in., 2004
Lublin	od -11 do -8	Szaran, 2000
Wrocław	od -14,4 do -8,4	Górka i in., 2011

w powietrzu atmosferycznym osiągnął wartość -14,4‰ (tab. 1). Stosunkowo niskie wartości, jak na rejon pozbawiony bliskiej lokalizacji ognisk zanieczyszczeń, ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ około -10,5‰) odnotowane zostały na Kasprowym Wierchu. Interpretacja wyników badań stężeń i składu izotopowego węgla wykazała oddziaływanie emisji zanieczyszczeń z rejonu Podhala na jakość powietrza w rejonie wysokogórskim [Nęcki i in., 2003, 2013, Róžański i in., 2003].

Oprócz krótkoterminowych (dobowych i sezonowych) zmian koncentracji dwutlenku węgla o charakterze periodycznym, obserwuje się systematyczny wzrost zawartości tego gazu w powietrzu oraz wzrost tempa jego przybywania [ftp.cmdl.noaa.gov]. Na początku lat osiemdziesiątych XX wieku koncentracje CO₂ w powietrzu wynosiły 316,91 ppm, a średnia szybkość wzrostu stężenia CO₂ wynosiła ok. 1,2 ppm/rok. Obecnie zawartość CO₂ wynosi 398,55 ppm, a tempo wzrostu jego stężenia osiąga prawie 2 ppm/rok. Od początku ery przemysłowej w ciągu roku wartość $\delta^{13}\text{C}$ atmosferycznego CO₂ zmniejsza się o ok. 0,02‰. Przyczyną długoterminowych zmian stężeń CO₂ w powietrzu jest emisja tego gazu na skutek działalności antropogenicznej, a w dużej mierze przyczyną jest spalanie paliw kopalnych w celu pozyskania energii.

Analogicznie można ocenić pochodzenie metanu w powietrzu atmosferycznym. Obecnie wartość $\delta^{13}\text{C}$ w metanie znajdującym się w atmosferze kształtuje się na poziomie -47,7‰ [Lowe i in., 1988]. Zmiana tej wartości (na wyższą lub niższą) może wynikać z wielu przyczyn, zarówno naturalnych jak i antropogenicznych. W naturalnym środowisku wzmożona emisja tego gazu do atmosfery następuje w rejonach torfowisk i bagien, gdzie metan powstaje w wyniku rozkładu substancji organicznej w warunkach beztlenowych. Przykładem antropogenicznej działalności wskutek której powstaje metan są składowiska odpadów komunalnych oraz spalanie paliw kopalnych (węgiel, ropa naftowa i gaz). Skład izo-

topowy węgla w metanie pochodzącym z tych źródeł może zmieniać się w szerokim zakresie, sięgającym od -90 do -15‰, średnio kształtując się na poziomie -56‰ [Craig i in. 1988]. Z badań metanu zawartego w powietrzu w Krakowie wynika, że gaz ten w znacznym stopniu pochodzi z nieszczelności miejskiej sieci gazowej [Kuc i in., 2003]. Badania metanu w powietrzu atmosferycznym wykonywane były także w rejonie wydobywczym Wałbrzyskiego Okręgu Węglowego. Porównanie składu izotopowego węgla w metanie z powietrza ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ od -47,43 do -46,65‰) ze składem węgla w metanie pobranym z szybów wentylacyjnych kopalni ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ od -40,9 do -39,1‰) wykazało, że gaz wydobywający się z szybów wentylacyjnych stanowi znaczny udział w powietrzu atmosferycznym w tym rejonie [Korus i in., 2002].

GLEBA I STREFA AERACJI

W glebie i strefie aeracji węgiel występuje w postaci gazowej jako dwutlenek węgla i metan. Najczęściej analizowanym związkiem węgla w tym środowisku jest dwutlenek węgla, powstający głównie w wyniku procesów biogenicznych. Udział atmosferycznego dwutlenku węgla, jako jednego ze źródeł CO₂ w tym środowisku zazwyczaj jest pomijany, ze względu na uwalnianie tego gazu ze strefy podpowierzchniowej do atmosfery [Grossman 1997, Li i in. 2005]. W glebach zasobnych w substancję organiczną liczne procesy z udziałem mikroorganizmów wzbogacają środowisko gruntowo-wodne w dwutlenek węgla w takim stopniu, że ciśnienie cząstkowe tego gazu wzrasta do wartości przekraczających 10⁻² atm., podczas gdy ciśnienie cząstkowe CO₂ w powietrzu atmosferycznym wynosi 10^{-3,5} atm [Drever, 1982]. Przy takim układzie ciśnień następuje dyfuzja dwutlenku węgla z w gleby i strefy aeracji do atmosfery, sprawiając, że to glebowy CO₂ jest źródłem węgla w powietrzu.

Do procesów biogenicznych w istotnym stopniu kształtujących zawartość i skład izotopowy dwutlenku węgla w środowisku glebowym zalicza się rozkład substancji organicznej z katalizującym udziałem mikroorganizmów (respiracja heterotroficzna) oraz oddychanie roślin w strefie korzeniowej (respiracja autotroficzna). Skład izotopowy węgla w dwutlenku węgla powstającym w wyniku obu procesów jest zbliżony [Cerling i in. 1991, Li i in. 2005]. Rozdzielenie ich jest możliwe, lecz wymaga zastosowania specjalistycznych metod analitycznych [Andrews i in. 1999, Hanson i in. 2000]. Z tego powodu w badaniach ogólnopoglądowych, często traktuje się oba procesy łącznie i określa jako biogeniczny CO₂. Oznaczenie biogenicznego CO₂, bez wskazywania poszczególnych źródeł pochodzenia węgla, jest uzasadnione w obszarach zasobnych w substancję organiczną, gdzie dwutlenek węgla powstający w zasięgu strefy korzeniowej roślin ma nieznaczny udział w porównaniu z udziałem CO₂ powstającym w wyniku mineralizacji substancji organicznej [Wessolek i in. 2002].

Skład izotopowy biogenicznego CO₂ jest uzależniony od składu izotopowego roślin, z których powstaje, od warunków w czasie dekompozycji [Deines, 1980], a także od wielkości kinetycznego frakcjonowania izotopów węgla podczas rozkładu substancji organicznej [Wynn i in., 2006]. Skład izotopowy węgla w substancji organicznej pochodzącej z roślin o typie fotosyntezy C3 średnio wynosi ok. -28‰ (przy zakresie od -34 do -22‰), z roślin typu C4 ok. -12‰ (przy zakresie od -17 do -9‰), natomiast z roślin typu CAM ok. -17‰ (przy zakresie od -34 do -10‰) [Deines, 1980, Cerling, 1984, Faure, 1986, O'Leary 1988, Boutton, 1991, Cerling, Quade, 1993, Grossman, 1997, Mook (red.), 2000]. Z badań dotyczących torfów i substancji organicznej zawartej w glebach oraz w strefie aeracji wynika zmienność δ¹³C sięgająca od -30,65 do -22,87‰ (tab. 2).

W przypadku torfów występujących w Polsce południowo-zachodniej (Szrenica, Zieleniec) oraz północno-wschodniej (Suche Bagno) wartości δ¹³C kształtują się na poziomie od ok. -29‰ do -22,87‰ [Jędrysek i in., 1995, Skrzypek, Jędrysek, 2005] (tab. 2).

Oprócz rodzaju roślinności (typ procesu fotosyntezy C3, C4, CAM), oraz wiążącym się z tym zasięgiem ich strefy korzeniowej, istotny wpływ na koncentracje oraz skład izotopowy dwutlenku węgla w powietrzu glebowym, a następnie jego uwalnianie do atmosfery mają następujące czynniki: 1) typ gleb (skład mineralogiczny i porowatość), 2) wilgotność, 3) temperatura (oraz zaleganie pokrywy śnieżnej) [Dudziak, Hałas, 1996a,b].

W zależności od wymienionych czynników skład izotopowy węgla w CO₂ w fazie gazowej w glebie i w strefie aeracji kształtuje się w zakresie od -30 do -16‰ (tab. 3).

Obserwowana jest także zmienność koncentracji i składu izotopowego węgla w fazie gazowej na poszczególnych głębokościach profilu glebowego [Dudziak, Hałas, 1996a,b]. Blisko powierzchni poziom CO₂ jest na ogół niski i wzrasta wraz z głębokością. W profilu pionowym stwierdzono także tendencję wzrostu wartości δ¹³C wraz z głębokością [Ehleringer i in., 2000, Wynn i in., 2006]. Przyczyną tego może być mieszanie substancji organicznej o różnym składzie izotopowym, ponieważ korzenie są bardziej wzbogacone w ¹³C niż inne części (np. liście) tej samej rośliny [Brugnoli, Farquhar, 2000, Wingate i in., 2010]. Różnica pomiędzy biomasa powyżej i poniżej powierzchni terenu sięgać może nawet około 1,5‰. Zmiana składu izotopowego δ¹³C dwutlenku węgla na poszczególnych głębokościach może wynikać także ze zróżnicowania izotopowego poszczególnych składników substancji organicznej, która podlega rozkładowi – np. w porównaniu do substancji organicznej całej rośliny lipidy, ligniny i

Tabela 2. Skład izotopowy węgla substancji organicznej w glebie i strefie aeracji
Table 2. Carbon isotope composition of organic matter in the soil and the aeration zone

Rodzaj próbki	Lokalizacja	δ ¹³ C(‰)	Autor
Torf	Bacho, To Daeng -Tajlandia	od -30,65 do -27,56	Jędrysek i in., 1995,
	Szrenica	od -26,74 do -22,87	
	Zieleniec	od -26,01 do -24,20	Skrzypek, Jędrysek, 2005
	Suche Bagno	od ok. -29 do ok. -25,5	
	Gleby przy rzece	Brocky Burn Szkocja	-26,8 (n=2)
-27,8 (n=2)			
Utwory strefy aeracji (piaszczyste gliny)	Inner Coastal Plane	od -23,9 do -22,9 (n=6)	Kirtland i in., 2005

Tabela 3. Skład izotopowy węgla w CO₂ w fazie gazowej gleby i strefy aeracji**Table 3.** Carbon isotope composition of CO₂ in the soil and the aeration zone

Rodzaj próbki	Lokalizacja	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰)	Autor
CO ₂ w strefie aeracji (piaszczyste gliny)	Inner Coastal Plane	rozkład składników organicznych od -20,0 do -16,0 oddychanie korzeniowe od -21,7 do -18,1 n=18	Kirtland i in., 2005
Glebowy CO ₂	Apeniny, Włochy	od -25,5 do -25,1 n=5	Scartazza i in., 2004
	okolice Ontario	od -30 do -19, śred. -23	Telmer, Veizer, 1999
	Brocky Burn, Szkocja	-25,2 do -17,2	Palmer i in., 2001
Las iglasty - strefa aeracji	Wyżyna Lubelska	od ok. -20 do ok. -18	Dudziak, Hałas, 1996 b
Łąka - strefa aeracji		od ok. -24 do ok. -20	
Las mieszany - strefa aeracji (0,4m ppt)	Puszcza Niepołomicka	-21,7 (lato), -19,5 (zima)	Gorczyca i in., 2003
Pole uprawne - strefa aeracji (0,4m ppt)	Harkłowa (150 km od Krakowa)	-26,1 (lato), -25,6 (zima)	
Łąka - strefa aeracji (0,4m ppt)		-25,3	
Podmokła łąka – strefa aeracji	Żabia Wola – Wyż. Lubelska	głęb. 0,1 m; od -22,05 do -21,10 głęb. 0,5 m; od -23,76 do -22,96	Szaran i in., 2005

celuloza są generalnie uboższe w ¹³C, podczas gdy cukry, aminokwasy, hemiceluloza i pektyny są bogatsze w ten składnik [Fritz, Fontes (red.) 1980, Boutton, 1996].

W środowisku naturalnym, zasobnym w substancję organiczną, przy jednoczesnym niedoborze tlenu może dochodzić do powstania metanu [Whiticar i in., 1986, Hornibrook i in., 2000a,b]. Gaz ten towarzyszy złożom torfów, stąd w języku potocznym nazywany gazem błotnym. W obszarach torfowisk i podmokłości występuje dość powszechnie, a strefa jego produkcji znajduje się od zaledwie kilku centymetrów do około 20 cm poniżej zwierciadła wody [Sundh i in., 1994, Clymo, Pearce, 1995]. Wahań zwierciadła wody przekładają się również na emisję metanu [Roslev, King, 1996]. Krótkotrwałe jego obniżenie (nawet o 5 cm) powoduje wzrost emisji metanu, podczas gdy długotrwałe obniżenie (o więcej niż 10 cm) powoduje spadek jego emisji. Skład izotopowy węgla w metanie biogenicznym ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) kształtuje się w zakresie od -110 do -50‰ [Whiticar i in., 1986, Whiticar, 1999]. Skład izotopowy metanu powstającego w torfowiskach Syberii mieści się w tym zakresie i $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ wynosi od -69,0 do -49,9‰ [Whiticar i in., 1986].

Metan znajduje się także w strukturze bogatych w związki organiczne ordowicko-sylurskich łupków, skąd zyskał miano gazu z łupków (metan termogeniczny), który jest przedmiotem prac poszukiwawczych i rozpoznawczych w strefie pasa ciągnącego się od Pomorza Zachodniego na północnym-za-

chodzie po Lubelszczyznę na południowym-wschodzie. Gaz ten jest jednym z produktów przemian termokatalitycznych materii organicznej. Termogeniczny metan odróżnić można od metanu biogenicznego na podstawie oznaczeń izotopowych węgla [Hakala, 2014, Sharma i in., 2014, Pelak, Sharma, 2015]. Metan termogeniczny wykazuje $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ w zakresie od -50‰ do -20‰, podczas gdy biogeniczny od -110 do -50‰ [Whiticar, 1999]. Metoda ta jest niezwykle istotna przy ocenie pochodzenia metanu w rejonie wydobywania gazu z łupków, gdzie istnieje ryzyko zanieczyszczenia stosunkowo płytkich stref gazem pochodzącym z głębokich stref, położonych głębiej niż 2–3 km.

ŚRODOWISKO PRZEKSZTAŁCONE ANTROPOGENICZNIE

Przykładem wykorzystania badań izotopowych węgla do wykazania zanieczyszczenia środowiska są analizy biogazu oraz wód podziemnych w składowisku odpadów oraz jego sąsiedztwie. Obecnie powstające składowiska muszą spełniać restrykcyjne kryteria, ograniczające do minimum negatywny wpływ inwestycji na środowisko. Istotny problem stanowią dawne obiekty, które zbudowane zostały w latach 60-tych ubiegłego wieku, bez uprzednio przygotowanej infrastruktury. Negatywne oddziaływanie takich obiektów na środowisko przyrodnicze jest udokumentowane badaniami naukowymi [Christensen i in., 2001, Cozarelli i in., 2000,

Tabela 4. Skład izotopowy węgla CO₂ i CH₄ w biogazie ze składowiska odpadów
Table 4. Carbon isotope composition of CO₂ and CH₄ in the biogas in landfill site

Lokalizacja	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ (‰)	Autor
USA	od ok. -9 do ok. +18	od ok. -56 do ok. -48	Hackley i in., 1996, Hornibrook i in., 2000 a,b
Illinois	od +8,2 do +14,0	od -57 do -53,3	Hackley i in., 1996
West US	od +9,5 do +9,6	od -60,0 do -58,8	
East US	od -7,4 do +12,4	od -55,5 do -51,0	
Indiana	od +16,1 do +16,6	od -52,1 do -48,5	Games, Hayes, 1976
Delaware	od +10,3 do +18,4	-	Baedecker, Back, 1979
pd. Kalifornia	+5,45 oraz +10,19	-	Kerfoot i in., 2003
Falköping	-	-54,34±0,05 n=3 -53,62±1,68 n=3	Börjesson in., 2001
Hökhuvud	-	-43,35±0,04 n=2 -58,56±1,39 n=4	

2011, Kerfoot i in., 2003, van Breukelen i in., 2003, Atekwana, Krishnamurthy 2004, Mohammadzdeh i in., 2005, Porowska, 2015].

Negatywne oddziaływanie składowiska wynika z faktu, iż biomasa organiczna składowana w składowiskach odpadów komunalnych ulega rozkładowi powodując powstawanie biogazu, potocznie nazywanego gazem wysypiskowym. W zależności od całokształtu złożonych warunków występujących w składowisku i wieku składowiska, biogaz w znaczącej ilości zawiera metan i dwutlenek węgla [Farquhar, Rovers, 1973, Rees, 1980, Bogner, Spokas, 1993, Walsh i in., 1993, Börjesson, Svensson, 1997, Kjeldsen i in., 2002]. Powstały w składowisku metan osiąga ujemne wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, mieszczące się w zakresie od -60 do -43‰, natomiast dwutlenek węgla zazwyczaj przyjmuje wartości dodatnie, przekraczające nawet +18,4‰ (tab. 4).

Powstały w składowisku biogaz jest najczęściej uwalniany do atmosfery (odgazowanie bierne), ale także ma możliwość migracji w strefie aeracji pod składowiskiem [Christophersen i in., 2001]. Metan przy dostępności tlenu ulega utlenieniu do dwutlenku węgla [Börjesson, Svensson, 1997, Börjesson i in., 2001], który w kontakcie z wodą podziemną ulega rozpuszczeniu do wolnego dwutlenku węgla i/lub jonu wodorowęglanowego i/lub jonu węglanowego (w zależności od odczynu środowiska). W konsekwencji tych procesów węgiel pochodzenia antropogenicznego znajduje odzwierciedlenie nie tylko w składzie izotopowym węgla strefy aeracji pod składowiskiem, ale także w zanieczyszczonych wodach podziemnych, poniżej składowiska odpadów, na kierunku ich przepływu w warstwie wodonośnej.

PODSUMOWANIE

Pomiar koncentracji związków węgla w powietrzu atmosferycznym, w glebie lub w strefie aeracji nie daje możliwości jednoznacznego wskazania źródła jego pochodzenia. Najczęściej węgiel w tych środowiskach pochodzi z wielu źródeł i aby określić ilościowy udział każdego z nich należy wytypować poszczególne źródła węgla i oznaczyć w nich skład izotopowy węgla. Następnie należy dokonać interpretacji wyników na podstawie dwu-, trzy- lub czteroskładnikowego modelu mieszania, w zależności od ilości źródeł węgla kształtujących skład izotopowy węgla w badanym środowisku.

Oznaczenia izotopowe węgla mogą być wykorzystywane do celów poznawczych i służyć np. do określenia genezy węgla w wybranym środowisku przyrodniczym. Badania izotopowe węgla znalazły również szerokie zastosowanie praktyczne i zostały wykorzystane w celu wykazania zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w rejonach dużych miast (Kraków, Lublin, Wrocław) oraz ośrodków przemysłowych (Wałbrzyski Okręg Węglowy).

Badania składu izotopowego węgla w biogazie powstającym w składowisku odpadów oraz w fazie gazowej strefy aeracji pod składowiskiem mogą służyć do oceny zasięgu oddziaływania składowiska odpadów komunalnych na otaczające środowisko. Węgiel pochodzenia antropogenicznego znajduje odzwierciedlenie nie tylko w składzie izotopowym węgla w powietrzu czy w strefie aeracji pod składowiskiem, ale także w zanieczyszczonych wodach podziemnych, krążących poniżej składowiska odpadów. Na podstawie pomiaru zawartości i oznaczeń izotopowych

węgla w biogazie istnieje możliwość oszacowania fazy aktywności składowiska odpadów komunalnych i prognozować zmiany, które będą zachodzić w przyszłości.

Badania metanu pod kątem zawartości i składu izotopowego węgla mogą być wykorzystywane w celu odróżnienia metanu pochodzenia biogenicznego (powszechnie powstającego w warunkach beztlenowych z udziałem bakterii) od metanu termogenicznego (występującego w złożach łupków). Reasumując, oznaczenia izotopowe węgla mogą być powszechnie stosowane w badaniach środowiska przyrodniczego, jeśli spełniony jest warunek, że węgiel pochodzący z różnych źródeł wykazuje zróżnicowanie pod względem składu izotopowego.

LITERATURA

- Andrews J.A., Harrison K.G., Matamala R., Schlesinger W.H., 1999. Separation of root respiration from total soil respiration using carbon-13 labeling during Free-Air Carbon Dioxide Enrichment (FACE). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63 (5), 1429–1435.
- Atekwana E.A., Krishnamurthy R.V., 2004. Dissolved Inorganic Carbon (DIC) in Natural Waters for Isotopic Analysis, chapter 10. [In:] De Groot P. A. (eds.) *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, Elsevier, vol. I, 203–228.
- Baedecker M.J., Back W., 1979. Hydrogeological Processes and Chemical Reactions at a Landfill. *Ground Water*, 17 (5), 429–437.
- Bogner J., Spokas K.A., 1993. Landfill CH₄: Rates, Fates, and Role in Global Carbon Cycle. *Chemosphere*, 26(1-4), 369–386.
- Börjesson G., Svensson G.H., 1997. Seasonal and diurnal methane emissions from a landfill and their regulation by methane oxidation. *Waste Manage. Res.*, 15, 33–54.
- Börjesson G., Chanton J., Svensson B.H., 2001. Methane Oxidation in Two Swedish Landfill Covers Measured with Carbon-13 to Carbon-12 Isotope Ratios. *Journal of Environm. Quality*, 30, 369–376.
- Boutton T.W., 1991. Stable carbon isotope ratios of natural materials, XI. Atmospheric, terrestrial, marine and freshwater environment. [In:] Coleman D.C., Fry B. (Eds.) *Carbon Isotope Techniques*. Academic Print, San Diego California, 173–186.
- Boutton T.W., 1996. Stable isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. [In:] *Mass Spectrometry of Soils*, 47–82.
- Brugnoli E., Farquhar G.D., 2000. Photosynthetic fractionation of carbon isotopes. [In:] Leegood RC, Sharkey TD, Von Caemmerer S (Eds.) *Photosynthesis: physiology and metabolism*. Kluwer, Dordrecht, 399–434.
- Cerling T.E. 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth Planet. Sc. Lett.* 71 (2), 229–240.
- Cerling T.E., Solomon D.K., Quade J., Bowman J.R., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 55, 3403–3405.
- Cerling T.E., Quade J., 1993. Stable Carbon and Oxygen isotopes in Soil Carbonates. [In:] Swart P.K, Lohmann K.C., Mckenzie J., Savin S. *Climate Change in Continental Isotopic Records*, American Geophysical Union.
- Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.-J., Heron G., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes, *Appl. Geochem.*, 16 (7-8), 659–718.
- Christophersen M, Kjeldsen P, Holst H, Chanton J., 2001. Lateral gas transport in soil adjacent to an old landfill: factors governing emissions and methane oxidation. *Waste Manag. Res.*, 19 (6), 595-612.
- Clymo R.S., Pearce D.M.E., 1995. Methane and Carbon Dioxide Production in Transport through and Efflux from a Peatland *Philosophical Transactions. Physical Sciences and Engin.*, 351, 249–259.
- Cozzarelli J.M., Sufliya J.M., Ulrich G.A., Harris S.H., Scholl M.A., Schlottman J.L., Christenson S., 2000. Geochemical and microbiological methods for evaluating anaerobic processes in an aquifer contaminated by landfill leachate. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4025–4033.
- Cozzarelli I.M., Böhlke J.K., Masoner J., Breit G.N., Lorah M.M., Tuttle M.L.W., Jaeschke J.B., 2011. Biogeochemical evolution of a landfill leachate plume. Norman, Oklahoma. *Ground Water*. 49 (5), 663–687.
- Craig H, Chou CC, Welhan JA, Stevens CM, Engelkemeir A., 1988. The isotopic composition of methane in polar ice cores. *Science*. 242 (4885), 1535–1539.
- Deines P., 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. [In:] Fritz P., Fontes J.C., (Eds.) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, vol. 1, 329–406.
- Drever J.I., 1982. *The Geochemistry of natural waters*. Prentice Hall, Inc, Englewood Cliffs. Printed in the United States of America.
- Dudziak A., Hałas S., 1996 a. Influence of freezing and thawing on the carbon isotope composition in soil CO₂. *Geoderma*, 69, 209–216.
- Dudziak A., Hałas S., 1996 b. Diurnal cycle of carbon isotope ratio in soil CO₂ in various ecosystems. *Plant and Soil*, 183, 291–299.

23. Ehleringer J.R., Buchmann N., Flanagan L.B., 2000. Carbon isotope ratios in belowground carbon cycle processes. *Ecolog. Applic.*, 10, 412–422.
24. Farquhar G.J., Rovers F.A., 1973. Gas production during refuse decomposition, *Air, Water and Soil Pollution* 2 (4), 483–495.
25. Faure G., 1986. *Principles of Isotope Geology*, second edition. John Wiley and Sons, New York.
26. Fritz P., Fontes J.C. (Eds.) 1980. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. 1. Elsevier, Amsterdam.
27. ftp.cmdl.noaa.gov (dostęp: 18.07.2015)
28. Games L.M., Hayes J.M., 1976. On the mechanisms of CO₂ and CH₄ production in natural anaerobic environments. W: Jerome O. (red.), *Environ. Biogeochem.*, 1, 51–73.
29. Gorczyca Z., Róžański K., Kuc T., Michalec B., 2003. Seasonal variability of the soil CO₂ flux and its isotopic composition in southern Poland, *Nukleonika, The International Journal of Nuclear Research*, vol. 48 (4), 187–196.
30. Górka M., Sauer P.E., Lewicka-Szczebak D., Jędrysek M.O., 2011. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO₂, *Environ. Pollut.* 159, 294–301.
31. Grossman E.L., 1997. Stable carbon isotopes as indicators of microbial activity in aquifers. [In:] Hurst C.I. (ed.) *Manual of environmental microbiology*. American Society for Microbiology, Washington D C, 565–576.
32. Hackley K.C., Liu C.L., Coleman D.D., 1996. Environmental. isotope characteristics of landfill leachates and gases, *Ground Water*, 34, 827–836.
33. Hakala J.A., 2014. Use of stable isotopes to identify sources of methane in Appalachian Basin shallow groundwaters: a review, *Environ. Sci. Processes Impacts*, 16, 2080–2086.
34. Hanson P.J., Edwards N.T., Garten C.T., Andrews J.A., 2000. Separating root and soil microbial contributions to soil respiration: A review of methods and observations, *Biogeochemistry*, 48, 115–146.
35. Hornibrook E.R.C., Longstaffe F.J., Fyfe W.S., 2000a. Factors influencing stable-isotope ratios in CH₄ and CO₂ within subenvironments of freshwater wetlands: implications for δ-signatures of emissions, *Isotopes in Environment. and Health Studies*, 36, 151–176.
36. Hornibrook E.R.C., Longstaffe F.J., Fyfe W.S., 2000b. Evolution of stable carbon-isotope compositions for methane and carbon dioxide in freshwater wetlands and other anaerobic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1013–1027.
37. Inoue H., Sugimura Y., 1984. Diurnal change in ¹³C of atmospheric CO₂, at Tsukuba, Japan. *Geochem. J.*, 18, 315–320.
38. Jędrysek M.O., Skrzypek G., Wada E., Doroszko B., Kral T., Pazar A., Vijarnsorn P., Yasuo T., 1995. Analiza d¹³C i d³⁴S w profilach torfowych z zmiany globalne. *Przeegl. Geol.*, 43 (12), 1004–1010.
39. Keeling C.O., 1961. The concentration and isotope abundances of carbon dioxide in rural and marine air. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 24, 277–298.
40. Kerfoot H.B., Baker J.A., Burt D.M., 2003. The use of isotopes to identify landfill gas effect on groundwater. *J. Environ. Monit.* 5, 896–901.
41. Kirtland B.C., Aelion C.M., Stone P.A., 2005. Assessing in situ mineralization of recalcitrant organic compounds in vadose zone sediments using δ¹³C and ¹⁴C measurements. *Journal of Contaminant Hydrology*, 76, 1–18.
42. Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H., 2002. Present and Long Term Composition of MSW Landfill Leachate – A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32 (4), 297–336.
43. Korus A., Kotarba M., Nęcki J., 2002. Stężenie i skład izotopowy metanu atmosferycznego w Wałbrzyskim Okręgu Węglowym. *Technika jądrowa w przemyśle, medycynie, rolnictwie i ochronie środowiska*. t. 1, 232–235.
44. Kuc T., Zimnoch M., 1994. Evolution of isotopic composition and concentration of atmospheric CO₂ as result of anthropogenic influences. *Geograph. Pol.*, 62, 61–72.
45. Kuc T., Zimnoch M., 1998. Changes of the CO₂ sources and sinks in a polluted urban area (South Poland) over the last decade, derived from the carbon isotope composition. *Radiocarbon*, 40, 417–423.
46. Kuc T., Róžański K., Nęcki J.M., Zimnoch M., Korus A., 2003. Anthropogenic emission of CO₂ and CH₄ in an urban environmen. *Applied Energy*, 75 (3-4), 193–203.
47. Li S-L., Liu C-Q., Tao F-X., Lang Y-C., Han G-L., 2005. Carbon Biogeochemistry of Ground Water. Guiyang, Southwest China, *Ground Water*, 43 (4), 494–499.
48. Lowe D.C., Brenninkmeijer C.A.M., Manning M.R., Sparks R.J., Wallace G., 1988. Radiocarbon determination of atmospheric methane at Baring Head. New Zealand, *Nature*, 332, 522–525.
49. Mohammadzadeh H., Clark I., Marschner M., St-Jean G., 2005. Compound Specific Isotopic Analysis (CSIA) of landfill leachate DOC components. *Chem. Geol.*, 218, 3–13.
50. Mook W.G., Koompans M., Carter A.F., Keeling C.D., 1983. Seasonal, latitudinal and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric CO₂. Results from land stations. *J. Geophys. Res.*, 88, 10915–10933.
51. Mook W.G. (Ed.), 2000. *Environmental isotopes in*

- the hydrological cycle. Principles and applications. Vol. I. Introduction – theory, methods, review. Technical Documents in Hydrology, No. 39, Vol. I, UNESCO, Paris, 1–280.
52. Mook W.G. (Ed.), 2001. Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications. Col. II. Atmospheric Water. Technical Documents in Hydrology, No. 39, Vol. II, UNESCO, Paris, 1–113.
 53. Nęcki J. M., Schmidt M., Różański K., Zimnoch M., Korus A., Lasa J., Graul R., Levin I., 2003. Six-year record of atmospheric carbon dioxide and methane at a high-altitude mountain site in Poland. *Tellus*, 55B, 94–104.
 54. Nęcki J.M., Chmura Ł., Zimnoch M., Różański K., 2013. Impact of Emissions on Atmospheric Composition at Kasprowy Wierch Based on Results of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Monitoring. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 22, No. 4, 1119–1127.
 55. O’Leary M.H., 1988. Carbon isotopes in photosynthesis. *BioScience*, 38, 328–336.
 56. Palmer S.M., Hope D., Billett M.F., Dawson J.J.C., Bryant C.L., 2001. Sources of organic and inorganic carbon in a headwater stream: Evidence from carbon isotope studies. *Biogeochem.* 52, 321–338.
 57. Pelak A.J., Sharma S., 2015. Surface water geochemical and isotopic variations in an area of accelerating Marcellus Shale gas development. *Environmental Pollution*, 195, 91–100.
 58. Porowska D., 2015. Determination of the origin of dissolved inorganic carbon in groundwater around a reclaimed landfill in Otwock using stable carbon isotopes. *Waste Management*, 39, 216–225.
 59. Rees J.F., 1980. The fate of carbon compounds in the landfill disposal of organic matter. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 30, 161–175.
 60. Roslev P., King G. M., 1996, Regulation of methane oxidation in a freshwater wetland by water table changes and anoxia. *Microbiol. Ecol.*, 19, 105–115.
 61. Różański K., Korus A., Kuc T., Nęcki J.M., Zimnoch M., Gorczyca Z., 2003. Wyznaczenie zmienności stężenia atmosf. dwutlenku węgla, metanu i szesciofluorku siarki dla rejonu Polski i Europy Śr. (<http://www.ftj.agh.edu.pl/~zfs/kaslab/pliki/RaportKoncowy>)
 62. Scartazza A., Mata C., Matteucci G., Yakir D., Moscatello S., Brugnoli E., 2004. Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ of photosynthetic products and ecosystem respiratory CO_2 and their responses to seasonal climate variability. *Oecologia*, 140 (2), 340–351.
 63. Sharma S., Mulder M.L., Sack A., Schroeder K., Hammack R., 2014. Isotope Approach to Assess Hydrologic Connections During Marcellus Shale Drilling. *Groundwater*, vol. 52 (3), 424–433.
 64. Skrzypek G., Jędrysek M.O., 2005. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio in peat cores: record of past climates. [In:] Lichtfouse E., Schwarzbauer J., Robert D. (Eds.) *Environmental Chemistry – Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*. Springer-Verlag, 65–73.
 65. Sundh I., Nilsson M., Grynberg G, Svensson B.H., 1994. Depth distribution of microbial production and oxidation of methane in Sphagnum dominated peatlands. *Microbial Ecology*, 27, 253–265.
 66. Szaran J., 2000. Wahania koncentracji i składu izotopowego w atmosferycznym CO_2 . *Przeegl. Geol.*, 48 (10), 941–946.
 67. Szaran J., Dudziak A., Trembaczowski A., Niezgodna H., Hałas S., 2005. Diurnal variations and vertical distribution of $\delta^{13}\text{C}$, and concentration of atmospheric and soil CO_2 in a meadow site, SE Poland. *Geological Quarterly*, 49 (2), 135–144.
 68. Telmer K., Veizer J., 1999. Carbon fluxes, pCO_2 and substrate weathering in a large northern river basin. Canada: carbon isotope perspectives, *Chemical Geol.*, 159, 61–86.
 69. Van Breukelen, B.M., Röling, W.F.M., Groen, J., Griffioen, J., Van Verseveld, H.W., 2003. Biogeochemistry and isotope geochemistry of a landfill leachate plume. *J. Contam. Hydrol.* 65, 245–268.
 70. Walsh D.C., LaFleur R.G., Bopp R.F., 1993. Stable carbon isotopes in dissolved inorganic carbon of landfill leachate. *Ground Water Manage.* 16, 153–167.
 71. Wessolek G., Schwärzel K., Renger M., Sauerbrey R., Siewert C., 2002. Soil hydrology and CO_2 release of peat soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 165, 494–500.
 72. Whiticar M.J., Faber E., Schoell M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation – Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, n. 5, 693–709.
 73. Whiticar M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, 161, 291–314.
 74. Wingate L., Ogee J., Burlett R., Bosc A., Devaux M., Grace J., Loustau D., Gessler A., 2010. Photosynthetic carbon isotope discrimination and its relationship to the carbon isotope signals of stem, soil and ecosystem respiration. *New Phytologist*, 1–10.
 75. Wynn J.G., Harden J.W., Fries T.L., 2006. Stable carbon isotope depth profiles and soil organic carbon dynamics in the lower Mississippi Basin. *Geoderma*, 131, 89–109.
 76. Zimnoch M., Nęcki J.M., Florkowski T., Neubert R.E.M., 2004. Diurnal variability of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric CO_2 in the urban atmosphere of Kraków, Poland. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 40 (2), 129–143.