

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ
v PRAZE**

**Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření**



Diplomová práce

Modelování cyklu izotopů uhlíku v přírodě

Autor: Bc. David John
Vedoucí: Ing. Kateřina Pachnerová Brabcová, Ph.D.
Akademický rok: 2020/2021



Katedra: KDAIZ

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: Bc. David John

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Dozimetrie a aplikace ionizujícího záření

Název práce: Modelování cyklu izotopů uhlíku v přírodě
(česky)

Název práce: Model of carbon isotopes cycle in nature
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Teoretické studium globálního cyklu uhlíku a jeho izotopů, způsobů modelování cyklu a kalibrační křivky ^{14}C používané pro radiouhlíkové datování.
2. Další vývoj a úpravy modelu globálního cyklu uhlíku vytvořeného v rámci výzkumného úkolu, zejména zpřesnění simulace rozložení izotopu ^{14}C .
3. Navržení hypotézy o mechanismech stojících za některými specifickými jevy na kalibrační radiouhlíkové křivce (například tzv. píky, antipíky, plata, strmé části a podobně) a testovat je pomocí daného modelu a dostupných dat.

Doporučená literatura:

- [1] PRENTICE, I.C. et al. *The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide*. HOUGHTON, R.A. et al. *Climate Change 2001: The Scientific basis*. First edition. Cambridge University Press, 2001. ISBN 0521 01495 6.
- [2] SVETLIK, I, A J T JULI, M MOLNÁR, et al. The Best possible Time resolution: How precise could a Radiocarbon dating method be? *Radiocarbon*. 2019, **61**(6), 1729-1740. ISSN 0033-8222. DOI:10.1017/RDC.2019.134.
- [3] JAIN, Atul K., Haroon S. KHESHGI a Donald J. WUEBBLES. A globally aggregated reconstruction of cycles of carbon and its isotopes. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*. 2017, **48**(4), 583-600. ISSN 1600-0889. DOI: 10.3402/tellusb.v48i4.15933.

Jméno a pracoviště vedoucího diplomové práce:

Ing. Kateřina Pachnerová Brabcová, Ph.D.
Ústav jaderné fyziky AV ČR, v.v.i.
Oddělení dozimetrie záření
Na Truhlářce 39/64
180 00 Praha 8


Jméno a pracoviště konzultanta diplomové práce:

RNDr. Pavel Kunderát, Ph.D.
Ústav jaderné fyziky AV ČR, v.v.i.
Oddělení dozimetrie záření
Na Truhlářce 39/64
180 00 Praha 8

Datum zadání diplomové práce: 19. 2. 2021

Termín odevzdání diplomové práce: 5. 1. 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.


.....
garant oboru


.....
vedoucí katedry


.....
děkan

V Praze dne 19.2.2021



Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

v Praze

.....
Bc. David John

Poděkování

Rád bych upřímně poděkoval všem, kteří svými postřehy, zkušenostmi a radami přispěli ke vzniku této práce. Jmenovitě mé vedoucí, Ing. Kateřině Pachnerové Brabcové, Ph.D. a odborným konzultantům RNDr. Pavlu Kunderátovi, Ph.D. a Ing. Ivu Světlíkovi, Ph.D.

Bc. David John

Název práce: Modelování cyklu izotopů uhlíku v přírodě

Autor: Bc. David John

Obor: Dozimetrie a aplikace ionizujícího záření

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Kateřina Pachnerová Brabcová, Ph.D., Oddělení dozimetrie záření, Ústav jaderné fyziky Akademie věd ČR, Na Truhlářce 39/64, 180 00 Praha 8

Konzultant: RNDr. Pavel Kundrát, Ph.D., Oddělení dozimetrie záření, Ústav jaderné fyziky Akademie věd ČR, Na Truhlářce 39/64, 180 00 Praha 8

Abstrakt: V důsledku probíhajících klimatických změn je v poslední době věnována stále větší pozornost přírodnímu cyklu uhlíku. Radioaktivní izotop uhlíku ^{14}C , využívaný jinak zejména v radiouhlíkovém datování, je ideální stopovač biologických a fyzikálně chemických procesů uhlíkového cyklu, s jehož pomocí je možné stanovit velikost jednotlivých složek a toků mezi nimi, případně charakteristické doby zadržení. Matematické modelování uhlíkového cyklu má velký význam v interpretaci pozorované reality a odhalování procesů, které ji způsobily, ale také ve schopnosti předkládat budoucí možné scénáře, například koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře při různých objemech emisí. V této práci je prezentován model sestavený z homogenní atmosféry, svrchní vrstvy oceánu, oceánu s jednorozměrnou difuzí a dvousložkové biosféry. Model byl ověřen na datech atmosférického oxidu uhličitého, $\Delta^{14}\text{C}$ a $\delta^{13}\text{C}$. S pomocí validovaného modelu jsme sestavili několik možných scénářů budoucího vývoje CO_2 v atmosféře a pokusili se o interpretaci píku v letech 774 – 775 n.l. pozorovaného na radiouhlíkové kalibrační křivce.

Klíčová slova: Radiouhlík, Globální cyklus uhlíku, Modelování, Atmosférický CO_2

Title: **Model of carbon isotopes cycle in nature**

Author: Bc. David John

Abstract: Carbon cycle receives a growing attention, in particular in connection with the climate change. Radiocarbon (^{14}C) serves not only as the well-known basis of a dating technique, but also as a tracer of the global carbon cycle, enabling one to assess the sizes of diverse compartments, fluxes between them and the related characteristic times. Mathematical modelling of the carbon cycle helps integrate the measurements, estimate the roles of underpinning processes, and provide predictions, for instance on future CO_2 concentrations in the atmosphere for various emission scenarios. We present a model based on a single-box atmosphere, an ocean surface layer, one-dimensional diffusive ocean, and a two-box biosphere. We discuss its validation against measured data of atmospheric CO_2 , $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$, predictions on future CO_2 levels, and interpretation of the 774 - 775 AD peak on the radiocarbon calibration curve.

Key words: Radiocarbon, Global carbon cycle, Modelling, Atmospheric CO_2

Obsah

1	Úvod	8
1.1	Kontext diplomové práce	8
1.2	Význam uhlíku a jeho izotopů	9
1.2.1	Radiouhlíkové datování	11
1.3	Globální cyklus uhlíku a jeho izotopů	13
1.3.1	Vodní složka uhlíkového cyklu	14
1.3.2	Atmosférická složka uhlíkové cyklu	18
1.3.3	Biota, detrit a půdy jako součást C-cyklu	19
1.3.4	Antropogenní vliv na koloběh uhlíku	20
2	Materiály a metody	22
2.1	Modelování uhlíkového cyklu	22
2.2	Bilanční model cyklu uhlíku jako prvku	27
2.2.1	Atmosférická složka cyklu	28
2.2.2	Vodní složka cyklu	29
2.2.3	Biota, detrit a půdy	30
2.2.4	Převod modelu C-cyklu na numerickou úlohu	30
2.3	Bilanční model cyklu uhlíkových izotopů	32
3	Výsledky	35
3.1	Validace a srovnání s výzkumným úkolem	35
3.2	Testování jevu na kalibrační křivce	37
3.3	Predikce vývoje CO ₂ v atmosféře	37
4	Diskuze	38
5	Závěr	40
6	Seznam použité literatury	41

1 Úvod

1.1 Kontext diplomové práce

Podnět k této práci vzešel od skupiny zabývající se radiouhlíkovým datováním na Oddělení dozimetrie záření Ústavu jaderné fyziky AV ČR. V rámci určování stáří vzorků pomocí ^{14}C je nutné provádět opravy vzhledem ke dlouhodobě kolísající aktivitě tohoto radioizotopu v přírodě. Možnosti a efektivita takových oprav se odvíjí od našeho porozumění dynamice koloběhu uhlíku a jeho izotopů, zejména pak znalosti míry vlivu jednotlivých složek cyklu. Ing. Ivo Světlík, Ph.D. navrhl hypotézu o velikosti příspěvku biotické složky na vývoj ^{14}C v atmosféře. Ta říká, že vzhledem k relativně krátké době zadržení vůči poločasu přeměny ^{14}C , biota významně neovlivňuje atmosferické rovnovážné zastoupení ^{14}C . Ověření této hypotézy jen na základě měření aktivity ve vzorcích však není možné, vzhledem ke značné komplexnosti a provázanosti celého cyklu, proto bylo rozhodnuto o jejím dalším testování pomocí vhodného matematického modelu.

Sestavení modelu bylo původně koncipováno jako adaptace některého již publikovaného modelu, ve formě dvousemestrální práce, tzv. výzkumného úkolu, pod vedením Ing. Kateřiny Pachnerové Brabcové, Ph.D., a začalo v březnu 2020. Od počátku padlo rozhodnutí nepokoušet se reprodukovat aktuální nejextenzivnější modely, pro které nemáme dostatečné technické zázemí, ale naopak se pokusit využít skutečnosti, že díky Moorově zákonu se některé starší, avšak v řadě ohledů stále kompetitivní modely, stávají řešitelnými i s běžně dostupnou výpočetní technikou. Postupně se začalo ukazovat, že oproti vzorovým modelům bude nutné provádět výraznější úpravy než se zpočátku zdálo, jednak vzhledem k zpřesňujícímu se pochopení některých procesů (např. vlivu planktonu), jednak i vzhledem k našemu specifickému cíli. Proto se projekt plynule stal i tématem diplomové práce a jako odborný konzultant, se specializací a mnohaletou praxí v oboru matematické modelování, se v lednu 2021 připojil RNDr. Pavel Kunderát, Ph.D.

Předkládaná diplomové práce zahrnuje stručné představení uhlíkového cyklu na Zemi, jeho vývoj, způsoby a úskalí jeho modelování, a také některé zajímavé souvislosti tématu vzhledem k dnes hojně diskutované otázce globálních klimatických změn. Dále práce popisuje námi sestavený model a prezentaci dosavadních výsledků. I přes slibné pokroky jsme v současnosti zatím nedosáhli stádia, kdy bychom k navržené hypotéze mohli zaujmout jednoznačné stanovisko. Naplnění tohoto cíle bude nejdříve možné až v rámci plánované navazující dizertační práce. Přesto jsme už nyní schopni ukázat první zajímavé výsledky, které jsme již také představili širší odborné veřejnosti. Stalo se tak v podobě posteru na mezinárodní konferenci 3rd International Radiocarbon in the Environment Conference, která se konala 5.–9.7.2021 v polských Gliwicích [1], dále formou přednášky na konferenci Dny radiační ochrany 2021 v listopadu 2021 [2], a konečně článkem zaslaným k recenznímu řízení do impaktového časopisu [3].

1.2 Význam uhlíku a jeho izotopů

Uhlík hraje zcela zásadní roli v řadě procesů na Zemi i v kosmickém prostoru. Je čtvrtým nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru, jeho jádra významně ovlivňují životní cykly hvězd, jeho sloučeniny zásadním způsobem utváří teplotní a klimatické podmínky zemského povrchu a tvoří základní stavební kámen všech známých forem života.

V naší sluneční soustavě se uhlík z převážné části zrodil na samém konci života hvězdy, která předcházela Slunci, termojadernou fúzí lehčích prvků. Dnešní Slunce množství uhlíku fakticky zachová, přestože přeměna C-jader je důležitým zdrojem energie hvězd a výrazně prodlužuje jejich životnost. V takzvaném CNO cyklu hvězd jsou totiž uhlíková jádra vystavena interakci s protony, sérií syntéz dočasně vznikají těžší jádra za emise energie v různých formách, které přispívají k vyrovnávání gravitačního tlaku. Na konci tohoto procesu se obnovuje původní uhlíkové jádro a jako produkt se uvolňuje nově vzniklé jádro hélia. Bez CNO cyklu by gravitační smršťování urychlovalo přímou syntézu vodíkových jader, což by vedlo k rychlému růstu aktivity Slunce a jeho tepelnému vyzařování, takže by dnes na Zemi už pravděpodobně nepanovaly podmínky slučitelné ani s existencí kapalné vody. Od tohoto nevyhnutelného stavu nás však, i díky uhlíku, dělí miliardy let [4].

Specifická konfigurace elektronového obalu propůjčuje uhlíku nesmírnou variabilitu v možném počtu, typu a energii chemických vazeb. Díky tomu se tento prvek může vyskytovat v nespočetném množství různých konformací a druhů chemických sloučenin s širokou paletou specifických vlastností. Řada uhlíkových plynů například vykazuje relativně vysokou reflexní účinnost vůči tepelnému záření a plní tak úlohu termoregulační složky planetárních atmosfér. Fyzikálně-chemické vlastnosti řady uhlíkových sloučenin rovněž vykazují komplexní citlivost na okolní podmínky, jde zřejmě o jednu z hlavních příčin, proč se tak mimořádně křehké a přitom složité systémy jako živé organismy zformovaly právě na uhlíkové bázi.

Atomy uhlíku mají tři přírodní izotopy. Stabilní izotopy ^{12}C a ^{13}C nejsou produktem žádných významných přírodních přeměnových řad, jejich celkový globální poměr se tedy nemění. Tradičně se podíl počtu atomů ^{12}C a ^{13}C ve vzorku vyjadřuje veličinou $\delta^{13}\text{C}$

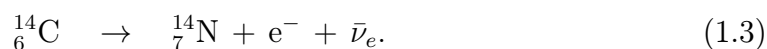
$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{vzorek}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{VPDB}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ [‰]}, \quad (1.1)$$

kde VPDB je označení pro materiály v minulosti měřené vůči původnímu, dnes již zcela spotřebovanému, etalonu PDB. Za tento poměr jsme přijali nejčastěji citovanou hodnotu 1,12372 ‰ [5]. Ve většině vzorků $\delta^{13}\text{C}$ nabývá záporných hodnot, do několika desítek ‰. Důvodem těchto drobných odchylek jsou mírně odlišné vlastnosti izotopů, primárně hmotnosti či případně spinu, které mohou při některých procesech (např. fotosyntéza, rozpouštění či srážení látek) velmi mírně zvýhodňovat některé izotopy, zpravidla ty lehčí. Těmto jevům se souhrnně říká izotopická frakcionace [6].

Třetí přírodní izotopickou formu uhlíku představuje radionuklid ^{14}C , jehož jediným významným přírodním původcem na Zemi jsou neutrony sekundárního kosmického záření interagující s dusíkem



Tato geneze probíhá z převážné části v troposféře, ve výškách asi 9 – 15 km nad zemí, rychlostí zhruba 1 – 2 atomy na cm^2 zemské plochy za sekundu [7]. Důsledkem je průběžný přírůstek tohoto radioizotopu, který se ve vzduchu oxiduje, mísí se s ostatním oxidem uhličitým a díky velmi blízkým fyzikálně-chemickým vlastnostem sleduje totožný koloběh jako atomy stabilních izotopů uhlíku. Až na frakcionaci, která se u ^{14}C projevuje přibližně s druhou mocninou výrazněji než v případě ^{13}C [8], a omezenou dobou existence jádra ^{14}C . Tento tzv. radiouhlík se řadí mezi β^- aktivní zářiče s maximální energií 156 keV a podléhá s poločasem $T = 5\,730$ let opětovné přeměně na jádro dusíku



Působením zmíněných procesů se v povrchových vrstvách Země ustanovuje dynamické rovnovážné zastoupení ^{14}C . Vzhledem ke krátkému poločasu radiouhlíku vůči časovému rozpětí geologických pochodů, není pronikání ^{14}C do hlubších vrstev efektivně možné. Při povrchu, tedy např. v atmosféře, oceánu nebo živých organismech, ale v přírodních vzorcích řádově platí, že na jeden atom ^{14}C připadá 10^{12} atomů ^{12}C a 10^{10} atomů ^{13}C . Tomu odpovídá typická měrná aktivita v uhlíkové izotopické směsi okolo 226 Bq/kg. Stalo se zvykem udávat zastoupení ^{14}C ve vzorku přes tuto měrnou aktivitu A , pomocí veličiny $\Delta^{14}\text{C}$

$$\Delta^{14}\text{C} = \left(\frac{A_{\text{vzorek}}}{A_{\text{ABS}}} \left(\frac{475 - \delta^{13}\text{C}}{500} \right) - 1 \right) \cdot 1000 \text{ [‰]}, \quad (1.4)$$

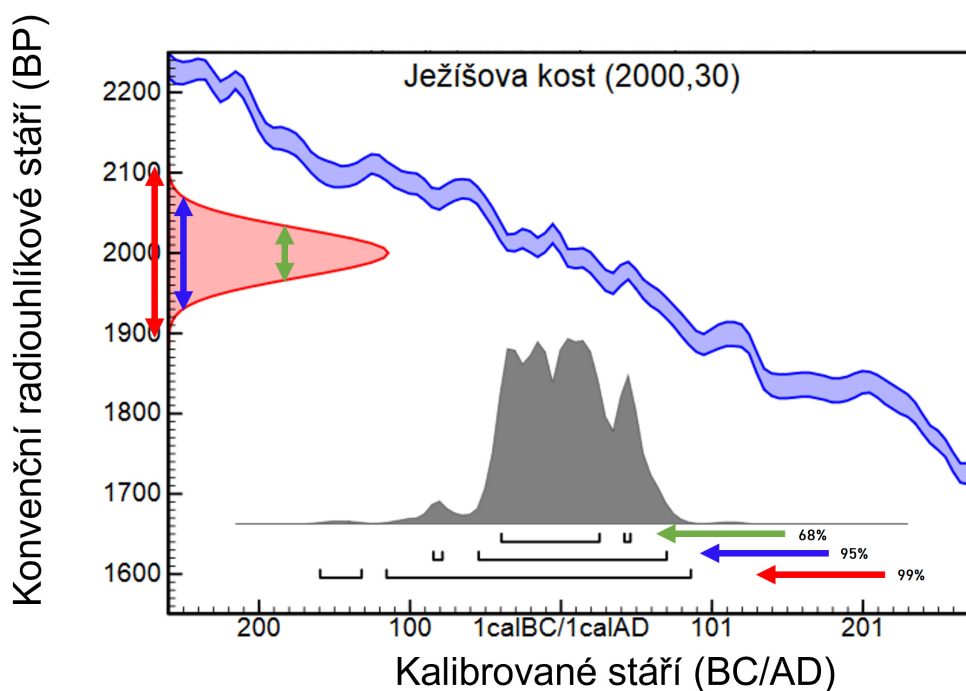
kde $A_{\text{ABS}} = 226,1$ Bq/kg je konvenční 95% aktivita OxA-I standardu v roce 1950 [9]. Nutno dodat, že $\Delta^{14}\text{C}$ byla původně zavedena pro datování biologických vzorků, proto také v sobě zahrnuje empirický přepočítání A_{vzorek} na takovou aktivitu, jakou by měl v případě, byl-li by dřevem s $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$. Veličina se však prosadila i při popisu zcela abiotických a bezvěkových uhlíkových rezervoárů, typu atmosféra či oceán.

Analýza izotopického složení nachází velmi široké uplatnění v řadě oborů. V mnoha případech totiž není možné provádět přímá měření výměnných procesů mezi a uvnitř uhlíkových rezervoárů, lze však s mimořádnou přesností měřit vývoj jejich $\delta^{13}\text{C}$, $\Delta^{14}\text{C}$ a odtud pak tyto jevy zpětně kvantifikovat a lépe pochopit. Izotopy uhlíku tak hrají roli přirozených stopovačů všech biologických, a mnoha důležitých chemických a fyzikálních procesů. Systematická měření radiouhlíku přinesla zásadní poznatky např. při studiu fotosyntézy, oceánského proudění, precizní chronologizace v archeologii, chování skleníkových plynů, nebo vůbec nejaktuálněji se využívá jako exaktní forenzní metoda při vyšetřování pytláctví, nelegálního obchodu se slonovinou a ochraně kriticky ohrožených druhů [10].

1.2.1 Radiouhlíkové datování

Základní myšlenka radiouhlíkového datování, publikovaná roku 1946 W. F. Libbym [11], vychází z předpokladu, že pokud je materiál zapojen do globálního koloběhu uhlíku, jeho izotopické složení je vyrovnáváno s okolním prostředím. Pak pokles jeho aktivity ^{14}C vůči prostředí musí dle přeměnového zákona odpovídat době, která uplynula od přerušení výměny s okolím. Takovým přerušením bývá zpravidla buď konečné vyhasnutí metabolismu, či případně dokončení růstové fáze dané tkáně u dlouhověkých organismů. Na počátku se předpokládala existence jediné globální rovnovážné $\Delta^{14}\text{C}$, jejíž hodnota se odvozovala od atmosferického $^{14}\text{CO}_2$. Testy jaderných zbraní v 50. letech však záhy demonstrovaly, jak rychle a výrazně se může tato referenční úroveň změnit [12]. A zanedlouho se rovněž zjistilo, že existují i neantropogenní, jak lokální tak časové variability, které si žádají korekce a zavedení série referenčních kalibračních křivek, které se pravidelně revidují a aktualizují [13].

V současné době jsou používány křivky s koncovkou 20, která odráží rok poslední aktualizace (2020). Dle typu vzorku se pro kalibraci volí buď atmosférické křivky IntCal20 [14] pro severní a SHCal20 [15] pro jižní polokouli, případně série tzv. bombových kalibračních křivek pokrývající období od roku 1950 [16]. Konečně pro mořské vzorky byla sestavena křivka Marine20 [17].



Obr. 1.1: Příklad datování pomocí kalibrační křivky IntCal20 [14] - aktivita ^{14}C imaginárního vzorku vyjádřená ve formě konvenčního radiouhlíkové stáří (jak dlouho by musel být deponován ^{14}C standard, aby jeho konečná aktivita s Libbyho hodnotou poločasu 5568 let odpovídala naměřené aktivitě vzorku, v letech k roku 1950 [9]) a následně přenesená i se svou nejistotou na časovou osu s odpovídající hladinou pravděpodobnosti. Provedeno v programu Oxcal 4.3.2.

Lokální rozdíly $\Delta^{14}\text{C}$ je možné spojovat s vlastní strukturou prostředí, např. čím dále od oceánu, tím méně se může projevovat jeho filtrační působení na danou část atmosféry a ukládání části kosmogenní produkce do hlubokého oceánu. Jiný příklad může být tropopauza tvořící určitou přestupní bariéru mezi stratosférou a troposférou. Co se týká fluktuací $\Delta^{14}\text{C}$ v čase, nejčastější příčiny se hledají v proměnlivosti kosmogenní produkce, sluneční aktivity a magnetického pole Země. Jsou však známá i období, kdy vývoj atmosférického ^{14}C prokazatelně šel proti trendům udávaným těmito faktory. Do hry totiž ještě navíc vstupují změny spojené s průběžným vývojem klimatu, uvolňování plynů z ledovců, proměny rozlohy permafrostu, či změny oceánského proudění, schopné dlouhodobě posunout dynamickou rovnováhu ^{14}C v atmosféře. V tomto smyslu zůstává stále otevřená otázka, zda a případně do jaké míry mohou na radiouhlíkový cyklus působit změny v biotě. Taková znalost by mohla přinést nejen efektivnější opravy při radiouhlíkovém datování, ale potenciálně otevřít cestu k tomu, abychom kromě stárí mohli z posloupností vzorků vyčíst i další údaje, např. o prostředí, klimatu, kosmogenní produkci apod., v jakých se formovaly.

V roce 2021 naše skupina radiouhlíkového výzkumu v rámci projektu RAMSES stála u uvedení do provozu nového atomového hmotnostního spektrometru, který umožňuje měření hladin izotopů uhlíku až o šest řádů přesněji než bylo možné konvenčními radiometrickými metodami. V blízké budoucnosti se toto pracoviště stane zdrojem množství původních a precizních měření. Součástí plánované činnosti je matematické modelování koloběhu nuklidů, které tak bude mít možnost z tohoto jedinečného potenciálu těžit a vhodně ho doplňovat. V rámci této práce byl řešen první krok na cestě k tomuto cíli: sestavení agregovaného modelu globálního koloběhu uhlíku a jeho přírodních izotopů ^{13}C a ^{14}C , schopného věrně simulovat zhruba poslední dvě století vývoje, pro něž jsou k dispozici i relativně přesná referenční data. Dramatický vývoj, jaký C-cyklus v polovině dvacátého století prodělal, totiž dává jedinečnou příležitost ověřovat realističnost simulace. Po této validaci je již možné se pokoušet o namodelování specifických jevů na kalibrační křivce, jako je radiouhlíkový pík z roku 774, a výsledky srovnat s jinými modely. V dalších krocích je pak plánováno další zpřesňování simulace, pomocí postupného zahrnování zmíněných variabilit.

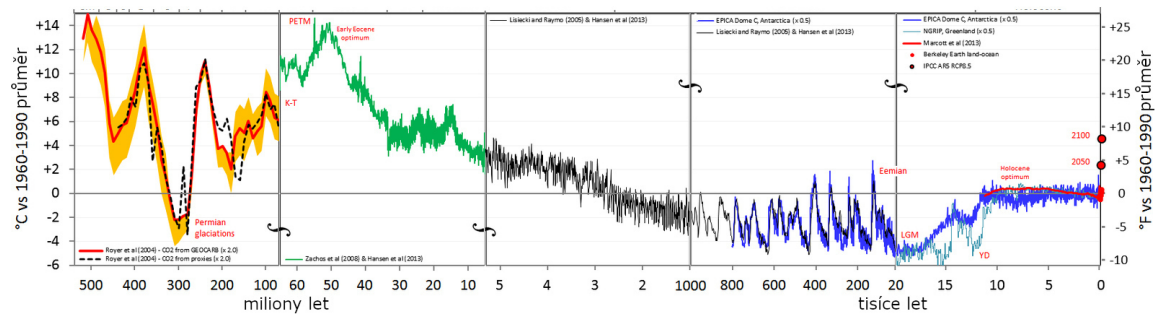
1.3 Globální cyklus uhlíku a jeho izotopů

Naprostá většina uhlíku na naší planetě je uložena ve formě hornin, minerálů a sedimentů v litosféře a neúčastní se intenzivního koloběhu na povrchu. Hmotnost uhlíku v terestriálním měřítku se udává v teratunách nebo gigatunách ($1 \text{ Tt} = 1000 \text{ Gt} = 10^{15} \text{ kg}$). V případě hlubinných zásob uhlíku se jejich hmotnost odhaduje na 75 000 Tt [18] a systém se označuje jako geologický uhlíkový cyklus. Alternativně se této formě uložení uhlíku v pevném a anorganickém stavu přezdíává pomalá část cyklu, protože obvyklá doba zadržení je enormně vysoká, v řádech milionů až miliard let. To je v ostrém kontrastu s vysokou dynamikou biosféry, kde průměrná obměna probíhá už v řádu jednotek až stovek let, a označuje se proto jako rychlá část uhlíkového cyklu. Úzkou přírodní spojnici mezi geologickou a biosférickou částí cyklu představuje sopečná činnost s erozivními procesy, zejména tzv. kyselá dešť, na jedné straně, a pozvolná sedimentace a mineralizace na straně druhé [19].

Tyto procesy jsou na Zemi dlouhodobě v rovnováze, jde o klíčovou podmínku života na Zemi. Kdyby byly dlouhodobě vychýleny ve směru toku do geologické části, úbytek CO_2 by oslaboval skleníkový efekt atmosféry, teplota na Zemi by časem klesala, zprvu relativně mírně, protože dominantním skleníkovým plynem jsou vodní páry, až s jejich výraznější kondenzací by teplota začala klesat strměji. Nakonec by však teplota poklesla hluboko pod bod mrazu, nikde na povrchu by nemohla existovat voda v tekutém stavu a Země by se stala mrazivou a mrtvou pouštinou, obdobou Marsu. Kdyby naopak převládl tok z geologické části, atmosféra by se sytila CO_2 , který by postupně zvedl průměrnou teplotu až nad bod varu vody. Země by se proměnila v dvojče Venuše, na které snad ještě před asi 715 miliony let panovaly podobné podmínky jako na Zemi, včetně tekuté H_2O , než se navýšila intenzita tepelného záření ze Slunce a rostoucí teploty Venuši zahalily závojem vysokých koncentrací skleníkových plynů [20]. Tento osud jednou nakonec postihne i naši planetu, jak už bylo naznačeno, rostoucí výhřevnost Slunce hnaná gravitačním smršťováním nakonec odpaří i pozemské oceány a Zemi zahalí stejným závojem jako Venuši.

Je patrné, že klima a uhlíkový cyklus pojí úzká vazba. Rovnováha toků mezi geologickou a biosférickou složkou však není absolutní a prochází svými výkyvy. Významný faktor představuje například pohyb tektonických desek. Vhodným příkladem může být přechod mezi Permem a Triasem před asi 253 miliony let, kdy se, v souvislosti s formováním superkontinentu Pangea, navýšila sopečná aktivita natolik, že přivodila praktické zhroucení potravního řetězce a masivní celosvětové vymírání všech živých organismů. Gigantické množství uhlíku uvolněné do atmosféry způsobilo zvýšení průměrné teploty o asi $14 \text{ }^\circ\text{C}$ (Obr. 1.2), a přeživší vyšší organismy přimělo k evolučním závodům v adaptaci a zefektivňování jejich dýchacích soustav k překonání po generace trvající hyperkapnii [21]. Dramatické změny lze dokumentovat i ve změně $\delta^{13}\text{C}$ hornin z daného období [22].

Zajímavý fenomén pozemského klimatu posledních desítek milionů let představuje cyklické střídání dlouhých a chladných období (tzv. dob ledových) s krátkými a teplými obdobími (tzv. interglaciály). Jejich příčina není doposud přesně známa, ač byla navržena řada hypotéz [23].



Obr. 1.2: Rekonstrukce vývoje průměrné teploty na Zemi 540 milionů let zpět [24]. Teplota na vertikální ose představuje odchylku od průměru hodnot z let 1960–1990. Horizontální časová osa je lineární pouze uvnitř jednotlivých boxů, čím blíže k současnosti, tím jemnější má dělení.

V současnosti probíhající Holocénu, tedy posledních zhruba 10 000 let, však panuje na Zemi relativně stabilní klima a to indikuje i relativní vyrovnanost výměny mezi hlavní uhlíkovými rezervoáry. Pro naši simulaci soustředící se, v současné fázi, na ještě kratší časový úsek tak považujeme přírodní výměnu s geologickou složkou za zanedbatelnou. Od konce doby ledové není třeba uvažovat ani žádné jednorázové vklady, jako jsou erupce obřích supervulkánů. Poslední sopečné výbuchy takového rozsahu, vulkánů Tobo a Taupo, se udály více než desetitisíce let před počátkem Holocénu. Z těchto důvodů se náš model omezuje pouze na biosférickou část uhlíkového cyklu.

V biosféře je množství uloženého uhlíku o mnoho řádů menší než v podloží, pohybuje se kolem hodnoty 40 Tt [18]. Pod pojmem uhlíkový cyklus se často míní jen tato část pozemského koloběhu, která je charakteristická svou vysokou dynamikou. Biosféru lze z pohledu uhlíku rozdělit na čtyři hlavní typy rezervoárů, atmosféru, vodní prostředí, biotu a půdy. Odhady jejich velikosti jsou spolu s distribucí v listosféře uvedeny v Tab. 1.1. Z hlediska zadržovaného množství v biosféře jednoznačně dominuje vodní prostředí, které obsahuje přibližně 92,5 % veškerého uhlíku v biosféře, následují půdy s 3,5 %, a současná atmosféra s biotou pak každá zadržuje asi 2 %. Přičemž jako biotu lze pro jednoduchost uvažovat pouze autotrofní (fotosyntetizující) organismy, protože aby byl potravní řetězec v dlouhodobé rovnováze, musí podle Lotkova-Volterrova modelu být rezervoár predátorů vždy menší než rezervoár jejich kořisti [25]. V praxi se odhaduje velikost uhlíku zadržovaného heterotrofními organismy asi na 14 Gt, z něhož ještě okolo 86 % připadá doslova na houby [26], takže všichni živočichové dohromady tvoří jen asi 0,005 % biosférické složky C-cyklu.

1.3.1 Vodní složka uhlíkového cyklu

Uhlík se v oceánu, resp. ve slané vodě, dominantně vyskytuje v anorganické, tzv. DIC formě (Dissolved Inorganic Carbon), tj. rozpuštěného CO_2 nebo iontů HCO_3^- , CO_3^{2-} v poměru kolem hodnot 1:94:5 [27] v tomto pořadí, konkrétní přesné hodnoty závisí lokálních podmínkách, zejména pH, teplotě, salinitě.

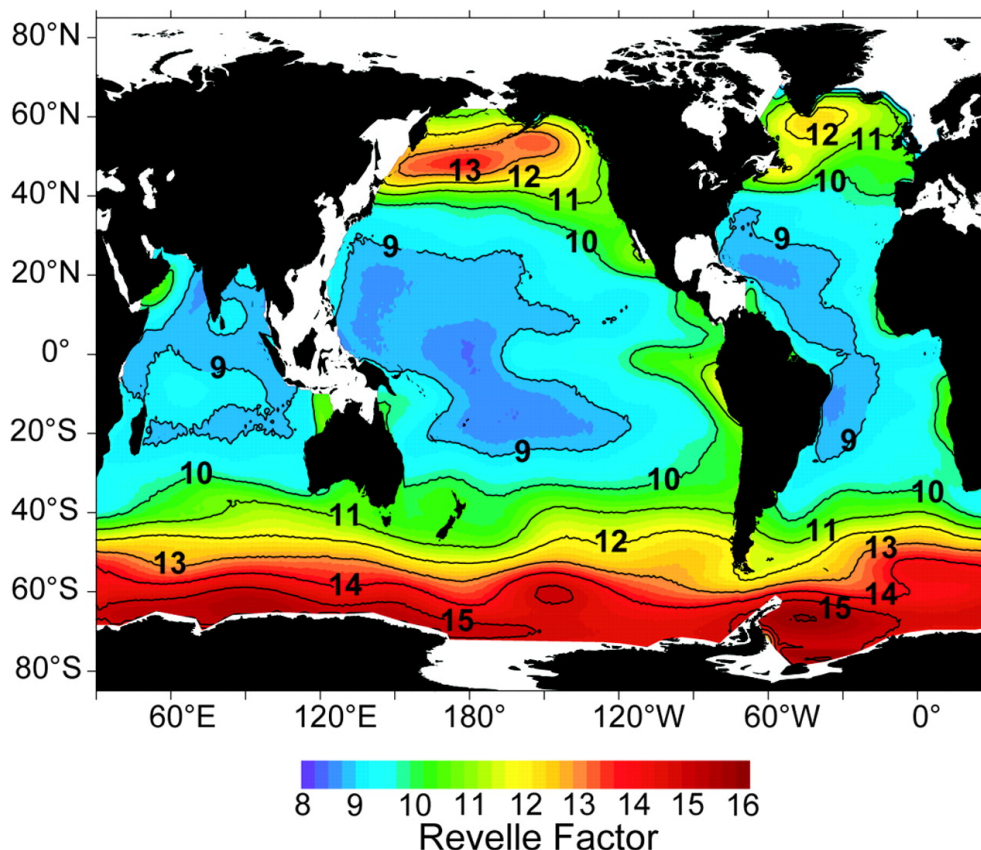
Tab. 1.1: Odhady preindustriální distribuce uhlíku a jeho izotopů na Zemi, pokud lze uvést jako jediné číslo [18], [26], [28], [29], [30], [31], [32], [33].

uhlíkový rezervoár	množství [Gt C]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\Delta^{14}\text{C}$ [‰]
<u>litosféra</u>	75 000 000		-1000
usazené uhličitany	60 000 000		-1000
kerogeny	15 000 000		-1000
fosilní paliva	4 130	-28	-1000
<u>oceán</u>	38 400		
rozpuštěný anorganický (DIC)	37 400		
hluboký oceán	36 730		
smíšená vrstva	670	2	-49
rozpuštěný organický (DOC)	1 000		
<u>půdy a detrit</u>	1 596		
dlouhodobě zadržující půdy	800	-24	-96
krátkodobě zadržující půdy	700	-23	-45
detrit (organické zbytky)	96	-27	-37
<u>autotrofní biota</u>	733		
suchozemská	731		
dřevnaté části stromů	634	-28	-38
nízká vegetace	59	-27	-36
nedřevnaté části stromů	38	-27	-36
vodní	2	0	-54
<u>atmosféra</u>	590	-7	-4
<u>heterotrofní biota</u>	14		
houby	12		
živočichové	2		

Důležitým pozorováním dynamiky uhlíkového cyklu v oceánu je, že v několika prvních desítkách metrech hloubky probíhá řádově intenzivnější promíchávání než v hlubokém oceánu, a tím zde prakticky nedochází ke hloubkové stratifikaci. Proto se tato takzvaná smíšená vrstva dá uvažovat jako homogenní rezervoár, který je z pohledu výměny uhlíku v rovnováze s atmosférou, která, coby plyn, naplňuje z hlediska aproximace požadavky rychlého mísení a homogenity ještě snáze. Rozpustnost oxidu uhličitého v kapalině se řídí Henryho zákonem, podle kterého je množství CO_2 v atmosféře přímo úměrné parciálnímu tlaku CO_2 smíšené vrstvy.

Odezvu oceánu na rozpouštěný CO_2 komplikují chemické vlastnosti oxidu uhličitého, v jejichž důsledku každá změna množství CO_2 způsobí změnu v poměru složek DIC. Zvýší-li se DIC v oceánu n -krát, množství CO_2 stoupne $\xi \cdot n$ -krát, nikoli pouze n -krát, kde

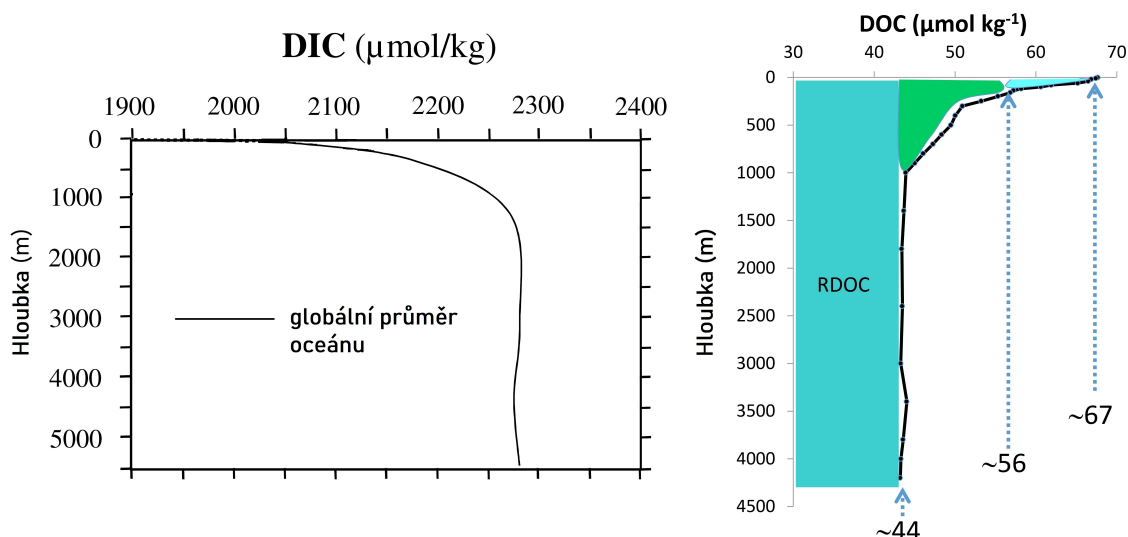
$$\xi = \frac{\ln [\text{CO}_2]}{\ln \text{DIC}}. \quad (1.5)$$



Obr. 1.3: Revelleho faktor [-] napříč světovými oceány na konci 20. století [34].

Veličina ξ se nazývá Revelleho faktor a pohybuje se v rozmezí 7–16. Krom DIC je závislý zejména na alkalinitě, pH a teplotě. Vzhledem k vysoké teplotní kapacitě vody, velikosti oceánu a schopnosti mořské vody vyrovnávat změny pH se však tyto parametry mění jen velmi málo. Změna hodnoty průměrného ξ za celou průmyslovou érou se odhaduje asi na jednu jednotku [35].

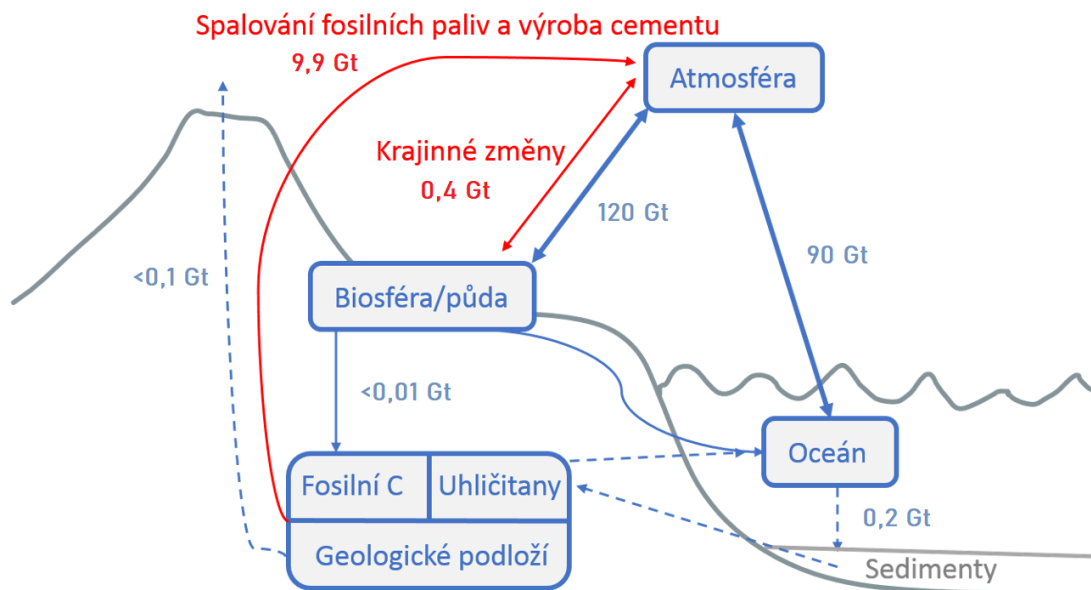
Rozložení uhlíku pod smíšenou vrstvou oceánu má výrazný hloubkový profil. Množství DIC nabývá minima ve smíšené vrstvě a narůstá až do hloubek nad 1000 m, odkud koncentrace setrvává přibližně na konstantní úrovni. DOC (Dissolved Organic Carbon) má k DIC zcadlově převrácený průběh (Obr. 1.4), příčinou těchto profilů je činnost mořské bioty. Množství autotrofů, zejména planktonu, ve smíšené vrstvě neustále filtruje z vody anorganický uhlík a s pomocí fotosyntézy jej přetváří na organickou hmotu. Biota však současně také produkuje množství metabolického odpadu, které sytí prostředí DOC a v menší míře i DIC.



Obr. 1.4: Globální hloubkový profil DIC (vlevo) [36] a DOC (vpravo) [37].

Část organických zbytků podléhá velmi rychlé přeměně na DIC, v řádu minut až hodin, a prakticky tak neopouští smíšenou vrstvu. Ovšem většinová složka DOC (tzv. RDOC, viz Obr. 1.4) má vyšší stabilitu a oxiduje se pozvolněji, často až za pomoci dalších mikroorganismů, díky čemuž je schopna dodifundovat až ke dnu hlubokého oceánu. Výsledkem je výrazný koncentrační gradient uhlíku mezi hladinou a hloubkami nad 1000 m, ve kterých je dosaženo téměř úplné oxidace málo stabilních složek DOC. Tento přesun obcházející přirozené difúzní působení vody se označuje jako biotická pumpa, někdy též jako uhlíkový déšť [29]. Jde o další významný faktor determinující klimatické podmínky na Zemi, neboť došlo-li by k zastavení tohoto procesu, difúze by v krátkém čase vyrovnala koncentrační gradient DIC mezi dnem a smíšenou vrstvou oceánu. Tím by se však dostaly do nerovnováhy parciální tlaky na pomezí moře/vzduch. Než by se vyrovnaly, atmosféra by z oceánu musela absorbovat okolo 1 550 Gt CO_2 , což je ekvivalent navýšení atmosférické koncentrace CO_2 o 200 ppm [38], tedy více, než kolik atmosféra pojala dohromady za celou éru spalování fosilních paliv.

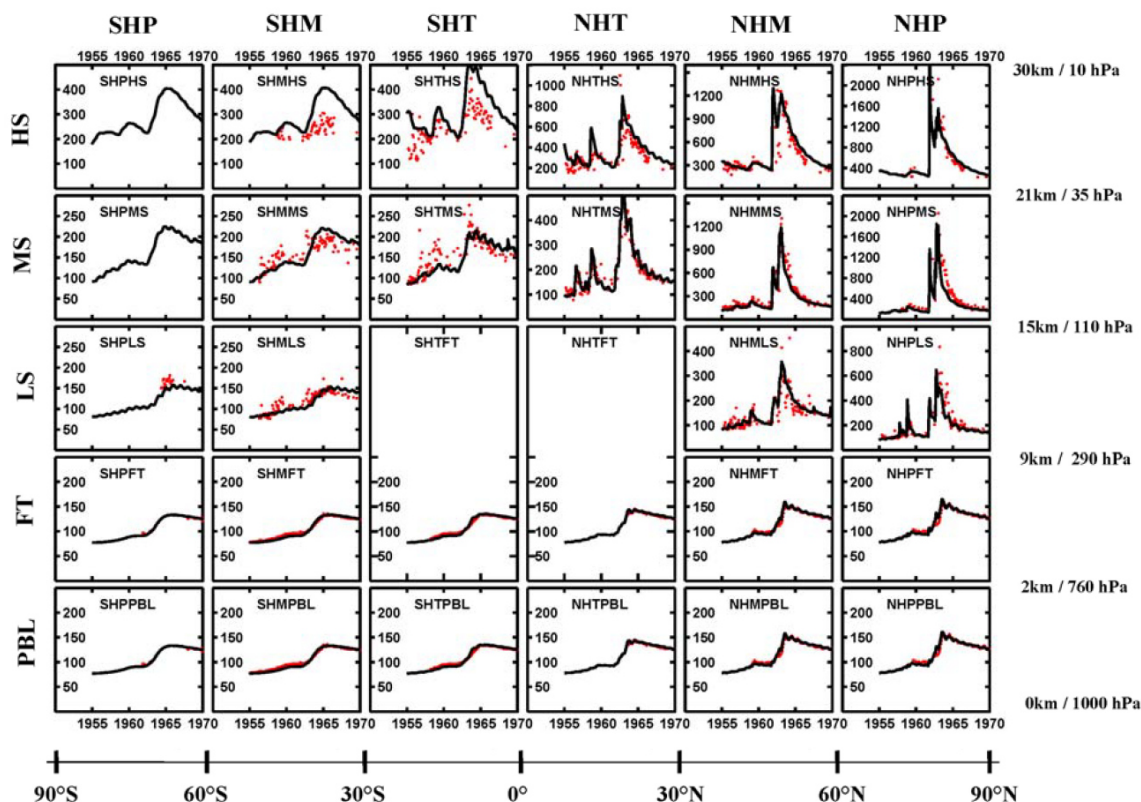
V řadě starších modelů je však role mořské bioty v uhlíkovém cyklu zásadně podceňovaná, až zanedbávána. Důvod spočívá v systematické chybě vnesené do laboratorních měření primární produktivity planktonu. Vzorky bývaly totiž do laboratoří převáženy v kontejnmentech s těsněním, které v důsledku své výroby inherentně obsahuje stopová množství látek působících pro plankton jako silné inhibitory. Toto zkreslení se podařilo odhalit až soustavným sledováním růstu planktonu pomocí satelitních snímků [38]. Významnou roli přisoudily mořské biotě také nedávné paleoklimatické články: v Ordoviku, před asi 520 miliony let, došlo k radikální proměně klimatu, jejíž hybatelem zřejmě byla právě oceánská biota (suchozemská v této době ještě neexistovala), přičemž změny silně korelují s vývojem $\delta^{13}\text{C}$ [39]. Světově významné paleontologické lokality ordovické éry, s hojným množstvím dochovaných zkamenělin graptolitů a trilobitů, leží přímo na území hlavního města Prahy, např. Barrandovská, Motolská nebo Bílá skála, na níž je postaveno samo ODZ ÚJF.



Obr. 1.5: Schéma koloběhu uhlíku na Zemi [40]. Modře jsou vyznačeny hlavními uhlíkové rezervoáry s nejdůležitějšími přírodními toky, červeně antropogenní.

1.3.2 Atmosférická složka uhlíkové cyklu

Dominantní formou uhlíku v atmosféře je oxid uhličitý ($\sim 99,4\%$) následovaný s velkým odstupem methanem ($\sim 0,5\%$), zanedbatelný zbytek pak připadá na další uhlovodíky jako ethan, propan či jiné. Atmosféra prostředkovává významnou část výměny mezi ostatními rezervoáry: udržuje se v rovnováze parciálních tlaků CO_2 se smíšenou vrstvou oceánu, absorbuje uhlíkové plyny z činnosti a rozkladu organických látek, CO_2 uvolněné vulkanickou činností, naopak z jejích koncentrací čerpá suchozemská biota. Souhrn těchto a další jevů tvoří dynamickou rovnovážnou hodnotu, jejíž velikost se v dobách nedlouho před průmyslovou revolucí pohybovala kolem 590 Gt, častěji však bývá udávána v odpovídajících relativních jednotkách jako asi 278 ppm [30]. V současnosti, na konci roku 2021, se hodnota nachází na úrovni 418 ppm [41]. Příčinou tohoto nárůstu je antropogenní spalování fosilních paliv, výroba cementu a rozsáhlá antropogenní přeměna krajiny. Koncentrace CO_2 se však nevyvíjí monotónně, prochází drobnými periodickými výkyvy v souvislosti se střídáním ročních období. V jarních a letních měsících dochází na severní polokouli ke zvýšené vegetační aktivitě tamní bioty, která se každoročně odráží v celosvětovém poklesu koncentrace CO_2 v řádech jednotek ppm. Teplé období na jižní polokouli se srovnatelným způsobem neprojevuje, tato část planety je z převážné části pokryta oceány s celoročně stabilními podmínkami pro mořskou biotu. V atmosféře jako v plynu probíhá velmi rychlé míšení a vyrovnání všech nerovností koncentrací. Proto se atmosféra často uvažuje jako homogenní rezervoár. Reálná atmosféra však určitou horizontální a vertikální strukturu obsahuje. Z pohledu radiouhlíkového datování se pozornost upírá především na habitabilní přízemní troposféru (0–9 km), ve které je homogenita relativně vysoká (Obr. 1.6) [42].



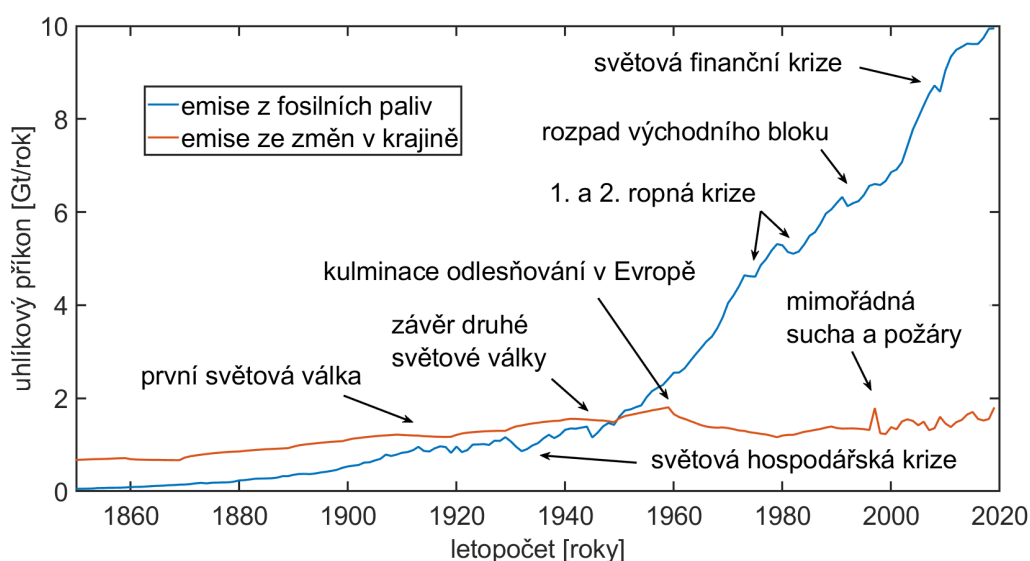
Obr. 1.6: Radiouhlíková koncentrace během hlavní éry testů jaderných zbraní (1950–1970) v různých částech atmosféry [42]. Červeně jsou vynesena měření, černě výsledky modelu GRACE. Boxy směrem zleva doprava reprezentují zeměpisné pásy od jihu po sever po 30° zeměpisné výšky. Boxy směrem odspodu nahoru představují výškové vrstvy atmosféry.

1.3.3 Biota, detrit a půdy jako součást C-cyklu

Biota, detrit a půdy jsou z hlediska chemické podoby uhlíku nejrozmanitější a nejsložitější částí uhlíkového cyklu. Vstupní a výstupní toky však představuje jen fotosyntéza na jedné straně, a respirace s rozkladnými procesy na straně druhé. Jen drobný zlomek uhlíkové hmoty nastupuje dlouhou cestu přeměny do geologické části C-cyklu. Důležitým důsledkem tak je, že na vstupu, i na konečném výstupu probíhá jejich výměna s okolím prakticky zcela ve formě CO_2 . To umožňuje popis této části cyklu zjednodušit na vhodně modelované přestupy tohoto plynu, bez nutnosti řešit komplikované biochemické procesy uvnitř rezervoáru [28]. Jedinou výjimku představuje mírné zvýhodnění lehčích izotopů uhlíku při fotosyntéze, biota proto musí vždy mít o něco menší zastoupení izotopů ^{14}C a ^{13}C než její abiotické okolí. Naopak při oxidaci organické hmoty se frakcionace neuplatňuje [30].

1.3.4 Antropogenní vliv na koloběh uhlíku

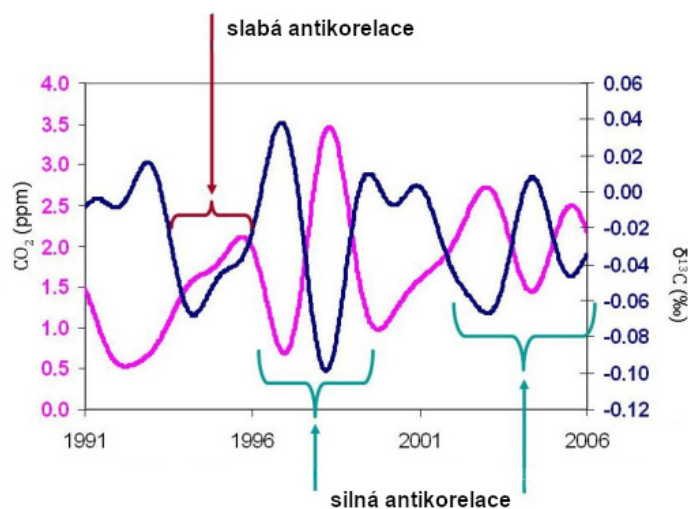
Průmyslová revoluce, která odstartovala v polovině 18. století, je založena na nahrazování fyzické práce lidí a dobytka prací strojů poháněných energií ze spalování organických zbytků prošlých anaerobním rozkladem. Dosavadní množství takto uvolněného uhlíku z litosféry, asi 450 Gt [43], se nemusí jevit jako zásadní, a z dlouhodobého hlediska skutečně časem dojde k jeho rozptýlení v ostatních rezervoárech cyklu, především v oceánu. Nicméně tento proces potrvá řádově vyšší stovky let, zatímco globální tempo růstu spalování fosilních paliv stále akceleruje, navzdory všem opatřením na omezení emisí, vedoucím spíš jen k přesunu efektivní produkce CO₂ z vyspělých do rozvojových zemí.



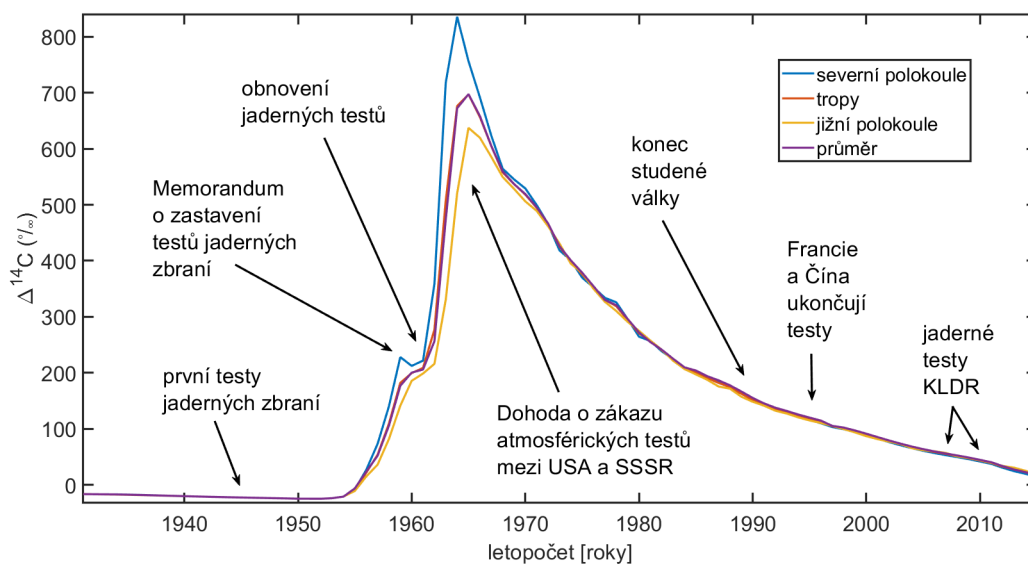
Obr. 1.7: Vývoj hlavních globálních emisních příspěvků za posledních 170 let [43].

Protože se fosilní paliva utvořila z organických zbytků, které musely projít frakcionací během fotosyntetické přeměny CO₂, jsou ochuzena o ¹³C, a zcela postrádají ¹⁴C, který se během miliony let trvajících procesu uhelnatění úplně přeměnil. Jedním z výsledků spalování fosilních paliv tedy je i postupné ředění izotopů ¹³C a ¹⁴C v prostředí. Tento jev se označuje jako Suessův efekt. Pojmenován je po Hansi Suessovi, americkém chemikovi rakouského původu, který jev poprvé zaznamenal [44]. Zajímavé je, že přestože např. pokles atmosférického δ¹³C dobře odpovídá antropogenním emisím CO₂, vyskytuje se v historii měření období, kdy tyto jevy dočasně přestávají antikorelovat (Obr. 1.8). To poukazuje na určité mezery v současném poznání C-cyklu a potenciál k dalšímu výzkumu.

Lidská činnost však výrazně ovlivňuje poměr uhlíkových izotopů i v opačném trendu, navyšováním ¹⁴C, zejména z testů jaderných zbraní. Přesný mechanismus vzniku ¹⁴C při jaderném výbuchu není znám [30], předpokládá se interakce neutronů uvolněných při nadkritické řetězové reakci se vzdušným dusíkem analogicky k rovnici (1.2). Naprostá většina nárůstu množství ¹⁴C v přírodě je spojena především s obdobím soupeření mezi USA a SSSR na poli atmosférických testů jaderných zbraní v letech 1954-1963 (Obr. 1.9).



Obr. 1.8: Vývoj korelace mezi vzestupem CO_2 z fosilních paliv (růžová) a podílem ^{13}C (modrá) v atmosféře [45]. Spekulativně lze navrhnout souvislost oslabení antikorelace s výkyvem v příkonu emisí ze změn v krajině spojeném s dočasnou stagnací fosilních emisí v polovině 90. let (Obr. 1.7).



Obr. 1.9: Vývoj $\Delta^{14}\text{C}$ během druhé poloviny 20. století [32]. Na datech je dobře patrné Memorandum o zastavení jaderných testů z let 1958–1961 a následné omezení atmosférických jaderných testů (PTBT, Partial Test Ban Treaty) v roce 1963.

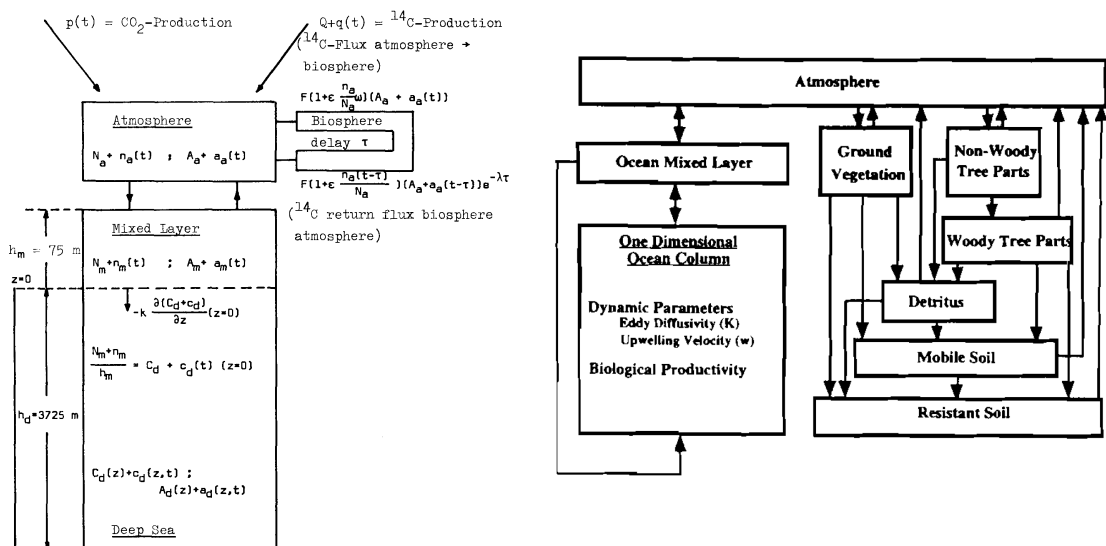
2 Materiály a metody

2.1 Modelování uhlíkového cyklu

Koloběh uhlíků je nesmírně robustní komplex vzájemně pevně provázaných procesů. Při snaze o jejich kvantitativní popis je nezbytná nemalá míra zjednodušení, jehož vliv je třeba pečlivě konfrontovat s výsledky měření. I po simplifikaci simulace koloběhu uhlíku znamená sestavení a řešení netriviální soustavy parciálních diferenciálních rovnic (zkráceně PDR), postihující systém obrovských rozměrů s potřebou simulovat relativně dlouhé doby vývoje, a to přináší vysoké nároky na výpočetní techniku. Obtíže složitých modelů však neleží jen ve výpočetním čase, každé navyšování komplexnosti simulace zvyšuje i riziko vnesení chyby do kódu. Dále části správně fungující samy o sobě mohou kupříkladu ve společné koincidenci vytvářet numerické oscilace. Případně se úloha může stát přeparametrizovanou, což vede k tomu, že jednak nemusí mít žádné řešení, či řešení konvergentní k použité metodě hledání řešení, nebo naopak systém získá příliš mnoho stupňů volnosti a nebude mít valnou výpovědní hodnotu. Dá se proto ukázat na konkrétních, a hojně citovaných impaktních publikacích, že přestože již bylo představeno vícero poměrně sofistikovaných a extenzivních modelů, starší typy modelů C-cyklu se i v současnosti stále ukazují být v řadě ohledů kompetitivní.

Například článek [46] z roku 2015, kde k simulaci budoucího vývoje ^{14}C v atmosféře byl využit Oeschgerův model oceánu z roku 1976 [47]. Ještě vhodnější příklad, až do listopadu 2020 pro datování přímořských, holocénských (mladších deseti tisíc let) vzorků platila za doporučenou a byla využívána referenční kalibrační křivka Marine13, opět sestavená pomocí Oeschgerova modelu oceánu, který přes svou relativní jednoduchost poskytuje velmi dobrou shodu s realitou, i ve srovnání se sofistikovanějšími modely [48], a přitom zůstává výpočetně poměrně nenáročný.

Oeschgerův model se řadí do generace tzv. bilančních modelů, které se vyznačují snahou o maximální redukcí geometrie na bezrozměrná nebo jednodimenzionální média, boxy, které představují vhodně zprůměrované rezervoáry skutečného cyklu. Bilanční modely sehrály významnou roli v kvantifikaci výměny uhlíku v biosféře nebo v hlubším pochopení oceánského proudění a vydláždily tak cestu k pozdějším 3D modelům. Úspěch slavily i se simulací globálního izotopického složení uhlíkových rezervoárů nebo v predikci vývoje úhrnného množství atmosférického CO_2 , v řadě ohledů tak zůstávají relevantní dodnes. Hlavní slabinou bilančních přístupů je komplikovanější srovnání výsledků s reálně přímo měřenými daty, je totiž obtížné nalézt veličiny, které reprezentují například hypotetický průměrný oceán. Dokonce i natolik dobře promíšený rezervoár jako je atmosféra vykazuje drobné lokální rozdíly. Naopak velkou výhodou bilančních modelů je přiměřená výpočetní náročnost, s rozvojem výpočetní techniky dnes již řešitelná na běžněji dostupných strojích.

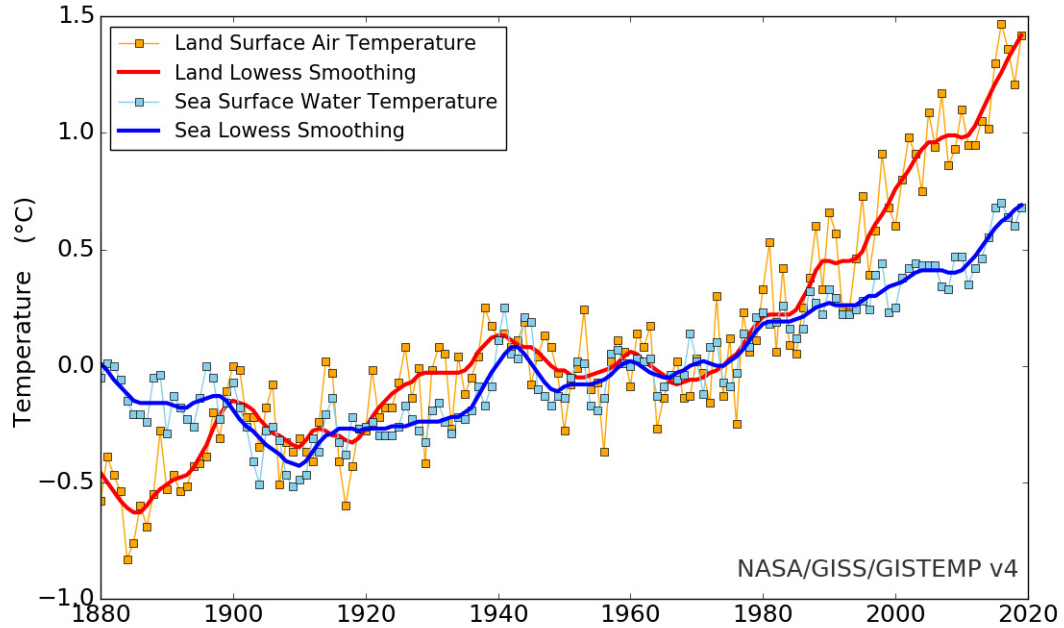


Obr. 2.1: Schéma Oeschgerova modelu [47] (vlevo) a ISAM modelu [29] (vpravo) globálního uhlíkového cyklu.

Původní Oeschgerův model uhlíkového cyklu, tedy nikoli jen jeho do současnosti užívaná oceánská část, však uvažoval pouze terestriální biotu. A to vlastně jen v podobě jednoduchého zásobníku, který absorbuje konstantní zlomek aktuální velikosti atmosféry, a po uplynutí fixní doby zadržení tuto hodnotu vrací do atmosféry. Mořskou biotu pak zanedbává úplně. Ve svém výzkumném úkolu, který předcházela této práci, jsem takový přístup adaptoval a dospěl k závěru, že může být dostatečný pro simulaci vývoje CO_2 , ale pro simulaci chování izotopů je už poměrně hrubý [49]. Vzhledem k tomu, že cílem našeho snažení je prozkoumání hypotézy, že rezervoáry bioty tvoří z hlediska doby zadržení k poločas přeměny radiouhlíku pouze natolik krátkodobé mezizastávky, že významně neovlivňují výslednou rovnovážnou koncentraci v atmosféře, bylo třeba hledat komplexnější popis chování bioty, ideálně pak v rámci stejné třídy modelů.

Jednou z nejcitovanějších bilančních simulací představuje model ISAM, který je i součástí skupiny matematických modelů používaných v rámci mezinárodního projektu Global Carbon Budget [43], jehož cílem je koordinace a standardizace projektů výzkumu C-cyklu. Používán je i jinými autory C-simulací při porovnávání výsledků [42]. ISAM byl publikován americkým týmem vedeným A. K. Jainem [29] a dosáhl oproti [47] o něco realističtější distribuce uhlíku v hlubokém oceánu. Docílil toho tím, že do jednorozměrného modelu vložil nové vazby, které odráží vliv některých důležitých projevů prostorového charakteru cyklu, aniž by přitom opustil původní bilanční schéma, tvořené relativně malou a dobře podmíněnou soustavou PDR s vhodnými okrajovými podmínkami. Z tohoto hlediska jde vlastně o určitý přechod mezi bilančními a 3D modely. Proto padlo rozhodnutí při sestavování modelu vycházet primárně z výše uvedených prací, přitom nejen reprodukovat jejich přednosti ale současně i zkoumat možnosti minimalizace počtu jejich stupňů volnosti a naopak se pokusit původní modely rozšířit o simulaci vývoje izotopu ${}^{13}C$.

Jak bylo ukázáno, sloučeniny uhlíku se zásadním způsobem podílí na podobě klimatu, bylo proto poněkud poměrně překvapující zjištění, že teplota patří k proměnným, jež se při simulaci průmyslové éry dají z popisu bilančního modelu vyloučit. Jednotlivé rezervoáry jsou totiž v bilančním modelu popsány svou dlouhodobou průměrnou teplotou, která se i v kontextu globálního oteplování mění jen relativně málo, a tak se jen málo mění jejich přestupní koeficienty. Či přesněji, taková situace byla v době uvažované původním Oeschgerovým modelem.



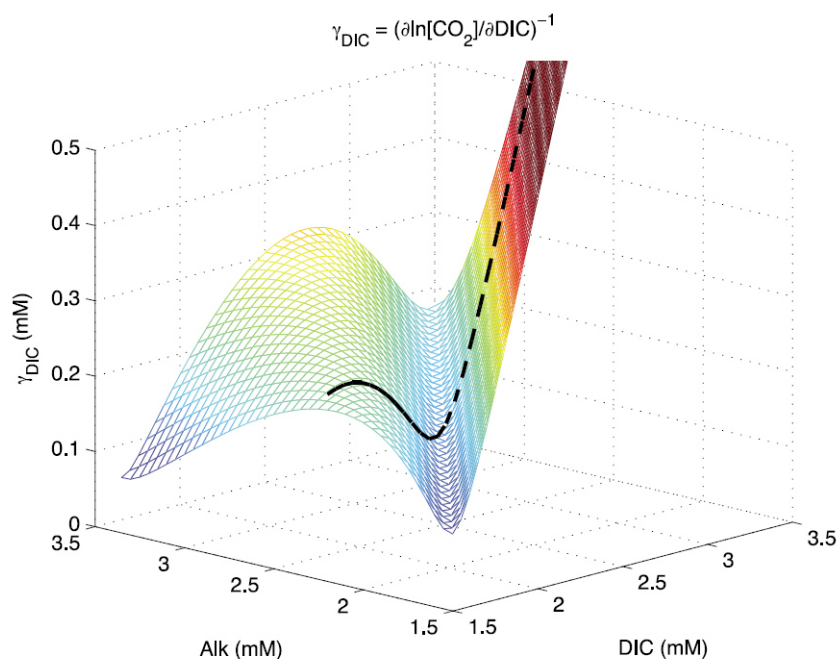
Obr. 2.2: Změna průměrné teploty povrchu oceánu (modrá data a křivka) a atmosféry (červená) při zemském povrchu mezi lety 1880 a 2020. Je vidět, že do konce 20. století se změny průměrné teploty oproti preindustriálnímu období pohybovaly do řádu desetin stupňů. V posledních desetiletích je pozorován výrazný vzestupný trend, zejména pak po roce 2015. [50].

V modelu ISAM autoři provedli zahrnutí vývoje teploty do změn hodnoty Revelleho faktoru. Vyšli přitom z empirického a relativně komplikovaného postupu pro výpočet parciálního tlaku oxidu uhličitého v mořské vodě $p\text{CO}_2$, resp. smíšené vrstvě, odvozeného v práci [27]. Tento přístup pro model znamená v každém čase t (resp. odpovídajícím časovém kroku) provést interaktivní výpočet změny $p\text{CO}_2$, a z něj pak ještě s pomocí změny celkového množství uhlíku ve smíšené vrstvě N_m dopočítat změnu Revelleho faktoru přes vztah

$$\xi(t) = \frac{N_m(0)}{p\text{CO}_2(0)} \cdot \frac{p\text{CO}_2(t) - p\text{CO}_2(0)}{N_m(t) - N_m(0)}. \quad (2.1)$$

Pomyslná daň je tedy relativně vysoká, v každé kroku musí probíhat neefektivní iterativní výpočet, a výraz (2.1) je třeba řešit jako limitu, přinejmenším na počátku simulace, protože při malém časovém kroku hrozí dělením číslem příliš blízkým nule. Další zdánlivou velkou slabinou tohoto postupu se může zdát fakt, že

práce [27] předpokládá zachování hlavních chemických parametrů smíšené vrstvy, mezi které patří i celková alkalita. A alkalita oceánu je asi z 90 % představovaná právě množstvím rozpuštěného CO_2 . Nicméně zde nastupuje již zmíněná buffer schopnost vody, která tlumí pokles pH s rostoucí koncentrací uhlíku redukcí uhličitanových aniontů na hydrogenuhličitanové. Nicméně tato schopnost pochopitelně není neomezená ani natolik účinná, aby okyselování moří trvale či úplně zabránila [35].



Obr. 2.3: Závislost faktoru γ_{DIC} na celkové alkalitě (Alk [mM=mmol/kg]) a koncentraci anorganického uhlíku (DIC [mM=mmol/kg]) [35].

Výpočet Revelleho faktoru v této diplomové práci je založen na Obr. 2.3 a vztahu

$$\gamma_{\text{DIC}} = \frac{\text{DIC}}{\xi} \quad (2.2)$$

pocházejících z článku [35], který vztahy odvodil z fyzikální a chemických zákonů. Zachováváme však předpoklad, že změna celkové alkalinity v oceánu je díky buffer schopnosti zanedbatelná. Během let 2007 až 2014, tedy v době kdy již oceán musí absorbovat relativně velké příspěvky fosilních paliv (okolo 5 Gt ročně [43]), byla změna alkality odhadnutá na $3,204 \mu\text{mol/kg}$, neboli po převodu asi $3 \cdot 10^{-6} \text{ mM}$ [51]. I z hlediska výsledků naší simulace, uvažování ξ jen jako funkce DIC, bez zahrnutí změn teploty, se zdá být postačující.

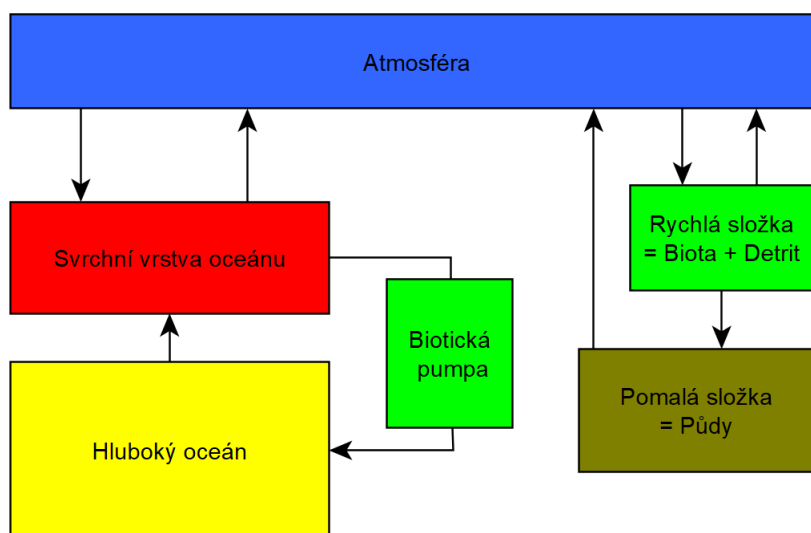
Model ISAM přišel s relativně extenzivním modelem terestriální bioty, složeným ze 6 kompartmentů [29]. Jiné modely však dosahují srovnatelných výsledků i s výrazně menším počtem uvažovaných dělení bioty (např. [32, 42]), proto se i náš model bude snažit vystačit s menším počtem.

Významnou inovací ISAM modelu vůči Oeschgerově koncepci oceánu bylo přidání určité aproximace projevů účinku chování mořské bioty. Realizováno však nebylo přidáním nového biotického rezervoáru, ale pouze zavedením konstantního toku DIC ze smíšené vrstvy do horní části hlubokého oceánu, o velikosti nastavené tak, aby výsledek odpovídal pozorovanému hloubkovému profilu DIC. Tento postup paradoxně ztěžuje pronikání radioizotopu do velkých hloubek, protože zatímco u Oeschgerova modelu nic nebrání průběžné difuzi až ke dnu oceánu, v naznačeném pojetí mu cestu znesnadňuje setrvalý koncentrační gradient v profilu DIC tvořící stabilní tok z hlubokého oceánu do smíšené vrstvy. Jain vyřešit tento problém zavedením fixní vazby koncentrace a izotopického složení mezi smíšenou vrstvou a dnem oceánu, doplněnou ještě mírným vzestupným prouděním, o tři řády slabším než difúzní výměna [29]. Tento postup se opírá o chování oceánu v blízkosti pólů, kde v důsledku absence teplotního gradientu dochází k menší stratifikaci vodního sloupce a je pozorován tok od hladiny směrem k spodním vodním formacím, naproti tomu vzestupné proudění nikde v oceánu pozorováno nebylo, jde jen dedukci založenou na profilu izotopu [29]. Model ISAM do své simulace DOC jako rezervoár nezahrnuje. Jak však bylo přiblíženo v úvodu, reálný oceán obsahuje i nemalé množství DOC (rozpuštěného organického uhlíku, okolo 1 Tt C), kterému jeho profil k pronikání ke dnu spíše napomáhá (Obr. 1.4), a lze se domnívat, že by na transportu izotopu mohl mít významný podíl. Navíc DOC je přítomen v oceánu globálně [37], na rozdíl od polárních moří koncentrovaných pouze do úzké blízkost zeměpisných pólů.

V tom spatřuji možnou příležitost pro další vylepšování našeho modelu. Nicméně i přes nemalé úsilí, jaké jsem tomuto konkrétnímu problému věnoval, se mi prozatím nepodařilo DOC rezervoár zakomponovat způsobem, který by se zbytkem modelu dohromady dával srovnatelně dobré výsledky, jako např. Oeschgerův model oceánu. Do budoucna se nevzdávám tohoto cíle, a stále na něm pracuji, nicméně jeho naplnění v rámci předkládané práce se ukázalo jako příliš ambiciozní.

2.2 Bilanční model cyklu uhlíku jako prvku

V této části bude postupně představen celý model a zvolený postup jeho numerického řešení. Je označován jako CO₂ GOLIAS 2.0 (= CO₂ Global Overgrow Lasting In AtmoSphere) nebo GOLIAS 2.0. Na verzi modelu z výzkumného úkolu je odkazováno jako na GOLIAS 1.0. Tento bilanční model se skládá ze šesti hlavních komponent, zařazeno sestupně podle jejich pozice v biosféře jde o atmosféru, biotu, půdy, smíšenou vrstvu oceánu a hluboký oceán a biotickou pumpu. Až na hluboký oceán s biotickou pumpou jsou všechny rezervoáry uvažovány jako homogenní, tj. jejich stav samotný je zadán jejich velikostí. Hluboký oceán je jednorozměrné difúzní médium parametrizované hloubkou. Vzhledem k tomu, že velikost (2 Gt) a doba zadržení (asi týden) v mořské fotosyntetizující biotě je zanedbatelná, uvažuje GOLIAS 2.0 podobně jako ISAM pouze její efekt v prostředí v podobě biotické pumpy.



Obr. 2.4: Schéma použitého modelu, boxy se šipkami představují uhlíkové rezervoáry a toky mezi nimi. Mořská biota je chápána jako proces v pozadí.

Transport uhlíku od hladiny do hlubokého oceánu je zprostředkováván biotou, difúzní způsob přesunu tímto směrem je blokován vytvářeným koncentračním gradientem. Tento stav neplatí v polárních oblastech, to je zohledněno přímou, ale slabou, vazbou mezi spodní a svrchní vrstvou. Jako smíšenou vrstvu bereme horní část oceánu do hloubky $h_m = 75$ m, shodně jako ve vzorových modelech. Vazba mezi atmosférou a oceánem je vyjádřena pomocí dvojice přestupních koeficientů k_a , k_m . Ve směru atmosféra - oceán je přestup modifikován Revelleho faktorem, určeným jen jako funkce množství DIC ve svrchní vrstvě, rovnicí

$$\xi(\text{DIC}) = \frac{\text{DIC}}{1962 - 4626\text{DIC} + 351,7 \text{DIC}^2 - 2041,1\text{DIC}^3 + 477,22\text{DIC}^4 - 44,486\text{DIC}^5}, \quad (2.3)$$

kteřá je fitem Obr. 2.3 pro rozsah 1,9 - 2,4 mmol/kg za uvažované konstantní alkalinity 2.35 mmol/kg.

2.2.1 Atmosférická složka cyklu

Zavedme označení $N_a(t)$ pro hmotnost uhlíku v atmosféře a $N_m(t)$ pro hmotnost ve smíšené vrstvě. $N_{a0} = N_a(0)$, $N_{m0} = N_m(0)$ jako tradiční označení pro počáteční hodnoty těchto veličin. Přestupní koeficienty k_a a k_m jsou svázány vztahem

$$\frac{k_a}{k_m} = \frac{N_{a0}}{N_{m0}}, \quad (2.4)$$

a můžeme proto označit

$$k = k_a = \frac{N_{a0}}{N_{m0}} k_m. \quad (2.5)$$

Pak vývoj množství uhlíku v atmosféře popisuje rovnice

$$\begin{aligned} \frac{dN_a}{dt}(t) = & k \frac{N_{a0}}{N_{m0}} \left(N_{m0} + \xi \left(\frac{N_m(t)}{\Omega h_m} \right) (N_m(t) - N_{m0}) \right) + \\ & - k N_a(t) + F_b(t, N_a, B_f, B_s) + F_e(t) \end{aligned} \quad (2.6)$$

kde $\Omega = 4,347 \text{ m}^2\text{Gt/mol}$ je konverzní faktor reprezentující součin plochy oceánu a molární hmotnosti uhlíku. Symbol $F_e(t)$ označuje antropogenní emise fosilních forem uhlíku (Obr 1.7) a symbol F_b je výměnný tok s terestriální biotou, detritem a půdou

$$\begin{aligned} F_b(t, N_a, B_f, B_s) = & \alpha_{sa} B_s(t) - \nu_p \left(1 + \beta \ln \frac{N_a(t)}{N_a(0)} \right) B_f(t) + \\ & + \frac{\nu_p - \alpha_{fs}}{B_f(0)} B_f^2(t) + F_{lu}(t), \end{aligned} \quad (2.7)$$

jehož členy jsou blíže popsány v kapitole 2.2.3 Biota, detrit a půdy.

Oproti rovnicím v práci [29] je rovněž opraven pravděpodobný překlep, ve kterém druhý sčítanec rovnice (2.6) obsahuje $n_a(t) = N_a(t) - N_a(0)$ namísto logičtějšího $N_a(t)$. Další změnu představuje odlišné pojetí bioty, než jakou uvažují modely [29] a [47]. ISAM model využívá poměrně komplexní šestičlenný dílčí model simulující přerozdělování uhlíku mezi organickými součástmi biosféry a atmosférou. Oeschgerův model biotu aproximuje zásobníkem s dobou zadržení 70 let.

2.2.2 Vodní složka cyklu

Analogicky k rovnici (2.6) se definuje rovnice popisující časový vývoj uhlíku ve svrchní, smíšené vrstvě oceánu

$$\begin{aligned} \frac{dN_m}{dt}(t) = & -k \frac{N_{a0}}{N_{m0}} \left(N_{m0} + \xi \left(\frac{N_m(t)}{\Omega h_m} \right) (N_m(t) - N_{m0}) \right) + k N_a(t) \\ & + \Omega D \frac{\partial C_d}{\partial z}(t, h_m) - F_g \end{aligned} \quad (2.8)$$

První řádek rovnice je až na znaménko totožný s prvními dvěma členy rovnice (2.6) a představuje výměnu uhlíku s atmosférou. Druhý řádek reprezentuje transport do hlubších vrstev oceánu, konkrétně první člen difúzní výměnu do nejbližší sousední vrstvy hluboké vody a konstanta F_g do všech horních vrstev hluboké vody.

Někdy bývá zvykem popisovat množství uhlíku v oceánu spíše jeho molární koncentrací C než hmotností, zejména v případě hlubokého oceánu. Vztah mezi hmotností a koncentrací uhlíku ve svrchní vrstvě oceánu představuje zároveň horní okrajovou podmínku pro PDR popisující hluboký oceán. Fyzikálně řečeno, přechod mezi smíšenou vrstvou a hlubokým oceánem je spojitý.

$$C_d(t, h_m) = \frac{N_m(t)}{h_m \Omega} \quad (2.9)$$

Koncentrace uhlíku v hluboké vodě $C_d(t, z)$ v hloubce z se řídí difúzní rovnicí doplněnou člen simulující přírůstek uhlíku ze svrchní vrstvy oceánu $j(z)$ z organických zbytků, od biotické pumpy.

$$\frac{\partial C_d}{\partial t}(t, z) = D \frac{\partial^2 C_d}{\partial z^2}(t, z) + \frac{j(z)}{\Omega} \quad ; \quad \forall z \in (h_m, h_d) \quad (2.10)$$

Distribuce uhlíku do hlubokého oceánu má exponenciální průběh popsany funkcí $j(z)$ s parametrem z_{ox} , který představuje hloubku, v níž dochází k nejefektivnější oxidaci organických zbytků a přeměně na abiotické formy sloučenin. Aby byl splněn zákon zachování hmotnosti, musí platit $F_g = \int_{h_m}^{h_d} j(z) dz$, a proto také

$$j(z) = j_0 \exp\left(\frac{-z + h_m}{z_{ox}}\right) = \frac{F_g \exp\left(\frac{-z + h_m}{z_{ox}}\right)}{z_{ox} \left(1 - \exp\left(\frac{-h_d + h_m}{z_{ox}}\right)\right)} \quad (2.11)$$

kde j_0 je integrační konstanta, vyjadřující příkon množství oxidovaného uhlíku na rozhraní hlubokého oceánu a svrchní vrstvy,

$$j_0 = \frac{F_g}{z_{ox} \left(1 - \exp\left(\frac{-h_d + h_m}{z_{ox}}\right)\right)}. \quad (2.12)$$

Jako zakončení modelu oceánu uvažujeme Neumannovu okrajovou podmínku,

$$\frac{\partial C_d}{\partial z}(t, h_d) = 0 \quad (2.13)$$

protože v modelu nedochází k žádnému toku směrem do nebo z oceánského dna.

2.2.3 Biota, detrit a půdy

Biota se v rámci modelu slučuje s detritem do tzv. rychlé složky (biosférického) uhlíkové cyklu. Pomalou složku pak představují půdy. Toto pojetí je načerpáno z modelu [28]. Heterotrofní organismy pro malost jejich rezervoáru zanedbáváme.

Buďte B_f , B_s velikosti rychlé a pomalé složky, ν_p koeficient primární produkce (fotosyntézy), α_{fs} přestupní koeficient z rychlé složky do pomalé, α_{sa} z pomalé zpět do atmosféry, a β tzv. fertilizační faktor postihující zvyšující se efektivitu fotosyntézy při rostoucí koncentraci CO_2 v atmosféře.

Pak časový vývoj rychlé složky popisuje logistická rovnice [28]

$$\frac{dB_f}{dt}(t) = \left(\nu_p \left(1 + \beta \ln \frac{N_a(t)}{N_a(0)} \right) - \alpha_{fs} \right) B_f(t) - \frac{\nu_p - \alpha_{fs}}{B_f(0)} B_f^2(t) - F_{lu}, \quad (2.14)$$

a vývoj pomalé složky rovnice [28]

$$\frac{dB_s}{dt}(t) = \alpha_{fs} B_f(t) - \alpha_{sa} B_s(t) \quad (2.15)$$

2.2.4 Převod modelu C-cyklu na numerickou úlohu

Systém (2.14), (2.15) spolu s (2.6), (2.8), (2.10) doplněný o okrajové podmínky (2.9), (2.13) tvoří smíšenou soustavu diferenciálních rovnic popisující GOLIAS 2.0, bilanční model globálního uhlíkového cyklu. K jeho řešení lze použít celou řadu numerických postupů. V případě této práce byl zvolena tzv. metoda přímek kombinovaná se schématem FTCS, která se ukázala jako stabilní a dostatečně přesná. Toto řešení spočívá v diskretizaci proměnné z , tedy proložení hloubky oceánu sítí p bodů, kde první odpovídá hloubce h_m , neboli (2.9), a poslední h_d , tj. (2.13). Následně jsou derivace podle z v celé soustavě nahrazeny konečnými diferenciemi, při rovnoměrném dělení sítě mají šířku

$$h = \frac{h_d - h_m}{p - 2}. \quad (2.16)$$

Protože rovnice (2.10) po této transformaci už nemůže představovat bodový předpis z hlediska proměnné z , ale popis diskrétního úsek hlubokého oceánu o výšce h , je nezbytné přes h integrovat (2.11) pro všechna $p - 2$

$$J(z_i) = \int_{|z_i|=h} j(z) dz = \frac{j_0}{z_{ox}} \left[\exp\left(\frac{-z + h_m}{z_{ox}}\right) \right]_{ih}^{(i-1)h} ; \quad \forall i \in [1, p-2] \quad (2.17)$$

Tím je původní smíšená úloha tří rovnic nahrazena soustavou p obyčejných diferenciálních rovnic, které představují klasickou počáteční úlohu řešitelnou metodami typu Runge–Kutta.

Pro přehlednost zapišme získanou soustavu $p + 2$ obyčejných diferenciálních rovnic, stále platí $i \in [1, p-2]$

$$\frac{dN_a}{dt}(t) = k \frac{N_{a0}}{N_{m0}} \left(N_{m0} + \xi \left(\frac{N_m(t)}{\Omega h_m} \right) (N_m(t) - N_{m0}) \right) - k N_a(t) + \quad (2.18)$$

$$+ \alpha_{sa} B_s(t) - \nu_p \left(1 + \beta \ln \frac{N_a(t)}{N_a(0)} \right) B_f(t) + \frac{\nu_p - f_s}{B_f(0)} B_f^2(t) + F_e(t) + F_{lu}(t),$$

$$\frac{dB_f}{dt}(t) = \left(\nu_p \left(1 + \beta \ln \frac{N_a(t)}{N_a(0)} \right) - \alpha_{fs} \right) B_f(t) - \frac{\nu_p - \alpha_{fs}}{B_f(0)} B_f^2(t) - F_{lu}(t), \quad (2.19)$$

$$\frac{dB_s}{dt}(t) = \alpha_{fs} B_f(t) - \alpha_{sa} B_s(t), \quad (2.20)$$

$$\frac{dN_m}{dt} = -k_m \left(N_{m0} + \xi(n_m) n_m \right) + k_a N_a + A \Omega \kappa \frac{C_d^{(0)} - C_d^{(1)}}{h} - F_g, \quad (2.21)$$

$$C_d^{(0)} = \frac{N_m}{h_m \Omega}, \quad (2.22)$$

$$\frac{dC_d^{(j)}}{dt} = \kappa \frac{C_d^{(i-1)} - 2C_d^{(i)} - C_d^{(i+1)}}{h^2} + \frac{J(h_m + ih)}{\Omega h} \quad i \in [1, p-2], \quad (2.23)$$

$$C_d^{(p-1)} = C_d^{(p-2)}. \quad (2.24)$$

2.3 Bilanční model cyklu uhlíkových izotopů

Cyklus izotopů se od cyklu uhlíku jako prvku liší ve dvou hlavních bodech. Zaprvé při přechodu mezi některými rezervoáry dochází k frakcionaci, při které jsou ^{13}C , ^{14}C každý vlastní mírou znevýhodněny vůči ^{12}C , míru tohoto jevu popisují frakcionační koeficienty F_{13}^{ij} a F_{14}^{ij} , kde index i představuje zástupné označení ze kterého rezervoáru je proces uvažován, a j zase označení do kterého. Spalováním fosilních paliv se do prostředí uvolňuje uhlík s nižším zastoupením ^{13}C , a nulovým zastoupením ^{14}C . U uhlíku ^{14}C je třeba dále zahrnout, že ve všech rezervoárech koloběhu podléhá radioaktivní přeměně podle rovnice (1.2). Zadrhé působením kosmického záření neustále vzniká v horní části troposféry (1.3). A konečně od poloviny do konce 20. století biosférickou část cyklus masivně kontaminoval radiouhlík vytvořený během testování jaderných zbraní. Naopak koncentraci ^{14}C ve fosilních zdrojích lze považovat za nulovou.

Zavedme koeficient R_i^A , který vyjadřuje daný absolutní podíl ^AC na celkovém množství uhlíku v i -tém rezervoáru v čase t

$$R_i^A = \frac{N_i(t, ^A\text{C})}{N_i(t, \text{C})}, \quad (2.25)$$

Rovnice popisující vývoj izotopů tak lze vyjádřit v analogickém tvaru jako v případě uhlíku jako prvku. Pro ^{14}C má soustava rovnic popisující chování tohoto izotopu následující tvar:

^{14}C atmosféra:

$$\begin{aligned} \frac{dN_a R_a^{14}}{dt}(t) = & R_m^{14} k \frac{N_{a0}}{N_{m0}} \left(N_{m0} + \xi \left(\frac{N_m(t)}{\Omega h_m} \right) (N_m(t) - N_{m0}) \right) - k N_a(t) R_a^{14} + \\ & + \alpha_{sa} B_s(t) R_s^{14} - \nu_p \left(1 + \beta \ln \frac{N_a(t)}{N_a(0)} \right) B_f(t) R_a^{14} + \frac{\nu_p - \alpha_{fs}}{B_f(0)} B_f^2(t) R_f^{14} + F_{lu}(t) R_f^{14} \\ & - \lambda R_a^{14} N_a(t) + F_W(t) + \overline{Q_m}, \end{aligned} \quad (2.26)$$

^{14}C rychlá složka bioty:

$$\begin{aligned} \frac{dB_f R_f^{14}}{dt}(t) = & \left(\nu_p \left(1 + \beta \ln \frac{N_a(t)}{N_a(0)} \right) - \alpha_{fs} \right) B_f(t) R_a^{14} - \frac{\nu_p - \alpha_{fs}}{B_f(0)} B_f^2(t) R_f^{14} \\ & - F_{lu}(t) R_f^{14} - \lambda R_f^{14} B_f(t), \end{aligned} \quad (2.27)$$

^{14}C pomalá složka bioty:

$$\frac{dB_s R_s^{14}}{dt}(t) = \alpha_{fs} B_f R_f^{14}(t) - \alpha_{sa} B_s(t) R_s^{14} - \lambda R_s^{14} B_s(t) \quad (2.28)$$

^{14}C smíšená vrstva oceánu:

$$\begin{aligned} \frac{dN_m R_m^{14}}{dt}(t) = & -R_m^{14} k \frac{N_{a0}}{N_{m0}} \left(N_{m0} + \xi \left(\frac{N_m(t)}{\Omega h_m} \right) (N_m(t) - N_{m0}) \right) + R_a^{14} k N_a(t) \\ & + R_d^{14}(h_m) \Omega D \frac{\partial C_d}{\partial z}(t, h_m) - F_g R_m^{14} - \lambda R_m^{14} N_m(t) \end{aligned} \quad (2.29)$$

^{14}C hranice mezi smíšenou vrstvou a hlubokým oceánem:

$$R_m^{14} C_d(t, h_m) = \frac{N_m}{\Omega h_m} R_m^{14}, \quad (2.30)$$

^{14}C hluboký oceán:

$$\frac{\partial C_d R_d^{14}}{\partial t}(t, z) = R_d^{14}(z) D \frac{\partial^2 C_d}{\partial z^2}(t, z) + \frac{j(z)}{\Omega} R_m^{14} - \lambda R_d^{14}(z) C_d(t) \quad (2.31)$$

^{14}C dno oceánu:

$$R_d^{14}(z) \frac{\partial C_d}{\partial z}(t, h_d) = 0. \quad (2.32)$$

Podobně pro ^{13}C mají rovnice tvar:

^{13}C atmosféra:

$$\begin{aligned} \frac{dN_a R_a^{13}}{dt}(t) = & R_m^{13} k \frac{N_{a0}}{N_{m0}} \left(N_{m0} + \xi \left(\frac{N_m(t)}{\Omega h_m} \right) (N_m(t) - N_{m0}) \right) - k N_a(t) R_a^{13} + \\ & + \alpha_{sa} B_s(t) R_s^{13} - \nu_p \left(1 + \beta \ln \frac{N_a(t)}{N_a(0)} \right) B_f(t) R_a^{13} \\ & + \frac{\nu_p - \alpha_{fs}}{B_f(0)} B_f^2(t) R_f^{13} + F_{lu}(t) R_f^{13} + F_e(t) \cdot \left(\frac{-28}{1000} + 1 \right) \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{VPDB}}, \end{aligned} \quad (2.33)$$

^{13}C rychlá složka bioty:

$$\frac{dB_f R_f^{13}}{dt}(t) = \left(\nu_p \left(1 + \beta \ln \frac{N_a(t)}{N_a(0)} \right) - \alpha_{fs} \right) B_f(t) R_a^{13} - \frac{\nu_p - \alpha_{fs}}{B_f(0)} B_f^2(t) R_f^{13} - F_{lu}(t) R_f^{13}, \quad (2.34)$$

^{13}C pomalá složka bioty:

$$\frac{dB_s R_s^{13}}{dt}(t) = \alpha_{fs} B_f R_f^{13}(t) - \alpha_{sa} B_s(t) R_s^{13} \quad (2.35)$$

^{13}C smíšená vrstva oceánu:

$$\begin{aligned} \frac{dN_m R_m^{13}}{dt}(t) = & -R_m^{13} k \frac{N_{a0}}{N_{m0}} \left(N_{m0} + \xi \left(\frac{N_m(t)}{\Omega h_m} \right) (N_m(t) - N_{m0}) \right) + R_a^{13} k N_a(t) \\ & + R_d^{13}(h_m) \Omega D \frac{\partial C_d}{\partial z}(t, h_m) - F_g R_m^{13} \end{aligned} \quad (2.36)$$

^{13}C hranice mezi smíšenou vrstvou a hlubokým oceánem:

$$R_m^{14} C_d(t, h_m) = \frac{N_m}{h_m \Omega} R_m^{14}, \quad (2.37)$$

^{13}C hluboký oceán:

$$\frac{\partial C_d R_d^{13}}{\partial t}(t, z) = R_d^{13}(z) D \frac{\partial^2 C_d}{\partial z^2}(t, z) + \frac{j(z)}{\Omega} R_m^{13} \quad ; \quad \forall z \in (h_m, h_d) \quad (2.38)$$

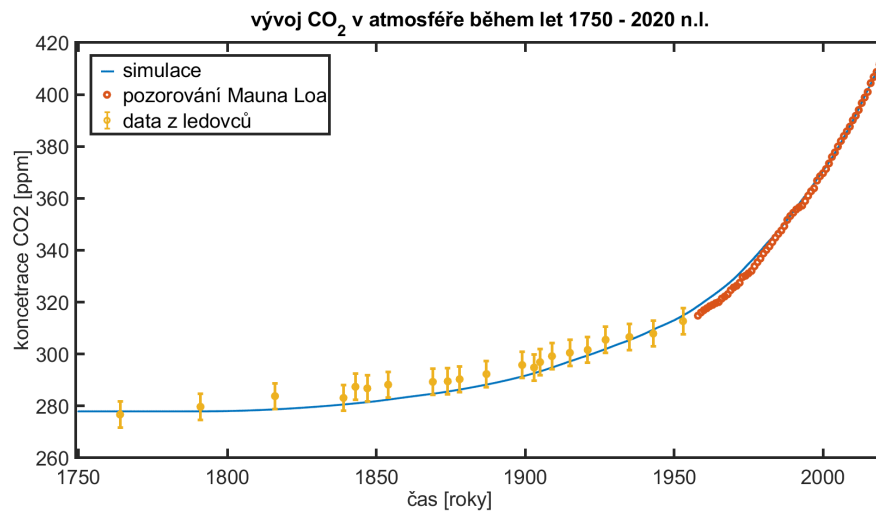
^{13}C dno oceánu:

$$R_d^{13}(z) \frac{\partial C_d}{\partial z}(t, h_d) = 0. \quad (2.39)$$

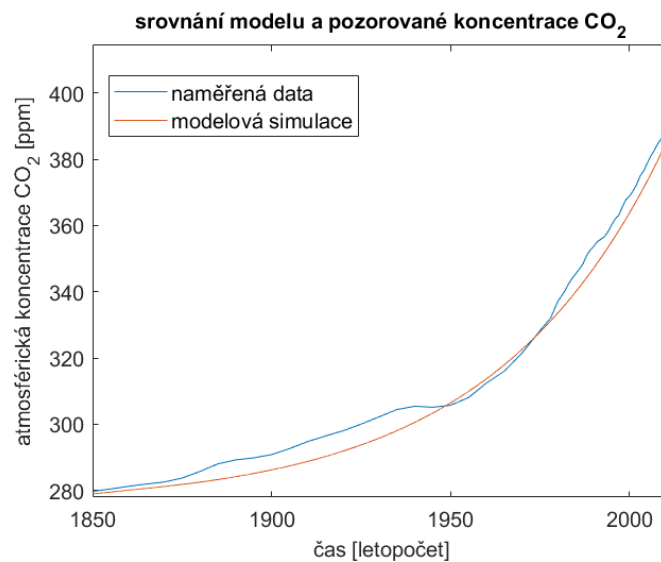
Rovnice uvedené v předchozích kapitolách byly implementovány v prostředí programu Matlab, verze 1.8.0181 (R2019a), Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc.; 2021. Model používá konstanty, které jsou shrnuty v následující tabulce. Jako počáteční hodnoty byly použity data z Tab. 1.1, jako hodnoty koeficientů byly použity z [29].

3 Výsledky

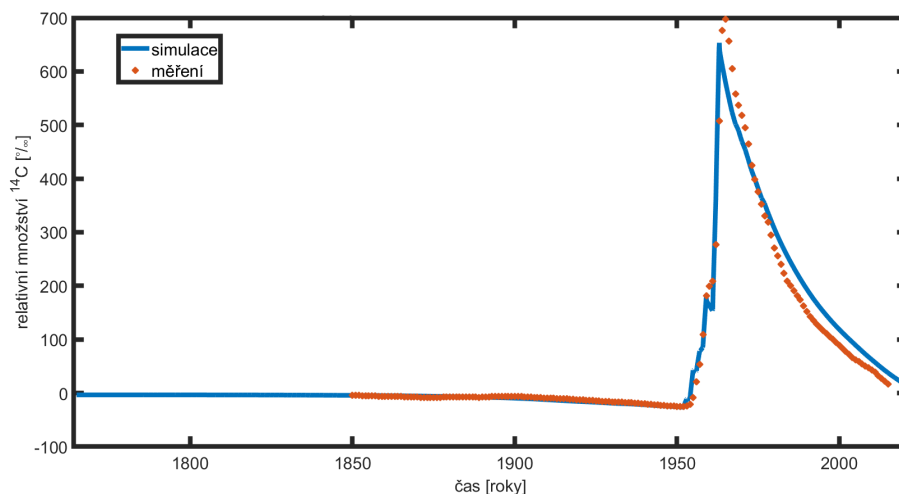
3.1 Validace a srovnání s výzkumným úkolem



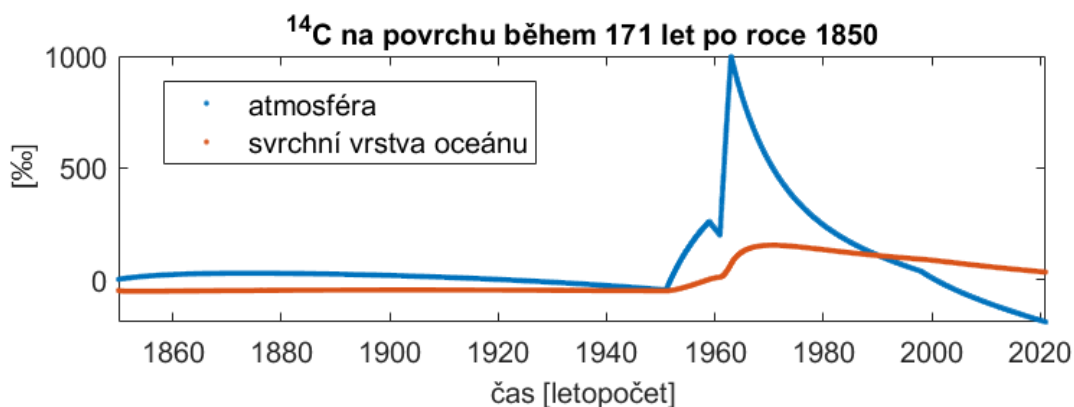
Obr. 3.1: Nárůst koncentrace atmosférického CO₂ od začátku průmyslové revoluce po současnost - srovnání měřených dat [43] a našeho modelu.



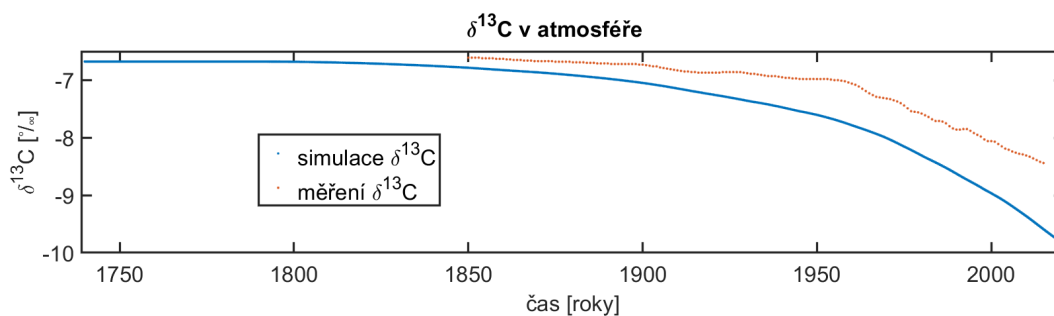
Obr. 3.2: Srovnání měřených dat a výsledků modelu ve verzi odevzdávané jako výzkumný úkol [49].



Obr. 3.3: Vývoj $\Delta^{14}\text{C}$ od začátku průmyslové revoluce po současnost - srovnání celosvětového průměru měřených dat [32] a našeho modelu (současná verze).

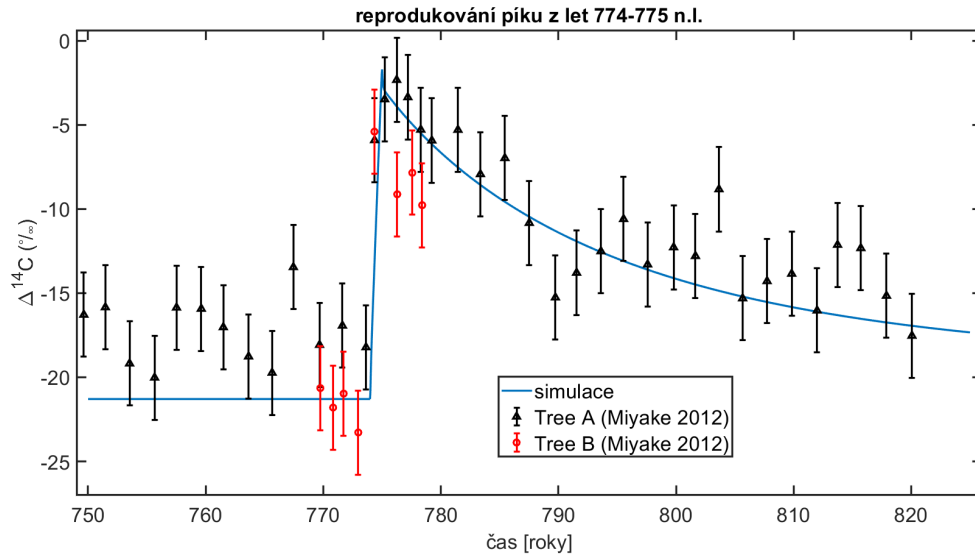


Obr. 3.4: Simulace $\Delta^{14}\text{C}$, v atmosféře a smíšené vrstvě, model ve verzi odevzdávané jako výzkumný úkol [49]



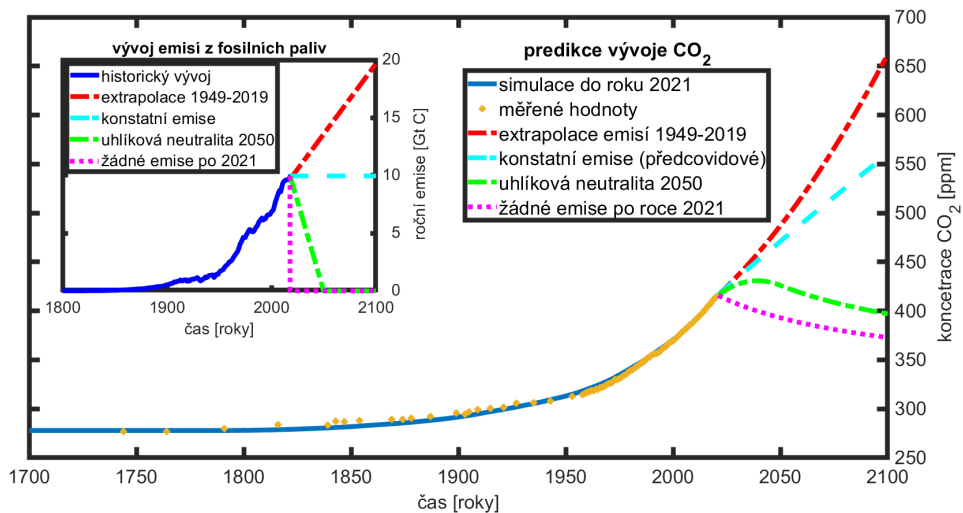
Obr. 3.5: Vývoj $\Delta^{13}\text{C}$ od začátku průmyslové revoluce po současnost - srovnání celosvětového průměru měřených dat [32] a našeho modelu (současná verze).

3.2 Testování jevu na kalibrační křivce



Obr. 3.6: Simulace jevu na kalibrační radiouhlíkové křivce, píku z let 774–775 n.l. [52], reprodukováného pomocí zvýšení kosmogenní produkce na sedminásobek.

3.3 Predikce vývoje CO₂ v atmosféře



Obr. 3.7: Predikce vývoje koncentrace CO₂ v atmosféře na základě našeho modelu, uvažovány jsou čtyři scénáře emisí: lineární extrapolace trendu posledních 70 let (červená), zachování emisí na současné úrovni (azurová), dosažení uhlíkové neutrality v roce 2050 (zelená), a náhle ukončení veškerých emisí (růžová).

4 Diskuze

Výsledky získané pomocí GOLIAS 2.0 poměrně přesně kopírují vývoj koncentrace atmosférického CO₂ od průmyslové revoluce po současnost (Obr. 3.1). Rozdíly se pohybují do hodnoty jedné ppm, po většinu doby simulace jsou však hodnoty v rámci nejistoty shodné. Starší verze modelu GOLIAS 1.0 dosahovala shody řádově jednotek ppm. Za hlavní příčinu zlepšení pokládám nahrazení původního zjednodušeného zásobníkového konceptu bioty za koncept plnohodnotného rezervoáru popsaného vlastní soustavou diferenciálních rovnic.

Simulace vývoje atmosférického $\Delta^{14}\text{C}$ doznala oproti verzi GOLIAS 1.0 významných změn. Nutno podotknout, že v rámci výzkumného úkolu bylo vytknuto za cíl jen simulování globálního cyklu z pohledu uhlíku jako prvku, samo přidání části simulující ^{14}C bylo tedy vlastně určitou nadstavbou. Starší verze tak obsahuje několik přílišných zjednodušení. Například příkon z testů jaderných zbraní byl pro jednoduchost odvozen jen z fitu náběžných hran bombového píku z let 1955–1958 a 1961–1963. V aktuální verzi GOLIAS 2.0 je už nahrazen příkonem odvozeným přímo z počtů a síly všech provedených jaderných testů. Současná verze ale lépe odráží trend vývoje $\Delta^{14}\text{C}$ i před rokem 1950, důvod je v detailnějším aktualizovaném modelu terestriální bioty. Původně použitý zásobníkový model bioty dle Oeschgera et al [47] mírně nadhodnocuje odběr uhlíku na začátku simulace, a naopak ho podhodnocuje zhruba od poloviny 20. století. Je tomu tak pravděpodobně proto, že své působení odvozuje jen od množství uhlíku atmosféře, nikoli od skutečných změn v krajině a pozitivní reakce fotosyntetizujících organismů na rostoucí koncentraci CO₂ v atmosféře. Výsledky aktualizované verze modelu lze shrnout tak, že homogenní atmosféra relativně dobře reprodukuje vývoj průměrné $\Delta^{14}\text{C}$. Odchylka se před érou jaderných testů pohybuje v nižších jednotkách ‰, tedy zhruba na úrovni nejistoty dat $\Delta^{14}\text{C}$ udávané jako ± 3 ‰ [32]. S nástupem bombového píku simulace zpočátku stále věrně následuje data, ale nedosahuje dostatečně vysokých hodnot druhého maxima (zákaz atmosférických testů). Rozdíl tu dosahuje maxima 46 ‰. Hned během následujících čtyř let dojde k poklesu rozdílu, který osciluje zhruba kolem hodnoty 15 ‰. Příčiny spatřuji v přílišné idealizaci atmosféry, reálná atmosféra totiž má vertikální i horizontální strukturu, většina jaderných testů probíhala na severní polokouli (Obr. 1.6). Do budoucna hodláme naše výsledky vylepšit a plánujeme do modelu zahrnout i určitou formu prostorové nehomogenity atmosféry.

Vývoj atmosférického $\delta^{13}\text{C}$ představuje nejcitlivější proces. Výsledky naší simulace odráží sice pozorovaný globální trend, nicméně simulované tempo ředění ^{13}C je příliš vysoké, než aby se dalo označit za realistické. Ani jeden ze vzorových modelů [47], [29], ani některé nedávné modely [42] se simulací tohoto izotopu nezabývají. Přestože z pohledu radiouhlíkového datování nejsou drobné změny $\delta^{13}\text{C}$ příliš významné, považujeme paralelní simulaci obou přírodních izotopů za dobrou příležitost k širší validaci modelu. Z pohledu modelu GOLIAS je rovnovážná hodnota atmosférického $^{13}\delta\text{C}$ výsledkem poměrů výměnných toků mezi atmosférou, biotou a oceánem, a k tomu zde navíc vystupuje ředění v důsledku spalování fosilních paliv s ochuzeným podílem ^{13}C . Varianta, že zdrojem problému

je výměna mezi rezervoáry, se zdá méně pravděpodobná, protože takové chování by se mělo projevit i na simulaci CO₂, což se neprojevuje. Druhé možné vysvětlení tkví v tom, že fosilní paliva nejsou z hlediska izotopického složení homogenní. S postupně se měnícím podílem ve využívání jednotlivých fosilních paliv (uhlí, ropa, zemní plyn) a s vytěžováním starých ložisek a otevíráním nových se dá očekávat fluktuace vývoje $\delta^{13}\text{C}$ spalovaných fosilních paliv. Nicméně jsem nenašel vhodná data, abych tento jev mohl hodnověrně simulovat, a tak je v modelu u emisí uvažováno konstantní $\delta^{13}\text{C}$.

5 Závěr

Pokračoval jsem v tématu nastoleném ve svém výzkumném úkolu a pomocí citované literatury jsem dále studoval komplexní problematiku globálního cyklu uhlíku a jeho izotopů. Jako součást teoretického úvodu své diplomové práce jsem sepsal základní popis a shrnutí dynamiky tohoto koloběhu spolu s obrysy vývoje, jenž v minulosti prodělal. Blíže jsem se seznámil, a také stručně popsal, některé důležité otázky současného radiouhlíkového datování, včetně problematiky kalibračních křivek.

Nadále jsem též pokračoval ve vývoji modelu GOLIAS z výzkumného úkolu. Nově jsem jej rozšířil o simulaci globálního cyklu ^{13}C a výrazně vylepšil simulaci cyklu ^{14}C . Krom toho proběhly i určité kroky směrem k většímu zpřehlednění kódu, odstranění dílčích suboptimálních řešení, nalezených nedostatků či přílišných zjednodušení v rámci modelu a kódu. Provedené změny pozitivně ovlivnily i velikost shody mezi simulovaným vývojem CO_2 v atmosféře a reálně pozorovanými hodnotami. A to do té míry, že jsem se rozhodl, nad rámec zadání diplomové práce, využít model k vytvoření predikcí budoucího vývoje CO_2 podle čtyř různých emisních scénářů. Při své práci na modelu jsem vycházel z konceptu dvou starších bilančních modelů, které však patří k nejcitovanějším, jsou v současnosti stále využívány (např. [48], [46]), a zůstávají kompetitivní i ve srovnání se sofistikovanějšími modely. Na základě odborné literatury a zpřesňujícího se poznání důležitých procesů uhlíkového cyklu jsem navrhl a realizoval několik důležitých úprav, které redukuje některé málo významné proměnné, snižují výpočetní náročnost simulace, a přitom nevedou k horším výsledkům simulace. Další svůj návrh na vylepšení modelu, zahrnutí simulace rozpuštěného organického uhlíku v oceánu, který vzorové modely ve shodě s tehdejší stavem poznání zanedbávají (přestože v současnosti existují indicie, že jejich role zdaleka nevýznamná není [38]), jsem z časových důvodů neuskutečnil. S jeho realizací se počítá v rámci plánované navazující dizertační práce.

Ve své práci jsem se věnoval i problematice specifických jevů na kalibrační radiouhlíkové křivce. Konkrétní událostí, kterou jsem se rozhodl v rámci možností svého modelu simulovat, je pík pozorovaný v letech 774–775 n.l. Jako hypotézu jeho původu jsem na základě studované literatury volil kosmogenní působení, projevující se dočasným vzrůstem produkce ^{14}C v atmosféře. Tuto hypotézu jsem testoval modelem GOLIAS, skrze optimalizaci parametru kosmogenní produkce Q_p , pomocí metody nejmenších čtverců. Podle výsledků modelu událost nejlépe reprodukuje sedminásobné navýšení kosmogenní produkce ^{14}C , což je v přibližné shodě s odhadovaným desetinásobným navýšením z jiných prací [52].

Předběžné výsledky dosavadní práce už i byly představeny širší odborné veřejnosti. A to jednak ve formě posteru na mezinárodní konferenci 3rd International Radiocarbon in the Environment Conference, konané 5.–9.7.2021 v polských Gliwicích [1], dále v podobě přednášky na konferenci Dny radiální ochrany 2021 v listopadu 2021 [2], a konečně v odborném článku odeslaném k recenznímu řízení do impaktovaného časopisu [3].

6 Seznam použité literatury

- [1] John, D.; Pachnerová Brabcová, K.; Kunderát, P.; Světlík, I.: How detailed modelling of the biota is necessary when describing the carbon cycle? Poster. 3rd International Radiocarbon in the Environment Conference, 5 — 9. 7 2021.
URL <<https://c14env.polsl.pl/index.php/for-participants/book-of-abstracts-draft/download/33-book-of-abstracts-draft>>
- [2] John, D.; Kunderát, P.; Pachnerová Brabcová, K.; Světlík, I.: Modelování uhlíkového a radiouhlíkového globálního cyklu na Zemi. Přednáška. XLII. ročník konference Dny radiační ochrany. Praha, 8 — 11. 11 2021.
URL <<https://indico.ujf.cas.cz/event/2/contributions/53/>>
- [3] John, D.; Kunderát, P.; Pachnerová Brabcová, K.; Světlík, I.: Modelling global Carbon and Radiocarbon cycles. 2021, zasláno do *Radiation Protection Dosimetry*.
- [4] Gesicki, K.; Zijlstra, A. A.; Miller Bertolami, M. M.: The mysterious age invariance of the planetary nebula luminosity function bright cut-off. *Nature Astronomy*, ročník 2, 2018: s. 580–584.
URL <<https://doi.org/10.1038/s41550-018-0453-9>>
- [5] Fleisher, A.; Yi, H.; Srivastava, A.; aj.: Absolute $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope amount ratio for Vienna PeeDee Belemnite from infrared absorption spectroscopy. *Nature Physics*, ročník 17, 2021: s. 1–5.
URL <<https://doi.org/10.1038/s41567-021-01226-y>>
- [6] van der Merwe, N. J.: Carbon Isotopes, Photosynthesis, and Archaeology: Different pathways of photosynthesis cause characteristic changes in carbon isotope ratios that make possible the study of prehistoric human diets. *American Scientist*, ročník 70, č. 6, 1982: s. 596–606, ISSN 00030996.
- [7] Kovaltsov, G.; Mishev, A.; Usoskin, I.: A new model of cosmogenic production of radiocarbon ^{14}C in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012: str. 337–338.
URL <<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.05.036>>
- [8] Southon, J.: Are the Fractionation Corrections Correct: Are the Isotopic Shifts for $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ Ratios in Physical Processes and Chemical Reactions Really Twice Those for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$? *Radiocarbon*, ročník 53, č. 4, 2011: str. 691–704.
URL <<https://doi.org/10.1017/S003382220003914X>>

- [9] Stuvier, M.; Polach, H.: Reporting of C-14 data - Discussion. *Radiocarbon*, ročník 19, č. 3, 1977: s. 355–363.
URL <<https://doi.org/10.1017/S0033822200003672>>
- [10] Kufnerová, J.; Pachnerová Brabcová, K.; Suchý, V.; aj.: Are ivory antiques actually antique? *Crime, Law and Social Change*, ročník 76, 2021: s. 219–231.
URL <<https://doi.org/10.1007/s10611-021-09963-0>>
- [11] Libby, W. F.: Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation. *Physical Review Journals*, ročník 69, 1946: s. 671–672.
URL <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.69.671.2>>
- [12] de Vries, H.: Atomic Bomb Effect: Variation of Radiocarbon in Plants, Shells, and Snails in the Past 4 Years. *Science*, ročník 128, č. 3318, 1958: s. 250–251.
URL <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.128.3318.250>>
- [13] Stuiver, M.; Suess, H.: On the Relationship Between Radiocarbon Dates and True Sample Ages. *Radiocarbon*, ročník 8, 1966: s. 534–540.
URL <<https://doi.org/10.1017/S0033822200000345>>
- [14] Reimer, P. J.; Austin, W. E. N.; Bard, E.; aj.: The IntCal20 Northern Hemisphere Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55 cal kBP). *Radiocarbon*, ročník 62, č. 4, 2020: str. 725–757, doi:10.1017/RDC.2020.41.
- [15] Hogg, A. G.; Heaton, T. J.; Hua, Q.; aj.: SHCal20 Southern Hemisphere Calibration, 0–55,000 Years cal BP. *Radiocarbon*, ročník 62, č. 4, 2020: str. 759–778, doi:10.1017/RDC.2020.59.
- [16] Hua, Q.; Turnbull, J. C.; Santos, G. M.; aj.: Atmospheric Radiocarbon for the Period 1950–2019. *Radiocarbon*, 2021: str. 1–23, doi:10.1017/RDC.2021.95.
- [17] Heaton, T. J.; Köhler, P.; Butzin, M.; aj.: Marine20—The Marine Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55,000 cal BP). *Radiocarbon*, ročník 62, č. 4, 2020: str. 779–820, doi:10.1017/RDC.2020.68.
- [18] Falkowski, P.; Scholes, R.; Boyle, E.; aj.: The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of Earth as a System. *Science*, ročník 290, 2000: s. 291–6.
URL <<https://doi.org/10.1126/science.290.5490.291>>
- [19] Penman, D. E.; Caves Rugenstein, J. K.; Ibarra, D. E.; aj.: Silicate weathering as a feedback and forcing in Earth’s climate and carbon cycle. *Earth-Science Reviews*, ročník 209, 2020: str. 103298, ISSN 0012-8252.
URL <<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103298>>
- [20] Way, M. J.; Del Genio, A. D.; Kiang, N. Y.; aj.: Was Venus the first habitable world of our solar system? *Geophysical Research Letters*, ročník 43, č. 16, 2016: s. 8376–8383.
URL <<https://doi.org/10.1002/2016GL069790>>

- [21] Knoll, A. H.; Bambach, R. K.; Payne, J. L.; aj.: Paleophysiology and end-Permian mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters*, ročník 256, č. 3, 2007: s. 295–313, ISSN 0012-821X.
URL <<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.02.018>>
- [22] Cao, C. Q.; Yang, Y. C.; Shen, S. Z.; aj.: Pattern of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and implications for geological events during the Permian-Triassic transition in South China. *Geological Journal*, ročník 45, č. 2-3, 2010: s. 186–194.
URL <<https://doi.org/10.1002/gj.1220>>
- [23] Caves, J. K.; Jost, A. B.; Lau, K. V.; aj.: Cenozoic carbon cycle imbalances and a variable weathering feedback. *Earth and Planetary Science Letters*, , č. 450, 2016: s. 152–163, ISSN 0012-821X.
URL <<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.06.035>>
- [24] Fergus, G.: Global Average Temperature Estimates for the last 540 My. 2014.
URL <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:All_palaetemps.png>
- [25] Kondoh, M.: Foraging Adaptation and the Relationship Between Food-Web Complexity and Stability. *Science (New York, N.Y.)*, ročník 299, 2003: s. 1388–1391.
URL <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1079154>>
- [26] Bar-On, Y. M.; Phillips, R.; Milo, R.: The biomass distribution on Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, ročník 115, č. 25, 2018: s. 6506–6511, ISSN 0027-8424.
URL <www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1711842115>
- [27] Peng, T.-H.; Takahashi, T.; Broecker, W. S.; aj.: Seasonal variability of carbon dioxide, nutrients and oxygen in the northern North Atlantic surface water: observations and a model. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, ročník 39, č. 5, 1987: s. 439–458.
URL <<https://doi.org/10.3402/tellusb.v39i5.15361>>
- [28] Harvey, L. D. D.: Effect of model structure on the response of terrestrial biosphere models to CO_2 and temperature increases. *Global Biogeochemical Cycles*, ročník 3, č. 2, 1989: s. 137–153.
URL <<https://doi.org/10.1029/GB003i002p00137>>
- [29] Jain, A. K.; Kheshgi, H. S.; Hoffert, M. I.; aj.: Distribution of radiocarbon as a test of global carbon cycle models. *Global Biogeochemical Cycles*, ročník 9, č. 1, 1995: s. 153–166.
URL <<https://doi.org/10.1029/94GB02394>>
- [30] Jain, A. K.; Kheshgi, H. S.; Wuebbles, D. J.: A globally aggregated reconstruction of cycles of carbon and its isotopes. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, ročník 48, č. 4, 1996: s. 583–600.
URL <<https://doi.org/10.3402/tellusb.v48i4.15933>>

- [31] Boutton, T. W.; Archer, S. R.; Midwood, A. J.; aj.: $\delta^{13}\text{C}$ values of soil organic carbon and their use in documenting vegetation change in a subtropical savanna ecosystem. *Geoderma*, ročník 82, č. 1, 1998: s. 5–41, ISSN 0016-7061.
URL <[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00095-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00095-5)>
- [32] Graven, H.; Allison, C. E.; Etheridge, D. M.; aj.: Compiled records of carbon isotopes in atmospheric CO_2 for historical simulations in CMIP6. *Geoscientific Model Development*, ročník 10, č. 12, 2017: s. 4405–4417.
URL <<https://doi.org/10.5194/gmd-10-4405-2017>>
- [33] Campeau, A.; Wallin, M.; Giesler, R.; aj.: Multiple sources and sinks of dissolved inorganic carbon across Swedish streams, refocusing the lens of stable C isotopes. *Scientific Reports*, ročník 7, 12 2017.
URL <<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09049-9>>
- [34] Chris, S.; Feely, R.; Gruber, N.; aj.: The Oceanic Sink for Anthropogenic CO_2 . *Science (New York, N.Y.)*, ročník 305, 08 2004: s. 367–71.
URL <<https://doi.org/10.1126/science.1097403>>
- [35] Egleston, E. S.; Sabine, C. L.; Morel, F. M. M.: Revelle revisited: Buffer factors that quantify the response of ocean chemistry to changes in DIC and alkalinity. *Global Biogeochemical Cycles*, ročník 24, č. 1, 2010.
URL <<https://doi.org/10.1029/2008GB003407>>
- [36] Paulmier, A.; Diana, R.; Garçon, V.: CO_2 maximum in the oxygen minimum zone (OMZ). *Biogeosciences Discussions*, ročník 8, 01 2010.
URL <<https://doi.org/10.5194/bg-8-239-2011>>
- [37] Hansell, D. A.: Recalcitrant Dissolved Organic Carbon Fractions. *Annual Review of Marine Science*, ročník 5, č. 1, 2013: s. 421–445.
URL <<https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120710-100757>>
- [38] Falkowski, P.: Ocean science: The power of plankton. *Nature*, ročník 483, č. 7387, 2012: s. S17–S20, ISSN 0028-0836.
URL <<https://doi.org/10.1038/483S17a>>
- [39] van de Velde, S.; Mills, B. J. W.; Meysman, F. J. R.; aj.: Early Palaeozoic ocean anoxia and global warming driven by the evolution of shallow burrowing. *Nature Communications*, ročník 9, 2018: s. 2041–1723.
URL <<https://doi.org/10.1038/s41467-018-04973-4>>
- [40] Prentice, I.; Farquhar, G.; Fasham, M.; aj.: The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide. In *Climate change 2001: the scientific basis, Intergovernmental panel on climate change*, 2001.
URL <<https://doi.org/10.1175/JCLI3800.1>>
- [41] Global Monitoring Laboratory Earth System Research Laboratories: Recent Daily Average Mauna Loa CO_2 . Mauna Loa, Hawai, USA. [Citace 29.12 2021].
URL <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/monthly.html>>

- [42] Levin, I.; Naegler, T.; Kromer, B.; aj.: Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, ročník 62, č. 1, 2010: s. 26–46.
URL <<https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2009.00446.x>>
- [43] Friedlingstein, P.; O’Sullivan, M.; Jones, M. W.; aj.: Global Carbon Budget 2020. *Earth System Science Data*, ročník 12, 2020: str. 3269–3340.
URL <<https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>>
- [44] Suess, H. E.; Urey, H. C.: Abundances of the Elements. *Reviews of Modern Physics*, ročník 28, 1956: s. 53–74.
URL <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.28.53>>
- [45] Andrews, A.: The Data: What ^{13}C Tells Us The Global View. Global Monitoring Laboratory Earth System Research Laboratories. 11.12.2021.
URL <<https://gml.noaa.gov/ccgg/isotopes/c13tellsus.html>>
- [46] Graven, H. D.: Impact of fossil fuel emissions on atmospheric radiocarbon and various applications of radiocarbon over this century. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, ročník 112, č. 31, 2015: s. 9542–9545, ISSN 0027-8424.
URL <<https://doi.org/10.1073/pnas.1504467112>>
- [47] Oeschger, H.; Siegenthaler, U.; Schotterer, U.; aj.: A box diffusion model to study the carbon dioxide exchange in nature. *Tellus*, ročník 27, č. 2, 1975: s. 168–192.
URL <<https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1975.tb01671.x>>
- [48] Reimer, P. J.; Bard, E.; Bayliss, A.; aj.: IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years cal BP. *Radiocarbon*, ročník 55, č. 4, 2013: str. 1869–1887.
URL <https://doi.org/10.2458/azu_js_rc.55.16947>
- [49] John, D.: Model globálního cyklu uhlíku v přírodě. Praha, 2021. Výzkumný úkol. ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, KDAIZ.
- [50] National Aeronautics and Space Administration. Goddard Institute for Space Studies. CGISS Surface Temperature Analysis (v4). [Citace 21.12 2022].
URL <https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v4/>
- [51] Merlivat, L.; Boutin, J.; Antoine, D.; aj.: Increase of dissolved inorganic carbon and decrease in pH in near-surface waters in the Mediterranean Sea during the past two decades. *Biogeosciences*, ročník 15, č. 18, 2018: s. 5653–5662.
URL <<https://doi.org/10.5194/bg-15-5653-2018>>
- [52] Miyake, F.; Suzuki, A.; Masuda, K.; aj.: Cosmic ray event of AD 774-775 shown in quasi-annual ^{10}Be data from the Antarctic Dome Fuji ice core. *Geophysical Research Letters*, ročník 42, 2014.
URL <<http://119.78.100.158/handle/2HF3EXSE/8705>>