

# Primjena stabilnih izotopa $^{18}\text{O}$ u istraživanju klimatskih promjena

---

Saratlija, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:778090>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET

KATARINA SARATLIJA

PRIMJENA STABILNIH IZOTOPA  $^{18}\text{O}$  U ISTRAŽIVANJU KLIMATSKIH  
PROMJENA

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2020.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva  
za \_\_\_\_\_ u \_\_\_\_\_ sa  
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred  
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu  
Varaždin, \_\_\_\_\_

Predsjednik  
ispitnog povjerenstva:

*12. prof. dr. sc. Igor Petronić*

### Članovi povjerenstva

- 1) Prof. dr. sc. Saša Kapelj
- 2) Dr. sc. Dragana Doganović
- 3) Doc. dr. sc. Jelena Labrec

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

PRIMJENA STABILNIH IZOTOPA  $^{18}\text{O}$  U ISTRAŽIVANJU KLIMATSKIH PROMJENA

**KANDIDAT:**

Katarina Saratlija

*Katarina Saratlija*

**MENTOR:**

Prof.dr.sc. Sanja Kapelj

**KOMENTOR:**

Dr.sc. Dragana Dogačić

VARAŽDIN, 2020.



Sveučilište u Zagrebu  
Geotehnički fakultet



## ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnica: KATARINA SARATLIJA

Matični broj: 2699 - 2016./2017.

### NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

PRIMJENA STABILNIH IZOTOPA  $^{18}\text{O}$  U ISTRAŽIVANJU  
KLIMATSKIH PROMJENA

Rad treba sadržati: 1. Uvod


2. Općenito o izotopima
3. Tehnike određivanja izotopa
4. Klimatske promjene i utjecaj na čovjeka
5. Klimatske promjene praćene izotopima
6. Zaključak
7. Literatura
8. Popis slika
9. Popis tablica

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.


Zadatak zadan: 18.03.2020.

Rok predaje: 03.09.2020.


Mentor:


  
Prof.dr.sc. Sanja Kapelj

Drugi mentor/komentor:

  
Dr.sc. Dragana Dogančić

Predsjednik Odbora za nastavu:

  
Zv.prof.dr.sc. Igor Petrović



## IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

### **PRIMJENA STABILNIH IZOTOPA $^{18}\text{O}$ U ISTRAŽIVANJU KLIMATSKIH PROMJENA**

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **prof.dr.sc. Sanje Kapelj** i komentorstvom **dr.sc. Dragane Dogančić.**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada, te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 01.09.2020.

Katarina Saratlija

(Ime i prezime)

Katarina Saratlija

(Potpis)

**IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ  
OBJAVLJENIM RADOVIMA**

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

**PRIMJENA STABILNIH IZOTOPA  $^{18}\text{O}$  U ISTRAŽIVANJU KLIMATSKIH  
PROMJENA**

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20 %, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5 %.

U Varaždinu, 01. 09. 2020.

Prof.dr.sc. Sanja Kapelj

(Mentor)



---

(Vlastoručni potpis)

## SAŽETAK

Naša budućnost ovisi o klimatskim promjenama. Prekomjerno korištenje fosilnih goriva i njihovo sagorijevanje uzrokuju povećanje koncentracija CO<sub>2</sub> i metana u atmosferi. Plinovi pojačavaju efekt staklenika u kojem se sunčeva toplina zadržava na Zemlji. Uporaba neobnovljivih izvora energije ima negativan učinak i doprinosi razvoju klimatskih promjena. Praćenjem izotopa u atmosferi može se pratiti i utjecaj ljudskog djelovanja na promjenu izotopnog sastava.

Razvojem novih tehnologija omogućena su istraživanja klime, klimatskih uvjeta te njihovih modifikatora. Kromatografskom i masenom spektrometrijom određuje se omjer izotopa u uzorcima vode, tla i zraka.

Ključne riječi: kisik, stabilni izotopi, klimatske promjene, masena spektrometrija

## ABSTRACT

Our future depends on climate change. Excessive use of fossil fuels and their combustion cause an increase in the concentration of CO<sub>2</sub> and methane in the atmosphere. The gases amplify the greenhouse effect in which the heat from the Sun is trapped on the Earth. The use of non-renewable energy sources has a negative effect and contributes to the development of climate change. By monitoring isotopes in the atmosphere we can also monitor anthropogenic influence on the changes in their composition.

The development of new technologies has enabled research into climate, climatic conditions, and their modifiers. Chromatographic and mass spectrometry determines the ratio of isotopes in water, soil, and air samples.

Key words: oxygen, stable isotopes, climate change, mass spectrometry



# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆENITO O IZOTOPIMA .....	2
2.1. Izotopi kisika.....	3
3. TEHNIKE ODREĐIVANJA IZOTOPA .....	4
3.1. Povijest .....	4
3.2. Terminologija.....	4
3.3. Analiza molekula.....	5
3.4. IRMS tehnika .....	6
3.5. Analitičke metode .....	7
3.6. Standardi.....	8
3.7. Frakcionacija.....	9
3.7.1. Faktor frakcionacije.....	9
4. KLIMATSKE PROMJENE I UTJECAJ NA ČOVJEKA .....	10
4.1. Zagrijavanje uzrokovano klimatskim promjenama .....	11
4.2. Posljedice klimatskih promjena .....	13
4.3. Utjecaj klimatskih promjena .....	13
5. KLIMATSKE PROMJENE PRAĆENE IZOTOPIMA .....	15
5.1. Dokaz za klimatske promjene u kvartarnom razdoblju .....	17
5.2. Izotopni sastav oborina .....	18
6. ZAKLJUČAK.....	23
LITERATURA.....	24
POPIS SLIKA .....	26
POPIS TABLICA.....	27

## 1. UVOD

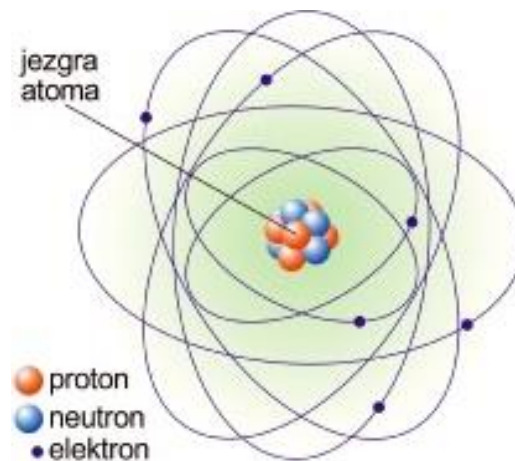
Početak industrijske revolucije naglo je doveo do klimatskih promjena. Urbanizacija, sječa šuma, razvoj poljoprivrede i ostale antropogene djelatnosti dovele su do povećanja emisije stakleničkih plinova u atmosferu, poglavito metana i ugljik dioksida. Brzina kojom se odvijaju klimatske promjene postala je zabrinjavajuća. Sadašnji porast temperature vidno otežava život na zemlji. Sve češće se susrećemo s poplavama, sušom, globalnim zatopljenjem, uraganima i drugo. Sve to može dovesti do velike financijske krize, nestašice hrane te iseljavanja stanovništva.

Istraživanja klimatskih promjena danas su nepotpuna bez izotopnih tehnika. Izotopi u oborinama prate se od 1952. godine. Jedan od najbitnijih faktora koji utječe na izotopni sastav je temperatura. O temperaturi ovise isparavanje iz oceana i kondenzacija u oblacima. U procesu isparavanja lakše molekule će prije ispariti, dok je u procesu kondenzacije obrnuto. Izotopi imaju veliku ulogu u proučavanju klime u prošlosti. Na temelju izotopnog sastava kisika prisutnog u ledu lako se određuje temperatura prošlih razdoblja.

Mjerenje različitih sastava izotopa molekule CO<sub>2</sub> prisutnih u atmosferi odvija se putem mreže za promatranje ukupne mase ugljika po jedinici površine (engl. *Total carbon column observing network – TCCON*). TCCON predstavlja globalnu mrežu postaja koje mjere količine CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HF i drugih plinova u atmosferi koristeći spektrofotometre temeljene na Fourierovoj transformaciji koji bilježe sunčev spektar u infracrvenom području. Mjerenja TCCON-a pomažu znanstvenicima tijekom istraživanja ciklusa ugljika, kao i urbane emisije stakleničkih plinova, kojima je utvrđen porast razine CO<sub>2</sub> [1]. Uzrok tome je ljudska aktivnost, odnosno, izgaranja fosilnih goriva. Iako se, primarno u medijima i javnom prostoru, stvara slika kako znanstvenici nisu usuglašeni uzrokuju li ljudi promjene klime, tomu nije tako. Više od 97% znanstvenika koji se bave klimom, u svojim radovima izlažu kako su promjene klime do kojih sada dolazi uzrokovane ljudskim aktivnostima [2].

## 2. OPĆENITO O IZOTOPIMA

Sitna čestica od koje je sve izgrađeno naziva se atom. Dijelovi atoma su: proton (p), neutron (n) i elektron (e<sup>-</sup>). Protoni su pozitivno nabijene čestice, elektroni negativno nabijene čestice, dok su neutroni bez naboja. Protoni i neutroni nalaze se u jezgri, dok su elektroni izvan jezgre u elektronskom omotaču. Neutralni atom ima jednak broj protona i elektrona. Element kojem će pripadati neki atom određen je brojem protona u jezgri. Broj protona u jezgri naziva se atomski ili protonski broj te označava slovom Z (Z = N(p<sup>+</sup>)). Zbroj svih neukleona, odnosno ukupan broj protona i neutrona u jezgri, naziva se neukleonski ili maseni broj i označava se slovom A (A = N(p<sup>+</sup>) + N(n<sup>0</sup>)). Atomski i maseni broj prikazani su u periodnom sustavu elemenata (PSE). Atomski broj (Z) prikazan je kao indeks dolje lijevo od oznake atoma, a maseni broj (A) kao eksponent gore lijevo. Primjerice, atom kisika sastoji se od (Slika 1.):



Slika 1. Sastav atoma [3]

Izotop (*grč. isos - isti, topos- mjesto*) zauzimaju isto mjesto u periodnom sustavu elemenata (PSE). Pojam je uveo Frederick Soddy 1913. godine. Izotopi imaju isti protonski broj (Z), ali različiti broj neutrona te se razlikuju u masi. Razlika u masi dovodi do odvajanja ili frakcionacije težih od lakših izotopa. Za izražavanje izotopnog sastava standardno se u izotopnoj geokemiji koristi delta (δ) notacija. Vrijednost R predstavlja omjer težeg i lakšeg izotopa, npr. <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O. Za tvar A, čiji je izotopni sastav izmjeren u laboratoriju metodom masene spektrometrije, delta vrijednost iznosi [4]:

$$\delta (A) = \frac{R_A}{R_{st}} - 1 * 10^3 (\%) \quad (1)$$

Značajna primjena izotopa u medicini je za liječenje tumora, mineralogiji za određivanje starosti stijena, poljoprivredi, fizici i drugim znanostima.

## 2.1. Izotopi kisika

Izotopi istog elementa imaju isti broj protona. Na primjer, svi izotopi kisika imaju 8 protona; međutim, atom kisika s masom 18 (označen  $^{18}\text{O}$ ) ima 2 neutrona više od kisika s masom 16 ( $^{16}\text{O}$ ) (Tablica 1). Izotopna imena obično se izgovaraju prvo s imenom elementa, kao u "kisik-18", umjesto "18-kisik" [5][6].

Tablica 1. Značajke izotopa kisika[7].

ime izotopa	oznaka izotopa	Z	A	$N(p^+)$	$N(e^-)$	$N(n^0)$
kisik-16	$^{16}_8\text{O}$	8	16	8	8	8
kisik-17	$^{17}_8\text{O}$	8	17	8	8	9
kisik-18	$^{18}_8\text{O}$	8	18	8	8	10

Postojanje kisika mase 17 prvi je primijetio Blackett 1925. godine tijekom proučavanja nuklearne reakcije  $^{14}\text{N}(\alpha,p)^{17}\text{O}$ , ali nije utvrdio je li ovaj nuklid stabilan u pogledu radioaktivnog raspada. Tek su 1929. godine Giauque i Johnston u prirodnim materijalima otkrili  $^{18}\text{O}$  i  $^{17}\text{O}$  adsorpcijske pojaseve u spektru atmosferskog kisika, međutim, autori nisu bili u mogućnosti dati pouzdane vrijednosti za količinu ovih izotopa. Mecke i Childs su 1931. godine odredili omjer izotopa kisika  $^{16}\text{O}:^{18}\text{O}:^{17}\text{O} = 630:1:0,2$ , koristeći spektar adsorpcijski spektar molekule O u zraku. Međutim, tek kada su korišteni poboljšani maseni spektrometri za rješavanje ovog problema, izmjereni omjer se brzo približio na danas prihvaćenu vrijednost. Tako su dobili vrijednosti  $^{16}\text{O}:^{18}\text{O}:^{17}\text{O} = 536:1:0,24$ , a vrijednost  $503 \pm 10$  za omjer kisika  $^{16}\text{O}:^{18}\text{O}$  pripremljen iz olovnog dioksida [7].

Trenutačno prihvaćena vrijednost za relativno izotopa u kisiku iz zraka je  $99,759:0,0374:0,2039$  što je ekvivalent  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  omjeru 1:489.

Kada je preciznost mjerenja porasla za nekoliko posto (krajem 1930-ih), utvrđeno je da izotopni sastav kisika nije stalan. Kasniji radovi, posebno u godinama nakon Drugog svjetskog rata, pokazali su da se u prirodnom obilju  $^{18}\text{O}$  u kisiku iz različitih prirodnih izvora pojavljuju razlike do 10 % [7].

### 3. TEHNIKE ODREĐIVANJA IZOTOPA

#### 3.1. Povijest

Masena spektrometrija je tehnika za analizu molekula na temelju njihove mase (i naboja). Otkrio ju je Joseph John Thomson 1910. godine. Engleski fizičar i kemičar Francis William Aston, konstruirao je maseni spektrograf. Njime se određivala relativna vrijednost atomskih masa. Za usporedbu se uzimala određena masa kao osnova, a to je bila masa kisikovog izotopa  $^{16}\text{O}$ . Maseni spektrometar usavršio je Arthur Jeffrey Dempster, koji je otkrio izotop  $^{235}\text{U}$  [8].

#### 3.2. Terminologija

Rezultati mjerenja zastupljenosti stabilnih izotopa izražavaju se pomoću  $\delta$  vrijednosti koja predstavlja relativnu razliku omjera zastupljenosti težeg i lakšeg izotopa u uzorku ( $R_{\text{uzorak}}$ ) i standardu ( $R_{\text{standard}}$ ), a računa se prema formuli [9]:

$$\delta (\text{‰}) = \frac{R_{\text{uzorak}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \quad (2)$$

U slučaju vodika i kisika,  $\delta$  vrijednosti označavaju se  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ , a odgovarajući izotopni omjeri ( $R$ ) su  $^2\text{H}/^1\text{H}$  i  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . Pozitivnu  $\delta$  vrijednost imaju uzorci s većom zastupljenosti težeg izotopa u usporedbi sa standardom stoga za uzorak obogaćen težim izotopom kažemo da je “teži” u odnosu na standard. Negativnu  $\delta$  vrijednost ima uzorak kod kojeg je zastupljenost težeg izotopa manja u odnosu na standard te se za takav uzorak kaže da je “lakši” u odnosu na standard. Međunarodni standard prema kojem se izražavaju  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  vrijednosti u vodi je VSMOW2 (*engl. Vienna Standard Mean Ocean Water*) koji predstavlja  $\delta$  vrijednosti oceanske vode (najvećeg vodnog tijela na Zemlji), a njegove vrijednosti iznose 0 ‰ za vodik, kao i za kisik [9].

### 3.3. Analiza molekula

Prvi korak tijekom analize molekula je ionizacija molekula u ionizatoru. Kroz analizator se provode nastali ioni, koji razdvaja ione u vremenu i/ili prostoru. Zatim ioni idu na detektor gdje proizvode električni signal koji se može registrirati na računalu, pisaču, oscilposkopu, ili nekom drugom uređaju (slika 2.).



Slika 2. HR ICPMS - maseni spektrometar visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmom, Element 2 Thermo [11].

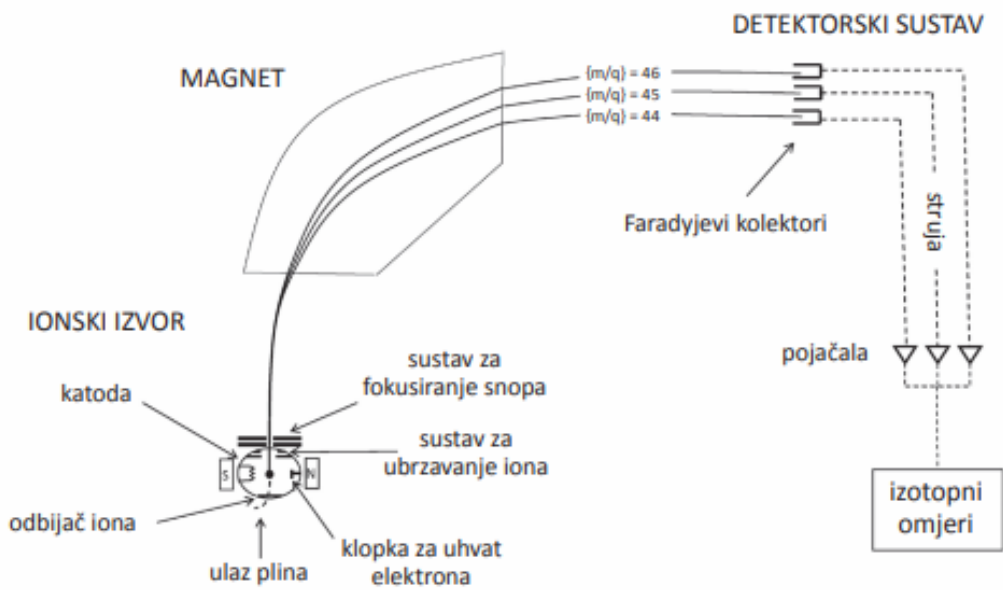
Masena spektrometrija koristi se za:

- određivanje sastava nepoznatog uzorka (kvalitativna analiza)
- određivanje izotopnog sastava uzorka
- određivanje strukture molekula promatrajući fragmentaciju molekula
- određivanje molarne mase molekule
- određivanje količine određene tvari u uzorku (kvantitativna analiza)
- određivanje fizikalnih i kemijskih svojstava tvari
- proučavanje ponašanja iona u vakumu [10].

### 3.4. IRMS tehnika

Masnim spektrometrom izotopnih omjera se najčešće određuju izotopni omjeri. Postoje dvije osnovne vrste IRMS-a (*engl. Isotope Ratio Mass Spectrometry*) dvostruki ulaz DI-IRMS (*engl. Dual-inlet Isotope Ratio Mass Spectrometry*) i kontinuirani protok (*engl. Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry*). Općenito, preciznost je veća kad se uzorci analiziraju sustavom s dvostrukim ulazom. Sustav neprekidnog protoka omogućava istraživaču da unese višekomponentne uzorke (npr. atmosferski zrak, tlo, lišće) i dobije izotopne informacije za pojedine elemente ili spojeve unutar smjese.

Nedavni napredak instrumentacije, posebno nakon razvoja CF-IRMS-a u pogledu automatizacije uzoraka, uvelike je povećao dostupnost masene spektrometrije izvan područja geokemije i fizikalne kemije. Bez obzira na to je li sustav DI-IRMS ili CF-IRMS, postoje četiri osnovne komponente masene spektrometrije u izotopima: ulazni sustav, ionski izvor, analizator mase i detektor iona (slika 3.) [12].



Slika 3. Shematski prikaz IRMS-a čiji su osnovni dijelovi ionski izvor, magnetski analizator i detektorski sustav [12].

Omjeri zastupljenosti izotopa u plinovima mjere se IRMS uređajima, pa se tako  $^2\text{H}/^1\text{H}$  mjeri u vodik, a  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  u ugljikovom dioksidu. Zbog toga je prije mjerenja tekući uzorak potrebno prevesti u odgovarajući plin. Pomoću odgovarajućih metoda i perifernih jedinica u sprezi s IRMS-om dobivaju se plinovi čiji izotopni sastav odgovara izotopnom sastavu tekućine čije se  $\delta$ -vrijednosti žele odrediti. Dobiveni plinovi na taj način uvode se u ionski izvor IRMS-a u kojem se neutralne molekule plina sudaraju s termionskim elektronima. Tako nastali ioni se ubrzavaju te se usmjeravaju u magnetski analizator sustavom elektrostatskih leća. U ovisnosti o omjeru mase i naboja, ioni se u magnetskom analizatoru razdvajaju u putanje različitih polumjera. Istovremenim mjerenjem razdvojenih ionskih struja određuje se omjer izotopa (npr.  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ), a iz njega i odgovarajuća  $\delta$  vrijednost (npr.  $\delta^{18}\text{O}$ ).

IRMS uređajima dobije se visoka preciznost mjerenja, ali se zato pojedinom konfiguracijom IRMS-a mogu odrediti svega 2 do 3  $\delta$  vrijednosti. Između ostalog preciznost mjerenja, osigurava se i time što se izotopni omjer plina za analizu mjeri u odnosu na izotopni omjer u referentnom plinu. Takve moguće promjene jakosti magnetnog polja, utjecaj eventualnih promjena temperature na elektroničke komponente te ostale nestabilnosti uređaja koje se mogu javiti tijekom mjerenja svode se na najmanju moguću mjeru. Jednu od mogućih kombinacija perifernih jedinica u sprezi s IRMS-om za određivanje  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  u vodi čine ekvilibratorska jedinica i jedinica dvostrukog ulaza (*engl. dual inlet unit; DI*). Tipična preciznost takve konfiguracije je manja od 1 ‰ za  $\delta^2\text{H}$ , odnosno bolja od 0,1 ‰ za  $\delta^{18}\text{O}$ . U medicinskim istraživanjima IRMS se koristi za određivanje izotopnih omjera u uzorcima različitih tjelesnih tekućina, poput sline, urina, krvi i sl. Također se za određivanje  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  u tekućinama koriste i laserski apsorpcijski spektrometri [9].

### 3.5. Analitičke metode

- Plinska masena spektrometrija

Kod svih metoda osnova je ista: priprema uzorka za proizvodnju čistog plina, uvođenje plina u maseni spektrometar, ionizacija za dobivanje pozitivno nabijenih vrsta, disperziju različitih masa u magnetskom polju, utjecaj različitih masa na različite posude za sakupljanje i mjerenje udjela izotopa u ioniziranom plinu. [5].

- AMS



AMS (*engl. Accelerator mass spectrometry*) su spektrometri velike rezolucije (bilo sa plinom ili sa čvrstim izvorima) za odvajanje različitih izobara i izotopa. Imaju visoku točnost, što im omogućuje bržu analizu radioaktivnih tvari.

### 3.6. Standardi

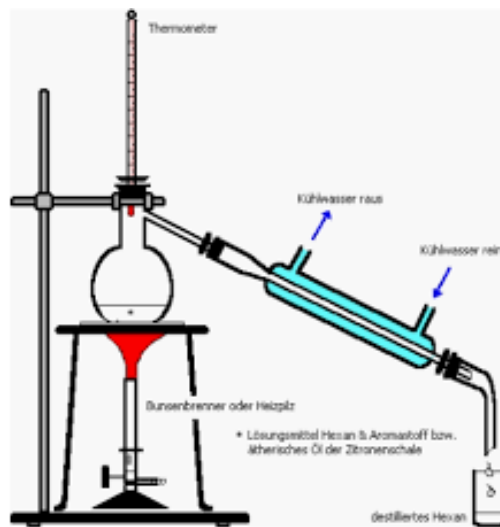
O izotopnim sastavima materijala, koji su analizirani na masenim spektrometrima, izvještava se u odnosu na određeni međunarodni referentni standard. Postoje dvanačina analize uzoraka koji za rezultat prikazuju apsolutne omjere izotopa. Uzorci se mogu analizirati prema pravilima određenog referentnog standarda ili slijedeći interni laboratorijski standard koji je kalibriran u odnosu na međunarodni standard. Pojedini referentni standardi dostupni su za potrebe umjeravanja s Nacionalnog instituta za standarde i tehnologiju (NIST) u SAD-u.

Vrijednosti  $\delta$  za svaku od norma definirane su kao 0 ‰. Vrijednosti  $\delta D$  i  $\delta^{18}O$  su definirane u odnosu na *SMOW standard* (*engl. Standard Mean Ocean Water*) ili ekvivalentni *VSMOW standard* (*engl. Vienna Standard Mean Ocean Water*). Vrijednosti  $\delta^{13}C$  razmatraju se u odnosu na PDB standard (*Pee Dee Belemnite*) ili ekvivalentni VPDB standard (*engl. Vienna Pee Dee Belemnite*). Vrijednosti nisko-temperaturnih karbonata,  $\delta^{18}O$ , izražavaju se u odnosu na PDB ili BPDB [13].

VSMOW i VPDB gotovo su identični standardima SMOW i PDB. Uporaba VSMOW i VPDB pretpostavlja da su mjerenja kalibrirana prema IAEA (*engl. International Atomic Energy Agency*) smjernicama za izražavanje vrijednosti  $\delta$  u odnosu na raspoložive referentne materijale na normaliziranim permil skalama. Laboratoriji koji analiziraju sintetske spojeve visoko obogaćenim teškim (ili rjeđe lakim) izotopom, apsolutni izotopni obujam izražavaju u postotku atomske mase ili ppm, umjesto relativnim udjelom u permilu. Radioizotopi uobičajeno se izražavaju kao apsolutne koncentracije ili omjeri. Vrijednost tricija ( $^3H$ ) prikazuje se kao apsolutna koncentracija, nazvana tricijevom jedinicom (TU, *engl. tritium unit*) gdje jedna TU odgovara 1 atomu tricija na  $10^{18}$  atoma vodika. Vrijednosti tricija može se izraziti u aktivnosti (pico-Curies/litra, pCi/L) ili propadanju (dezintegracije u minuti/litri, dpm/L), gdje je  $1 TU = 3,2 pCi / L = 7,2 dpm / L$ . Sadržaj  $^{14}C$  međunarodni je standard, poznat kao „moderni ugljik“ i obično se izražava kao postotak modernog ugljika (pmc) [5].

### 3.7. Frakcionacija

Kako se izotopi razlikuju u masi dolazi do bitne razlike u energiji veze. Razlika između izotopnog sastava početnog i krajnjeg produkti neke reakcije naziva se izotopna frakcinacija. Lakši izotopi s većom energijom brže isparavaju dok teži izotopi lakše kondenziraju. Kako bi se izračunao produkt izotopne frakcionacije koristi se Rayleighov destilacijski model prikazan na slici 4.



Slika 4. Shematski prikaz opreme za Rayleighov destilacijski model [14].

#### 3.7.1. Faktor frakcionacije

Do frakcionacije dolazi zbog malih razlika u masi i nekim drugim svojstvima izotopa. Faktor frakcionacije ( $\alpha$ ) je omjer između izotopnih omjera za dvije različite faze A i B.

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (3)$$

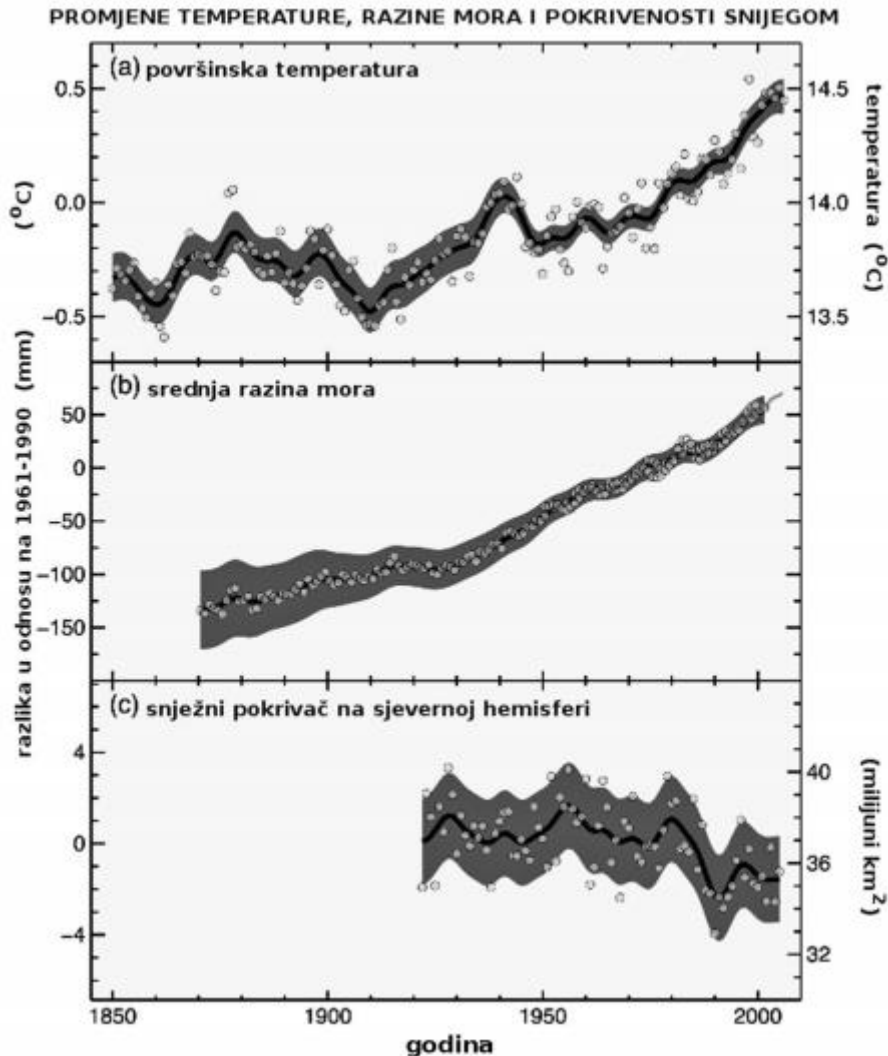
Dva su glavna procesa frakcionacije. Prvi proces je ravnotežna izotopna frakcionacija pod utjecajem ravnotežnih efekata, a drugi kinetička izotopna frakcionacija pod utjecajem kinetičkih (termodinamičkih) efekata.

Ravnotežna izotopna frakcionacija uključuje raspodjelu izotopa između više faza koje su u ravnoteži. To znači da će raspodjela izotopa ovisiti o energijskim stanjima tih faza u ravnoteži, a reakcija će se odvijati u oba smjera konstantnom brzinom. Energija molekule može se opisati kroz pet komponenti, a to su elektronska, nuklearnog spina, translacijska, rotacijska, vibracijska. Dok su prve dvije zanemarive, zadnje tri igraju bitnu ulogu u izotopnoj frakcionaciji. Ravnotežna izotopna frakcionacija posljedica je upravo translacijskih, rotacijskih i vibracijskih pokreta molekula u plinovima i atoma u kristalu zbog toga što su energije pridružene tim kretanjima ovisne o masi. Najbitnija od navedenih je vibracija jer je to jedini način pokreta atoma u kristalu, a temperaturna ovisnost ravnotežne izotopne frakcionacije proizlazi iz kvantno mehaničkih efekata vibracijskih pokreta [15].

Kinetička izotopna frakcionacija je neravnotežna reakcija pri kojoj brzina reakcije nije jednaka u oba smjera te ne postoji ravnotežna raspodjela izotopa. Karakteristična je za brze, necjelovite i jednosmjerne procese kao što su difuzija, evaporacija, disocijacija i biološki kontrolirane reakcije. Generalno pravilo kod ovakvih reakcija je da su teži izotopi malo stabilniji, odnosno imaju malo jače veze s drugim molekulama. Zbog navedenog će se lakši izotopi preferencijalno koncentrirati u produktima s obzirom da je njihove veze lakše slomiti. Primjer je evaporacija vode pri kojoj se lakši izotop odnosno  $^{16}\text{O}$  više koncentrira u vodenoj pari, a morska voda ostaje obogaćena s težim  $^{18}\text{O}$  izotopom [15].

#### **4. KLIMATSKE PROMJENE I UTJECAJ NA ČOVJEKA**

Promjena globalne klime u posljednjih stotinjak godina prikazana je na slici 5. za nekoliko elemenata klimatskog sustava: visine razine mora, površinske temperature i pokrivenost sjeverne polutke snijegom. Porast temperature od 1950-tih izuzetno je izražen i podudara se s porastom koncentracije ugljičnog dioksida, najvažnijeg stakleničkog plina te se prema analizama koje objavljuje IPCC (*engl. Intergovernmental Panel on Climate Change*) s velikom pouzdanošću oba porasta mogu se pripisati ljudskom djelovanju [16].



Slika 5. Opažene promjene globalne (a) površinske temperature, (b) srednje razine mora i (c) snježnog pokrivača na sjevernoj polutci [16].

#### 4.1. Zagrijavanje uzrokovano klimatskim promjenama

- Zagrijavanje atmosfere i efekt staklenka

Klima i klimatske promjene pod izravnim su utjecajem prirodnih i antropogenih čimbenika. Varijabilnost klime unutar sustava uzrokovana je prirodnim pojavama El Niño – južne oscilacije i Sjeverno – atlantske oscilacije. U tropskom dijelu Tihog oceana južna oscilacija rezultat je međudjelovanja atmosfere i oceana. Sjeverno – atlantska oscilacija varijacija je atmosferskog tlaka na razini mora na području Islanda i Azora te utječe na jačinu zapadnog strujanja. Vanjski čimbenici koji utječu na prirodnu varijabilnost klime su velike količine aerosola izbačenih vulkanskim erupcijama i promjene uslijed Sunčevog zračenja. Sunčevo

zračenje mijenja se gibanjem Zemlje oko Sunca te zbog promjene parametara u Zemljinoj putanji oko Sunca. Parametri koji utječu na putanju Zemlje su promjena ekscentriciteta putanje (period od 100000 godina), promjena kuta nagiba Zemljine osi u odnosu na ravninu u kojoj leži putanja (period od 41000 godina) te promjena smjera nagiba Zemljine osi u odnosu na putanju (period od 19000 do 23000 godina) [17]. U drugoj polovici 18. stoljeća industrijskom revolucijom dolazi do povećanja antropogenog utjecaja na klimu (Slika 6.) [2]. Sagorijevanje fosilnih goriva, sječa šuma i razvoj poljoprivrede mijenjaju kemijski sastav atmosfere.

Prosječna temperatura našega planeta iznosi 15 °C, a održava ju konstantnom pojava koja se naziva „efekt staklenika“ [17]. Kada ne bi bilo ovoga učinka, srednja globalna temperatura zemlje iznosila bi -18 °C, odnosno, bila bi niža za 33 °C.



Slika 6. Varijacije klime [2].

- Zagrijavanje na globalnoj razini

Prema *AR4 (The Fourth Assessment Report) IPCC* iz 2007. godine globalna koncentracija ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) u atmosferi povećala se s 280 ppm (*ppm – udio molekula stakleničkog plina u milijun molekula suhog zraka*) u predindustrijskom dobu na 379 ppm u 2005. godini. U razdoblju od 1995. godine do 2005. godine izmjerena je najveća stopa porasta koncentracije ugljikovog dioksida [2].

Globalna atmosferska koncentracija metana (CH<sub>4</sub>) i didušikovog oksida (N<sub>2</sub>O) povećala se sa 715, odnosno 270 ppb (*ppb – udio molekula stakleničkog plina u milijardi molekula suhog zraka*) u predindustrijskom dobu na 1774, odnosno 319 ppb u 2005. godini [2].

U posljednjih 100 godina temperatura je porasla za 1° C. Zvuči premalo ako se radi o grijanju jedne prostorije, ali za cijeli planet potrebne su velike količine energije. Prema mjerenju od 1906 – 2005 godine, porast prizemne temperature zraka iznosio je 0,74 °C. U posljednjih 50 godina tog razdoblja porast je dvostruko veći nego u 100 – godišnjem razdoblju.

#### **4.2. Posljedice klimatskih promjena**

Klimatske promjene već su prisutne: ledenjaci se tope, temperatura raste kao i srednja razina mora, itd. Budući da se promjene događaju prebrzo, narušiti će se stabilnost eko sustava. Zbog navedenih klimatskih promjena brojne biljne i životinjske vrste će izumrijeti. Povećanje temperature ubrzati će veliku količina vodene pare u atmosferi; topljenjem trajno zamrznutog tla sve će više metana dospijevati u atmosferu.

Razina mora se povećava zbog otapanja ledenjaka. Trenutni porast iznosi 3,2 mm na godinu, a do 2100. godine razina mora bi mogla porasti od 0,2 do 2 m [2]. To bi uveliko narušilo rijeke koje se ulijevaju u mora, što je trenutno uočeno na slivu rijeke Neretve. Miješanjem slatke i slane vode doći će do nestašice pitke vode.

#### **4.3. Utjecaj klimatskih promjena**

- Utjecaj na čovjeka

Klimatske promjene imaju najveći utjecaj na slijedeće sektore: poljoprivreda, bioraznolikost, šumarstvo i eko sustav.

Neke od posljedica utjecaja na čovjeka su: rizik od poplava, erozija i pad kvalitete tla, gubitak vodenih staništa, umanjena produktivnost šuma, utjecaj na ljudsko zdravlje, migracije stanovništva, smanjenje prinosa i razina proizvodnje te nestašica pitke vode [2].

- Utjecaj poljoprivrede na okoliš

Poljoprivreda je jedan od glavnih onečišćivača okoliša i sudionik u klimatskim promjenama, ali ujedno i osnovna ljudska egzistencijalna potreba [2]. Poljoprivreda ima značajan utjecaj na kakvoću pitke vode te povećanje količine hranjivih tvari, pesticida i koncentracija soli u vodi koja otječe s površina poljoprivrednih zemljišta.

Jedna od najvažnijih i "najsuetijih" ljudskih djelatnosti je poljoprivredna proizvodnja hrane. Iako je neupitna njena važnost, proizvodnjom hrane, odnosno ukupnim procesima poljoprivredne proizvodnje, ispuštaju se ogromne količine stakleničkih plinova. Računa se da poljoprivreda u ukupnom onečišćenju okoliša učestvuje s čak 20-30 %. Ogromne količine CO<sub>2</sub> oslobađaju se u atmosferu intenzivnom obradom tla. CO<sub>2</sub> nastaje razgradnjom organske tvari tla. Poljoprivredna tla na svjetskoj razini iz godine u godinu su sve siromašnija, tj. gube sve više organske tvari (humusa). Primjerice, od starih stepskih područja, na kojima su se formirala današnja jedna od najplodnijih tala – černoze, sadržaj organske tvari se sveo sa preko 30 % na svega 3-4 % u najboljem slučaju. Zanemariivši (ako možemo) ovo osiromašenje tala, ostaje problem oslobađanja ugljika koji je bio "zarobljen" u toj organskoj tvari. Ovaj ugljik je sada, u najvećoj mjeri, u atmosferi. Već je bilo rečeno kako se uništavanjem šuma i šumskih površina smanjuje sposobnost usvajanja ugljika od strane biljaka, odnosno sadržaj i koncentracija ugljika u atmosferi naglo raste.

Usljed ovog procesa dolazi do velikih mjesnih mikroklimatskih promjena, ali i globalnih planetarnih promjena klime. Takve promjene utječu prvenstveno i najviše na hidrološki ciklus, što uveliko utječe na plodnost poljoprivrednih površina. Kao potkrjepa, dovoljno je samo navesti primjer amazonske prašume, čija se površina rapidno smanjuje za više od 100 hektara dnevno. Prašume često nose naziv "pluća planeta" jer proizvode (ili su proizvodile) oko 30 % ukupne količine kisika na Zemlji. Veći dio, oko 70 % proizvodnje kisika, dolazi iz oceana [18].

U velike onečišćivače atmosfere ubraja se i suvremena (industrijalizirana) stočarska proizvodnja, s velikim udjelom visoko koncentriranih pripravaka u njihovoj ishrani. Posljedice tome su velike količine plinova, a najviše metana, koji nastaje kao rezultat prehrane. Tako se krave smatraju krivcima za čak 5 % efekta staklenika i globalnog zatopljenja. Pored krava, drugi najveći onečišćivač u stočarstvu predstavlja uzgoj svinja. Zbog velike koncentracije grla stoke na jednom mjestu, stočarstvo negativno utječe na onečišćenje

atmosfere i okoliša uveliko na kvalitetu zraka i vode. U ovom se slučaju onečišćenje jače reflektira na manjem, lokalnom ili regionalnom području, pa se često izgubi iz vida i šire globalno značenje [18].

Prema izvješću Ujedinjenih Naroda iz 2006. godine, globalno zatopljenje prijeti poljoprivrednom katastrofom. Pretpostavlja se da će se broj ljudi koji žive u sušnim područjima popeti na 3 milijarde, sa trenutnih 800 milijuna. Predviđa se da će proizvodnja kukuruza u istočnoj Africi pasti za 33 %, a sirka za više od 20 %. Topljenje leda bi moglo dovesti do gubitka sustava riječnih delta, što bi ozbiljno ugrozilo hranidbeni lanac Egipta i južne Azije. Istovremeno, problemi u opskrbi vodom bi mogli narasti do neslučenih razmjera [18].

## **5. KLIMATSKE PROMJENE PRAĆENE IZOTOPIMA**

S industrijskom revolucijom dolazi do povećanja CO<sub>2</sub> u atmosferi. Koncentraciju CO<sub>2</sub> u atmosferi možemo dokazati pomoću izotopa <sup>13</sup>C i <sup>12</sup>C. Primjenjuje se u hidrološkom istraživanju zajedno s izotopima kisika i vodika. Kretanje vode i modeliranje klimatskih prilika teško je zamisliti bez praćenja različitih izotopa (<sup>18</sup>O, <sup>2</sup>H, <sup>3</sup>H).

Teže molekule vode koje sadrže <sup>2</sup>H ili <sup>18</sup>O teže će ispariti iz oceana ili jezera, pa će tako oni ostati bogatiji težim izotopima, dok se kod kondenzacije najprije kondenziraju teže molekule. Ljetne oborine zbog više temperature atmosfere manje su osiromašene težim izotopom od zimskih.

IAEA i WMO pokrenuli su 1961. godine program koji omogućuje praćenja izotopnog sastava mjesečnih oborina. Bitni podatci su: temperatura zraka i vlažnost, količina oborina koji su praćeni u 740 meteoroloških postaja.

Na temelju brojnih izmjerenih podataka o izotopnom sastavu oborina, utvrdilo se nekoliko značajnih korelacija koje se primjenjuju u hidrogeološkim i klimatološkim istraživanjima. Utvrđeno je da postoji vrlo dobra korelacija između  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  u oborinama (Slika 7.), koja se može opisati kao:

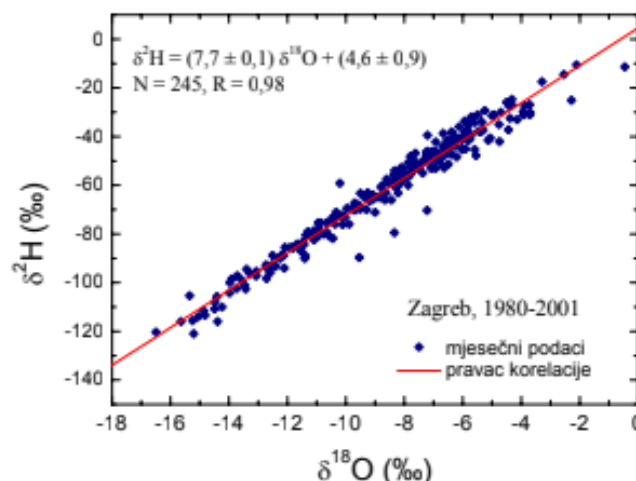


$$\delta^2H = 8 \delta^{18}O + 10 \quad (4)$$

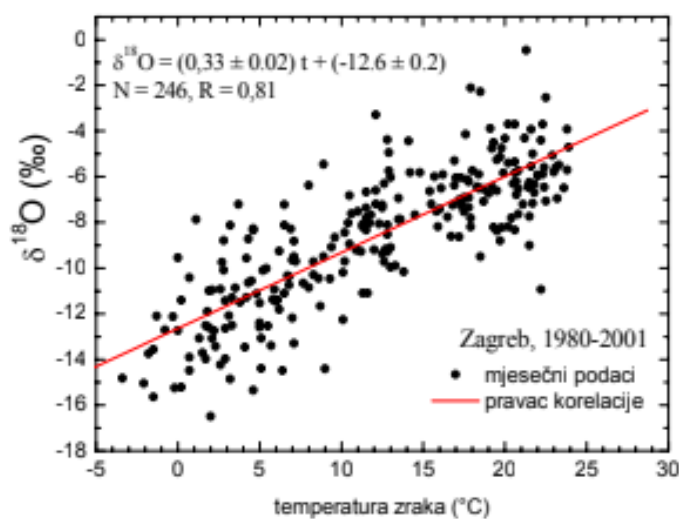
i naziva se GMWL (*engl. Global Meteoric Water Line*). Odstupanja izotopnog sastava površinskih i podzemnih voda od tog pravca ukazuju na povećano isparavanje iz stajaćih voda ili neke druge izotopne izmjene u akviferima. Također se pokazalo da postoji veza između srednje temperature zraka i  $\delta^{18}O$  oborina (Slika 8.), kao i veza između  $\delta^{18}O$  i nadmorske visine [19].

Stabilni izotopi označuju ciklus na drugi način. Prilikom promjene faza, tj. isparavanja iz oceana i kondenzacije u oblacima događa se najznačajnija frakcionacija. U procesima promjene faza izotopna frakcionacija značajno ovisi o temperaturi. Isparavanjem iz oceana teže molekule vode koje sadrže  $^2H$  ili  $^{18}O$  teže će isparavati pa će tako oceani ostati bogatiji težim izotopima, a vodena para osiromašena, dakle imat će negativnije  $\delta$  vrijednosti. U procesu kondenzacije najprije se kondenziraju teže molekule, a vodena para u oblacima ostaje sve siromašnija težim izotopima [20]. Rezultat ovih procesa su vrlo uočljive promjene u prostornoj i vremenskoj raspodjeli izotopnog sastava oborina.

Tako oborine koje padaju sve kasnije na putu zračnih masa od obale oceana preko kontinenta imaju sve negativnije  $\delta$  vrijednosti. Oborine u polarnim područjima su još jače osiromašene težim izotopom (negativnije  $\delta$ ) od onih u ekvatorijalnom području. Pogotovo su značajne sezonske varijacije: zbog više temperature atmosfere, ljetne oborine su manje osiromašene težim izotopom nego zimske (tj. ljeti pozitivnije  $\delta$  vrijednosti). Oborine na većim nadmorskim visinama su negativnije od onih na nižim. Površinske vode, osobito stajaće vode – jezera, isparavanjem gube lakše izotope, pa voda u njima poprima sve pozitivnije  $\delta$  vrijednosti [20].



Slika 7. Linija oborinske vode za Zagreb i mjesečni podaci o izotopnom sastavu oborina [19].



Slika 8. Ovisnost  $\delta^{18}\text{O}$  u oborinama i temperature zraka, Zagreb, 1980-2001 [19]

### 5.1. Dokaz za klimatske promjene u kvartarnom razdoblju

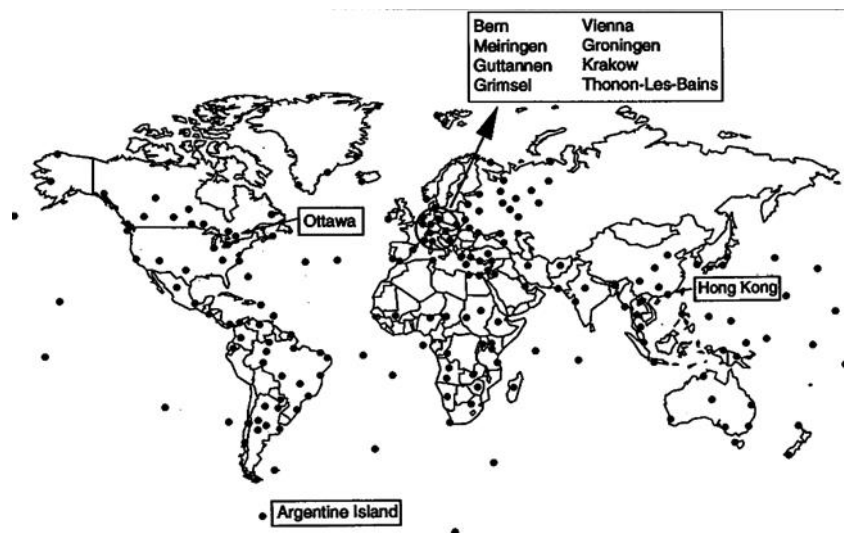
Izotopi su varijacije atomske mase elemenata. Kisik čine dio  $\text{H}_2\text{O}$  molekula te su važna 2 izotopa  $^{18}\text{O}$  i  $^{16}\text{O}$ . Izotop  $^{18}\text{O}$  je teži jer u svojoj atomskoj jezgri sadrži 2 neutrona više od  $^{16}\text{O}$ . Molekule vode mogu sadržavati oba izotopa, ali kada voda isparava molekule vode koje sadrže teži izotop ne prelaze iz tekućeg u stanje pare tako lako kao u onima koji sadrže lakši izotop ( $^{16}\text{O}$ ) [21]. Tijekom ledenog doba, voda se isparavala iz oceana i taložila na kopno u obliku snijega i leda. Dok se tijekom interglacijala većina vode koja je pala na tlo vraćala u oceane preko rijeka. Rezultat toga su molekule vode koje su se isparavale iz oceana, ali se nisu vraćale (kondenzacijom i oborinama) te je u oceanima ostajala voda obogaćena težim izotopima. Iz ledenih jezgra, uglavnom s Antartike, Grenlanda i visokih planinskih ledenih kapa u tropima, pronađen je izuzetno detaljan zapis o klimatskim promjenama u prošlosti. Na takvim lokacijama snijeg koji se nakuplja na velikim nadmorskim visinama ne topi, već pretvara u led. Bušenjem kroz sredinu ledene plohe mogu se otkriti zapisi o prošlim snježnim događajima. U nekim područjima poput središnjeg Grenlanda, moguće je identificirati godišnje slojeve leda, te dobiti veliku količinu informacija o prošloj klimi [21].

Snižanjem temperature, veće količine vode u oblacima se kondenziraju u obliku snijega. Kako je teži izotop u vodenoj fazi (niže energetska stanja), prvi kondenzirani snijeg ima više  $^{18}\text{O}$  nego što ga sadrži para iz koje kondenzira. Iz tog razloga, tijekom procesa isparavanja iz oceana postoji tendencija da  $^{18}\text{O}$  ostane u tekućem obliku zbog čega je vodena para,

usporedno s oceanskom vodom, siromašnija  $^{18}\text{O}$ . Dakle, daljnjom kondenzacijom vode u oblak, preostala vodena para i snijeg koji nastaje imaju sve manje i manje težeg izotopa ( $^{18}\text{O}$ ). To je kao da zrak istiskuje vodenu paru kroz sito što omogućuje vodi ili snijegu s molekulama koje sadrže teške izotope da prije padnu. Para koja tada zaostaje ima još manje molekula  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , a što se zrak sve više hladi (npr. spuštanjem na velike geografske širine), sve je više padavina osiromašeno sa  $^{18}\text{O}$ . Navedena promjena relativne količine izotopa kisika u molekulama vode ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$  i  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) omogućuje „paleo-termometrima“ bilježenje temperature zraka u trenutku kada je snijeg prvi put stvoren u oblaku [21].

## 5.2. Izotopni sastav oborina

Globalno istraživanje sastava mjesečnih oborina o kisiku i vodiku pokrenuto je 1961. godine. IAEA u suradnji sa WMO započeli su proučavanje veze između izotopnog sastava oborina i trenutnih klimatskih uvjeta na globalnoj razini. Slika 9. prikazuje IAEA/WMO stanice koje prikupljaju mjesečne uzorke oborina za analizu izotopa na temelju kojih se izrađuju dugoročni trendovi  $\delta^{18}\text{O}$  i temperature zraka.



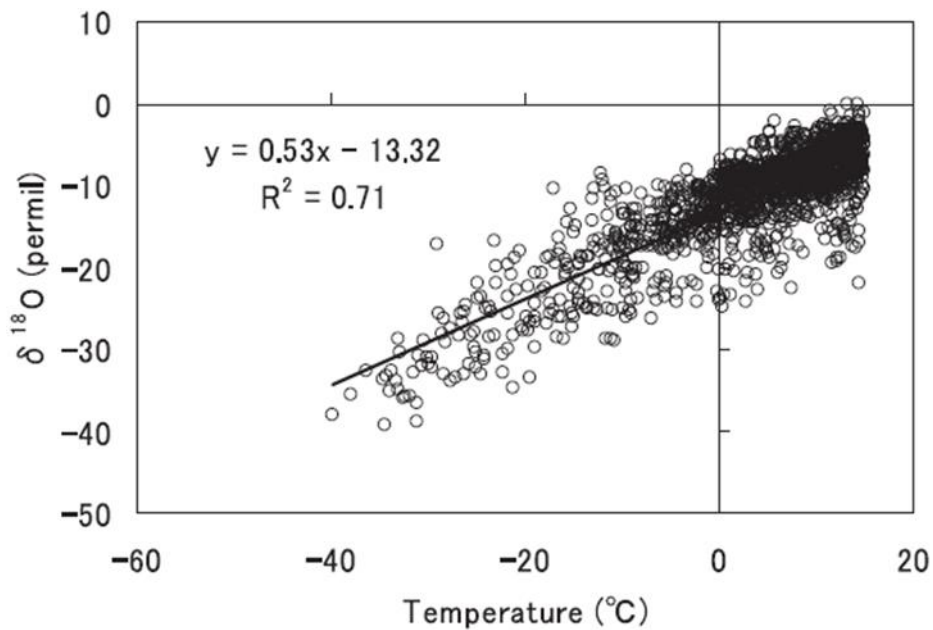
Slika 9. IAEA/WMO stanice za analizu izotopa [22].

Dansgaard je u svom pregledu podataka prikupljenih tijekom prve 3 godine rada mreže IAEA/WMO primijetio da godišnja srednja vrijednost  $\delta^{18}\text{O}$  oborina usko je povezana s godišnjom srednjom temperaturom površinskog zraka za obalne stanice srednje i gornje sjeverne geografske širine (sjeverni Atlantik i Greenland); prilagodba podacima bila je  $0,69 \text{ mL}/^\circ\text{C}$ . Danas su dostupni relativno stari zapisi o izotopnim i meteorološkim podacima o brojnim stanicama u IAEA/WMO mreži, čak i do tri desetljeća [22].

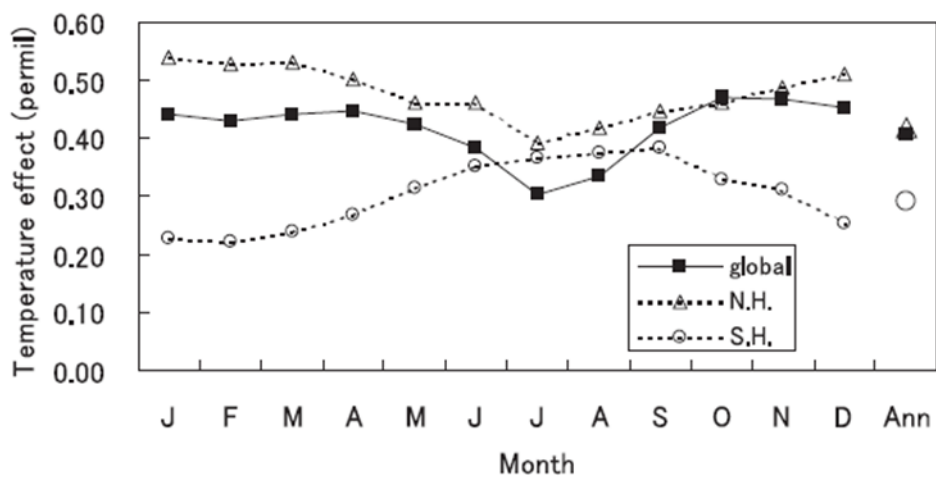
- Učinak temperature

Temperatura predstavlja važan čimbenik u istraživanju klimatskih promjena praćenih izotopima. 1964. godine Dansgaard je prikazao korelaciju između srednje godišnje vrijednosti  $\delta^{18}\text{O}$  i temperature na globalnoj razini s prosječnom promjenom od  $0,7 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$ . Istraživanja provedena 1992. godine na europskim stanicama utvrdila su dugoročan učinak temperature koji je iznosio  $0,60 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$ . Istraživanje izotopa u oborinama i povezanost s temperaturom važni su za procjenu paleotemperaturnih promjena i služe za provjeru točnosti globalnog klimatskog modela.

Odnos između  $\delta^{18}\text{O}$  u oborinama i površinske temperature utvrđen je 2005. godine. Otkriveno je da se temperaturni koeficijent ( $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T$ ) razlikuje ovisno o vremenskom intervalu (npr., prosječna tjedna, mjesečna ili godišnja temperatura). Temperatura tijekom oborinskih zbivanja razlikuje se od prosječne izmjerene temperature. Zbog toga se prilikom proučavanja odnosa  $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T$  koristi korekcija ovisno o promatranom području. Godine 1999. dokazano je da se  $\delta^{18}\text{O}$ -temperaturni odnosi za ljeto i zimu razlikuju u srednjim i visokim zemljopisnim širinama. U takvim područjima važno je pratiti temperaturnu promjenu za vrijeme oborina. Mjesečni učinak temperature izračunat u bazi IAEA/WMO 2004. godine uspoređen je s godišnjim temperaturnim učinkom objavljenim u prethodnim studijama. Globalni utjecaj temperature na mjesečnu temperaturu ispod  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  izračunat je na temelju dugoročne prosječne mjesečne temperature i  $\delta^{18}\text{O}$  u oborinama. Slika 10 prikazuje vezu između temperature i  $\delta^{18}\text{O}$  u padalinama, uz temperaturni učinak  $0,53 \text{ ‰}$  i  $R_2 = 0,71$ . Slika 11 daje prikaz sezonskih varijacija u temperaturnom učinku na  $\delta^{18}\text{O}$  u padalinama. Učinak temperature bio je  $0,3 \text{ ‰} - 0,5 \text{ ‰}$  globalno, ali  $0,4 \text{ ‰} - 0,6 \text{ ‰}$  i  $0,2 \text{ ‰} - 0,4 \text{ ‰}$  na sjevernoj i južnoj polutki [22].



Slika 10. Odnos mjesečne temperature i  $\delta^{18}\text{O}$  u oborinama na temperaturama nižim od  $15^\circ\text{C}$  [22]



Slika 11. Mjesečni i godišnji učinci temperature  $\delta^{18}\text{O}$  u količini oborina za sjevernu polutku, južnu polutku i cijelu Zemlju [22].

Analizom mjesečnih izotopnih oborina u Švicarskoj utvrđene su sezonske promjene temperaturnog učinka od 0,45 ‰, što je vrijedilo za dugotrajne promjene temperature, a time i za interpretaciju paleo-izotopnih zapisa u srednjoj Europi. Temperaturni učinak u New

Delhiju u Indiji razlikuje se po kišnim mjesecima. Gradijent  $\delta^{18}\text{O}$  iznosio je 0,97 ‰ kada je mjesečna količina oborina bila manja od 30 mm (od travnja do studenog), ali 1,36 ‰ kada je mjesečna količina oborina bila veća ili jednaka 30 mm (od svibnja do listopada). Za Sloveniju i Hrvatsku utvrđena je jaka povezanosti između mjesečne temperature i  $\delta^{18}\text{O}$  samo za kontinentalne stanice. Temperaturni učinak kreće se u rasponu od 0,15 ‰ do – 0,37 ‰. Ovi rezultati pokazuju da temperatura i  $\delta^{18}\text{O}$  imaju velike varijacije koje ovise o vremenu i mjestu. Zavisnost temperaturnog učinka od zemljopisne širine za sve stanice izračunata je na temelju dugogodišnje prosječne mjesečne temperature i  $\delta^{18}\text{O}$  oborina. Stanice u srednjim i visokim zemljopisnim širinama (veće od 30° u sjevernoj i južnoj polutki) imale su temperaturne učinke između 0,15 i 0,50 ‰ [22].

- Učinak nadmorske visine

Brojne studije istraživale su odnos između izotopa oborina i nadmorske visine. Smanjenje  $\delta^{18}\text{O}$  s porastom nadmorske visine zabilježeno je u Švicarskoj (0,26 ‰/100 m) i različitim europskim regijama (0,16 ‰ – 0,40 ‰/100 m). Slična promjena zabilježena je i u Italiji (0,18 ‰/100) te Sloveniji i Hrvatskoj (0,24 ‰/100 m). Na temelju izotopnih sastava godišnjih i mjesečnih uzoraka oborina prikupljenih u Kamerunu i Boliviji nagib  $\delta^{18}\text{O}$  je bio veći tijekom kišnog razdoblja (0,23 ‰ – 0,26 ‰/100 m u kišnoj godini u usporedbi s 0,11 ‰-0,16 ‰/100 m u sušnoj godini).

Linearan odnos između promjene izotopnog sastava oborina i promjene visine (oko 0,28 ‰/100 m) zabilježen je u većini planinskih područja svijeta, osim na Himalaji, velikim nadmorskim visinama i na ekstremnim zemljopisnim širinama. 2001. godine modelirane su promjene u  $\delta^{18}\text{O}$  oborina na alpskim stanicama IAEA mreže koristeći ravnotežno frakcioniranje tijekom Rayleighlove destilacije.

Jednadžba globalne raspodjele  $\delta^{18}\text{O}$  u meteorskim oborinama dobro su reproducirala samo dva geografska parametra (zemljopisna širina i nadmorska visina), a otkrivena je 2002. godine [22]:

$$^{18}O_{ppt} = -0,0051(|LAT|^2) + 0,1805(|LAT|) - 0,002(|ALT|) - 5,247 \quad (5)$$

Globalne karte interpoliranog  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  i viška deuterija u oborinama s intervalima pouzdanosti od 95 %, koji mogu osigurati ulazne funkcije za stabilne hidrološke modele

izotopa služe kao mjerilo uspoređivanja i iskorištavanja rezultata iz GCM-a izoliranih u tragovima kao predložak za interpretaciju arhiva  $\delta D$  i  $\delta^{18}O$  [22] .

## 6. ZAKLJUČAK

Čovjek je svojom aktivnošću utjecao na stanja u okolišu koja negativno doprinose klimatskim promjenama. Dominantnost čovjeka i njegovih djelatnosti poput korištenja obnovljivih izvora energije, intenzivne poljoprivrede i sječe šuma vode do promjena kemijskog sastava atmosfere.

Unazad nekoliko godina znanstvenici pokušavaju podići svijest o posljedicama globalnih klimatskih promjena, kao što su nagle promjene temperature, tuče, poplave, suše i ostale. Prioriteti su očuvanje pitke vode i poljoprivrede o kojima ovisi život na Zemlji. Velik broj zemalja u razvoju suočen je s glađu i nedostatkom pitke vode. Uslijed globalnog zatopljenja uzrokovanim klimatskim promjenama dolazi do povećanja razine mora i miješanja slane i slatke vode. Intenzivnom poljoprivredom osiromašuju se tla, a za potrebe stvaranja zemljišta sijeku se brojne šume.

U radu su prikazane izotopne tehnike koje pružaju mogućnost istraživanja i proučavanja klime prije i poslije industrijske revolucije: načini analize uzorka na masenim i kromatografskim spektrometrima te izotopni standardi. U atmosferskom vodenom ciklusu promjena klime povezana je s promjenom temperature. Kako bi se smanjio negativan utjecaj na klimatske promjene važno je razvijanje novih metoda i alata koristeći izotope koji pružaju brojne mogućnosti.

Izotopne tehnike omogućuju istraživanje klime i klimatskih uvjeta u prošlosti te izradu modela i anticipaciju globalnih klimatskih promjena danas. Praćenje izotopnog sastava mjesečnih oborina provode Međunarodna agencija za atomsku energiju (IAEA) i Svjetska meteorološka organizacija (WMO).



## LITERATURA

1. Lipták, B. Measuring atmospheric carbon dioxide. Dostupno na: <https://www.controlglobal.com/articles/2019/measuring-atmospheric-carbon-dioxide/>  
Datum pristupa: 24.08.2020.
2. Andrić, P., Rogulj, I. (2018): Klima je i naš izbor, Priručnik o klimatskim promjenama za srednje škole. ISBN: 978-953-7932-10-7
3. Atom. Dostupno na: <https://proleksis.lzmk.hr/9825/> Datum pristupa: 24.08.2020.
4. Fio Firi, K.: Power Point prezentacija Primijenjena paleontologija - moderne metode istraživanja u geologiji i paleontologiji. Dostupno na: [https://www.pmf.unizg.hr/\\_download/repository/8.Prim.pal.\\_Moderne\\_metode\\_2019-20..pdf](https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/8.Prim.pal._Moderne_metode_2019-20..pdf) Datum pristupa: 24.08.2020.
5. Kendall, C., McDonnel, J.J. (1998): Isotope tracers in catchment hydrology.
6. Izotopi i relativna atomska masa. Dostupno na: <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/4874fe79-8302-4ea2-b516-4657ea249026/kemija-7/m03/j03/index.html>. Datum pristupa: 10.07.2020.
7. Gat, J.R., Gonfiantini R. (1981): Stable Isotope Hydrology Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle
8. Masena spektrometrija. Dostupno na: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Masena\\_spektrometrija](https://hr.wikipedia.org/wiki/Masena_spektrometrija) Datum pristupa: 24.08.2020.
9. Mance, D., Nadalin, S., Lekić, A., Ružić Baršić, A. (2015): Stabilni izotopi  $^2\text{H}$  i  $^{18}\text{O}$  u dijagnostici istraživanju pretilosti; medicina fluminensis, Vol. 51, No. 2, p. 230-242
10. Spektroskopija. Dostupno na: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Spektroskopija> Datum pristupa: 10.07.2020.
11. HR ICPMS;. Dostupno na: [https://sestar.irb.hr/instrumenti\\_show.php?ID=50](https://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=50) Datum pristupa: 15.07.2020.
12. Michener, R., Lajtha, K. (2007): Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science Second edition.
13. IAEA, Vienna (1995): Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements. Proceedings of a consultants meeting held in Vienna, 1-3 December 1993. ISSN 1011-4289
14. Materijali za učenje (prezentacija stabilni izotopi). Dostupno na: [http://gfz.hr/~sabistrmic/PPT\\_9\\_Stabilni%20izotopi.pdf](http://gfz.hr/~sabistrmic/PPT_9_Stabilni%20izotopi.pdf) Datum pristupa: 24.08.2020.

15. Repac, M. (2017): Utjecaj diageneze na izračun paleotemperature na temelju izotopnog sastava kućica foraminifera: primjer iz miocena Hrvatske. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Rudarsko-geološko-naftni fakultet
16. Branković, Č. (2014.): Klima i klimatske promjene. Matematičko-fizički list, LXIV 3. Str. 152-162
17. Patarčić, M. Klima i klimatski sustav. Dostupno na: [https://meteo.hr/klima.php?section=klima\\_modeli&param=klima\\_promjene](https://meteo.hr/klima.php?section=klima_modeli&param=klima_promjene) Datum pristupa 18.07.2020.
18. Jug, D. (2016): Poljoprivreda-dionik kauzalnosti klimatskih promjena. UDK:63:551.58
19. Krajcar Bronić, I. (2007): Kruženje ugljika i vode praćeno izotopima.
20. Vučić, Z. (2007): Hrvatsko fizikalno društvo, Ljetna škola mladih fizičara, Labin; Priručnik: Fizika u ekologiji,
21. Bradley, R., Snyder, B. (2009): Stable Isotopes and Climate Change; Cheltenham, UK, ISBN: 0 7487 5823 2
22. Institute of Observational Research for Global Change (IORGC), Japan Agency for Marine-Earth Sciences and Technology (JAMSTEC), (2007): Review: Studies and Applications of Stable Isotopes in Precipitation; Vol. 37, No. 4.

## POPIS SLIKA

Slika 1. Sastav atoma kisika

Slika 2. HR ICPMS - maseni spektrometar visoke rezolucije s induktivno spregnutom plazmom, Element 2 Thermo

Slika 3. Shematski prikaz IRMS-ačiji su osnovni dijelovi ionski izvor, magnetski analizator i detektorski sustav.

Slika 4. Shematski prikaz opreme za Rayleighov destilacijski model

Slika 5. Opažene promjene globalne površinske temperature, srednje razine mora i snježnog pokrivača na sjevernoj polutki.

Slika 6. Varijacije klime

Slika 7. Linija oborinske vode za Zagreb i mjesečni podaci o izotopnom sastavu oborina

Slika 8. Ovisnost  $\delta^{18}\text{O}$  u oborinama i temperature zraka, Zagreb, 1980-2001.

Slika 9. IAEA/WMO globalna mreža stanica koja prikupljaju mjesečne uzorke oborina za analizu izotopa

Slika 10. Odnos između mjesečne temperature i  $^{18}\text{O}$  u oborinama na temperaturama nižim od  $15^{\circ}\text{C}$ .

Slika 11. Mjesečni i godišnji učinci temperature  $^{18}\text{O}$  u količini oborina za sjevernu polutku, južnu polutku i cijelu Zemlju.

## **POPIS TABLICA**

Tablica 1. Značajke izotopa