

Kruženje ugljika i vode u prirodi praćeno izotopima

Ines Krajcar Bronić
Institut "Ruđer Bošković", Zagreb

Uvod

Život na Zemlji zasnovan je na ugljiku i vodi. Količina nekog elementa na Zemlji je ograničena i konačna. Kako se ugljik i voda stalno uzimaju iz atmosfere radi održanja života, jasno je da je za dugotrajno održanje života potrebno stalno obnavljanje izvora tih bitnih elemenata. Stoga je za očuvanje našeg planeta potrebno poznavati kruženje vode i ugljika u prirodi i sve procese u tim ciklusima, kao i utjecaj čovjekovih aktivnosti na njih. U proučavanju ciklusa ugljika i vode u prirodi važnu ulogu imaju i različiti izotopi elemenata C, H i O, a ovdje ćemo prikazati neke najvažnije primjene.

Izotopi

Izotopi su atomi istog kemijskog elementa koji se razlikuju po broju neutrona u jezgri. Broj protona u jezgri određuje sam kemijski element, a njegova masa određena je zbrojem protona i neutrona u jezgri. Izotope označavamo simbolom kemijskog elementa i masenim brojem, npr. ^{14}C , ^2H .

Prema stabilnosti jezgre razlikujemo stabilne i radioaktivne izotope. Jezgra stabilnih izotopa se vremenom ne mijenja, a jezgra radioaktivnog izotopa nakon nekog vremena doživi spontanu promjenu - radioaktivni raspad. Ovdje nas zanima samo beta (β^-) raspad, pri kojem se jedan neutron u jezgri raspada na proton, elektron i neutrino: $n \rightarrow p + \beta^- + \nu$. Pri tome se atomski broj poveća za 1, a maseni broj ostaje isti. Energiju raspada međusobno dijele elektron i neutrino. Karakteristična veličina radioaktivnog raspada je vrijeme poluraspada, $T_{1/2}$, - vrijeme potrebno da se početni broj radioaktivnih atoma nekog elementa prepolovi.

Vodik ima 3 izotopa (Slika 1), od kojih su ^1H (99,985%) i ^2H (deuterij, 0,015%) stabilni, a ^3H (tricij) je radioaktivan. Raspada se β^- raspadom, vrijeme poluživota mu je 12,43 godina, a energija raspada iznosi 18 keV. ^3H nastaje u gornjim slojevima atmosfere u reakciji neutrona i dušika: $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^3\text{H} + ^{12}\text{C}$. Prirodnim putem nastaje oko 200 g tricija godišnje, a u atmosferi ga ima oko 3,6 kg. ^3H nastaje također i u nuklearnim reaktorima (oko 25 g godišnje) i u termonuklearnim eksplozijama. Procjenjuje se da je od 1952. do 1962. oko 600 kg tricija ubačeno u atmosferu, a kasnije (1967.-1980.) još oko 20 kg [1]. Zbog toga je koncentracija tricija u atmosferi porasla nekoliko tisuća puta. Nakon prekida testova u atmosferi, količina tricija u atmosferi postupno pada (zbog miješanja atmosferskih slojeva, zbog ispiranja iz atmosfere oborinama, zbog kratkog vremena poluživota tricija) i danas se približava prirodnim vrijednostima. Jedinica za koncentraciju aktivnosti tricija u vodi je Bq/L vode, ali se u primjenama najčešće koristi jedinica TU (Tritium Unit, tricijeva jedinica) koja je definirana kao omjer 1 atoma ^3H prema 10^{18} atoma ^1H . Za vodu vrijedi $1 \text{ TU} = 0,12 \text{ Bq/L}$.



Slika 1. Izotopi vodika: ^1H (1 proton u jezgri), ^2H (1 proton i 1 neutron) i ^3H (1 proton i 2 neutrona).

Najznačajniji izotopi kisika su ^{16}O (99,76%) i ^{18}O (0,2%), dok je ^{17}O (0,04%) bez značajne primjene. Najzastupljeniji izotop ugljika je ^{12}C (98,89%), a koriste se još stabilni izotop ^{13}C (1,11%) i radioaktivni ^{14}C (samo $10^{-10}\%$). ^{14}C nastaje u višim slojevima atmosfere djelovanjem kozmičkog zračenja na atome dušika $^{14}\text{N} + n \rightarrow p + ^{14}\text{C}$, a raspada se β^- raspadom, ima $T_{1/2}$ od 5730 godina, a energiju raspada 250 keV. Nastali ^{14}C oksidira u $^{14}\text{CO}_2$ i raspodjeljuje se po atmosferi, a putem fotosinteze ugrađuje se u biljke i životinje, te tako sudjeluje u kruženju ugljika. Najznačajnija primjena ovog izotopa je u datiranju (određivanju starosti) biogenog materijala do starosti od oko 60000 godina [2]. Ljudsko djelovanje poremetilo je i prirodnu raspodjelu ^{14}C : povećana potrošnja fosilnih goriva krajem 19. stoljeća smanjila je specifičnu ^{14}C aktivnost atmosfere, a nakon Drugog svjetskog rata intenzivna testiranja nuklearnog oružja u atmosferi udvostručila su je [3]. Koncentracija izotopa ^{14}C izražava se kao specifična aktivnost, tj. broj raspada u sekundi (Bq) po 1 g ugljika, bez obzira o kojem je materijalu riječ. U primjeni uvedena relativna veličina $a^{14}\text{C}$ definirana kao omjer stvarne specifične aktivnosti nekog uzorka i specifične aktivnosti standarda, tj. uzorka drva iz neporemećene atmosfere. Po definiciji, $a^{14}\text{C}$ (100 pMC) = 226 Bq/kg C, gdje je pMC jedinica "postotak modernog ugljika".

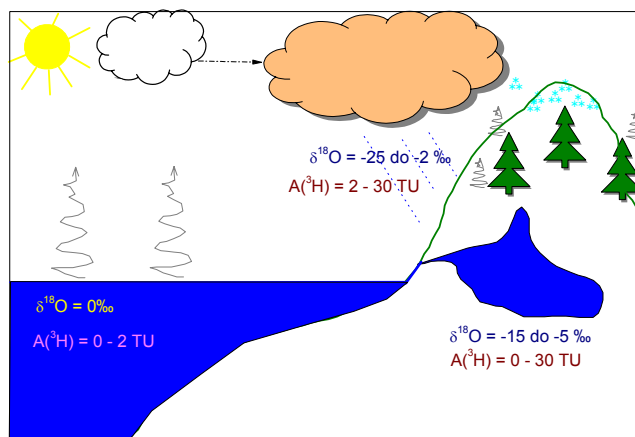
Koncentracija stabilnih izotopa izražava se kao omjer rjeđeg i zastupljenijeg izotopa, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, a najviše se koristi veličina δ ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) koja predstavlja relativno odstupanje omjera danih izotopa u nekom materijalu od omjera u standardnom materijalu izraženo u promilima (‰). Prema definiciji, standard za neki izotop ima δ vrijednost 0‰, svi materijali koji sadrže više težeg izotopa imaju pozitivne δ vrijednosti, a oni koji imaju manjak težeg izotopa imaju negativne δ vrijednosti. Za svaki izotop određeni su međunarodni standardi, VSMOW za $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$, te PDB za $\delta^{13}\text{C}$ [4].

$$\delta^2\text{H} = \left(\frac{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \right)_{\text{uzorak}} - \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \right)_{\text{standard}}}{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \right)_{\text{standard}}} \right) \cdot 1000 \quad (\text{‰}) \quad (1)$$

Iako izotopi imaju sva svojstva kemijskog elementa, zbog razlike u masama dolazi i do male, ali značajne razlike u energiji veze. Stoga svaka kemijska reakcija ili fizikalna promjena unosi promjene u izotopni sastav produkata, te se poznavanjem izotopnog sastava nekog materijala može zaključiti o njegovom porijeklu, odnosno uvjetima postanka. Razlika između izotopnog sastava početnog i krajnjeg produkta neke reakcije naziva se izotopna frakcionacija. Na primjer, u procesu fotosinteze biljka uzima iz atmosferskog CO_2 pretežito lakšu molekulu $^{12}\text{CO}_2$, pa za posljedicu biljke sadrže "lakši" ugljik nego atmosfera: $\delta^{13}\text{C}$ atmosferskom CO_2 danas iznosi -8‰, a u biljkama oko -25‰. Posebno je izražena frakcionacija (odvajanje) izotopa kod promjene agregatnog stanja, npr. brže isparavaju lakši izotopi, a teži izotopi lakše kondenziraju. Od promatranih elemenata, odvajanje (frakcionacija) je značajnije kod izotopa vodika zbog velike razlike u masi vodikovih izotopa.

Kruženje vode

Ciklus vode ili hidrološki ciklus opisuje kruženje vode na, iznad i ispod površine Zemlje (Slika 2), pri čemu na raznim mjestima u ciklusu voda mijenja agregatna stanja – tekuće, plinovito i kruto. Voda je u pravom smislu izvor života i bez nje živi svijet kakav poznajemo ne bi postojao. U organizmima je voda najzastupljenija molekula (do 90% težine), ali ta voda nije „zarobljena“ u organizmu već se izmjenjuje relativno brzo. Voda i CO_2 nastaju u biljkama i životinjama kao nusprodukti razgradnje ugljikohidrata, reakcije koja daje energiju. Voda je tzv. univerzalno otapalo te tako omogućava tvarima topivim u vodi dopiranje do svake stanice u našem tijelu. Sve tjelesne funkcije ovise o prisutnosti vode.



Slika 2. Shematski prikaz vodenog ciklusa, te izotopni sastav vode u nekim njegovim dijelovima.

Na Zemlji se nalazi oko 1,4 milijarde km^3 vode koja prekriva 71% površine planeta. Nešto više od 97% ove količine je morska voda, a "slatka" voda čini samo oko 3% sve vode na Zemlji, od čega je veći dio smrznut na polovima (oko 35 milijuna km^3). Samo oko 0,3% vode raspoloživo je kao pitka voda (oko 4 milijuna km^3). Atmosfera sadrži oko 13000 km^3 vode, prosječna molekula vode se u njoj zadržava 9 dana prije nego padne na Zemlju kao oborina. Prosječna molekula vode živi u oceanu oko 3000 godina prije ponovnog uključenja u ciklus putem isparavanja, te opis kruženja vode u prirodi obično počinje tim procesom.

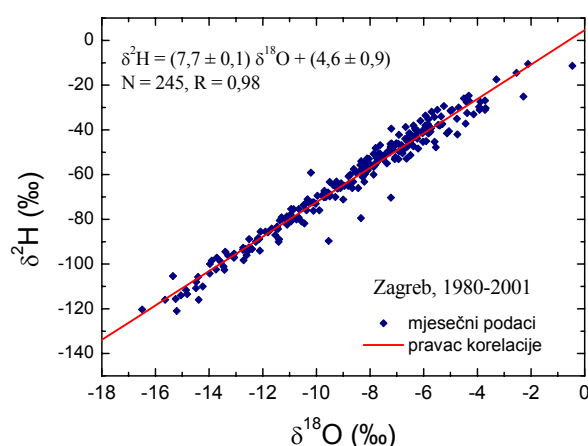
Sunce daje energiju potrebnu za isparavanje vode s površine Zemlje, te vodena para ulazi u atmosferu. Svaki dan oko 1200 km^3 vode ispari iz oceana, kopna, biljaka (proces transpiracije) i polarnih kapa (sublimacija). Povratak vode na površinu Zemlje počinje njezinom kondenzacijom u oblacima nakon čega pada u obliku kiše, snijega ili tuče. Vode koje teku po površini niz tokove rijeka zovu se površinske vode. Amazona, svjetska najveća rijeka, čini oko 15% takvih voda. Dio oborina prolazi kroz tlo prosječnom brzinom manjom od 1m na dan i voda ostaje "zarobljena" između nepropusnih stijena (podzemna voda u akviferima - vodonosnicima), a na pogodnim mjestima vraća se na površinu na izvorima. Na kraju, voda opet završava u oceanima.

Najčešća molekula vode sastoji se od "običnog" vodika ^1H i "običnog" kisika ^{16}O . Molekule s jednim težim izotopom, H_2^{18}O ili $\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, mogu se relativno lako i precizno mjeriti. Oblici u kojima su istovremena dva teža izotopa su vrlo rijetki. Za praćenje tricija u atmosferi potrebna nam je molekula vode oblika H^3HO . Raspodjela ovih rijetkih molekula u prirodi omogućava proučavanje različitih procesa unutar vodenog ciklusa. Praćenje kretanja vode kroz cjelokupan sustav, a i modeliranje klimatskih prilika, danas je teško zamisliti bez praćenja različitih izotopa (^2H , ^3H , ^{18}O), sastavnih dijelova vode. Međunarodna agencija za atomsku energiju (IAEA) i Svjetska meteorološka organizacija (WMO) pokrenule su 1961. program praćenja izotopnog sastava mjesečnih oborina (uz klimatološke podatke: količinu oborina, temperaturu zraka i vlažnost) [5], koji danas obuhvaća 740 meteoroloških postaja iz 101 zemlje, a u bazi podataka sadržano je više od 90000 izotopnih podataka. Od 1976. godine u tom programu sudjeluje i Institut "Ruđer Bošković".

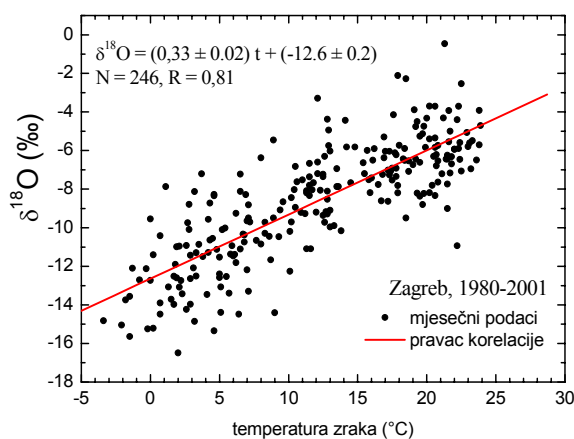
Tricij se u oborinama prati od 1952. godine, a Ottawa u Kanadi i Beč su najstarije postaje [3,5]. Opaženi podaci omogućili su stvaranje vremenske skale za transport vode kroz različite spremnike hidrološkog ciklusa. Npr., ako podzemna voda ne sadrži tricij, onda je ona ušla u podzemne spremnike prije 1950. godine (sav tada prisutan prirodni tricij se u međuvremenu raspao do ispod granice detekcije mjernih uređaja). Ako u sloju glečerskog leda izmjerimo 1000 TU, zaključit ćemo da je taj snijeg porijeklom iz 1963. godine, kad je bila najviša koncentracija ^3H u atmosferi, pri čemu smo uzeli u obzir radioaktivni raspad.

Stabilni izotopi označavaju ciklus na drugi način. Naime, najznačajnija frakcionacija događa se prilikom promjene faza, tj. isparavanja iz oceana i prilikom kondenzacije u oblacima. Značajno je napomenuti da izotopna frakcionacija u procesima promjene faza jako ovisi o temperaturi. Teže molekule vode koje sadrže ^2H ili ^{18}O teže će isparavati iz oceana, pa će tako oceani ostati bogatiji težim izotopima, a vodena para osiromašena, dakle imat će negativnije δ vrijednosti. Kondenzacija je pak proces u kojem se najprije kondenziraju teže molekule, a vodena para u oblacima ostaje sve siromašnija težim izotopima. Ovi procesi rezultiraju vrlo uočljivim promjenama u vremenskoj i prostornoj raspodjeli izotopnog sastava oborina [3,5]. Tako oborine koje padaju sve kasnije na putu zračnih masa od obale oceana preko kontinenta imaju sve negativnije δ vrijednosti. Oborine u polarnim područjima su jače osiromašene težim izotopom (negativnije δ) nego one u ekvatorijalnom području. Od posebnog su značenja sezonske varijacije: zbog više temperature atmosfere, ljetne oborine su manje osiromašene težim izotopom nego zimske (tj. ljeti pozitivnije δ vrijednosti). Oborine na većim nadmorskim visinama su negativnije nego na nižim. Površinske vode, pogotovo stajaće vode – jezera, gube lakše izotope zbog isparavanja, pa voda u njima poprima sve pozitivnije δ vrijednosti.

Na osnovi brojnih izmjerenih podataka o izotopnom sastavu oborina, došlo se do nekoliko značajnih korelacija koje se primjenjuju u klimatološkim i hidrogeološkim istraživanjima. Ustanovljeno je da postoji vrlo dobra korelacija između $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u oborinama (Slika 3), koja se može opisati kao $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$, i naziva se globalna linija oborinske vode (GMWL – Global Meteoric Water Line). Odstupanja izotopnog sastava podzemnih i površinskih 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 $\delta^{18}\text{O}$ oborina (Slika 4), kao i veza između $\delta^{18}\text{O}$ i nadmorske visine [4,5,6]. Izotopni sastav voda na izvorima ukazuje na područje prihranjivanja i eventualno sezonsku ovisnost prihranjivanja akvifera, a mogu se dobiti i podaci o veličini akvifera, brzini miješanja i cirkulacije vode, kao i o starosti vode (^3H).



Slika 3. Linija oborinske vode za Zagreb i mjesečni podaci o izotopnom sastavu oborina



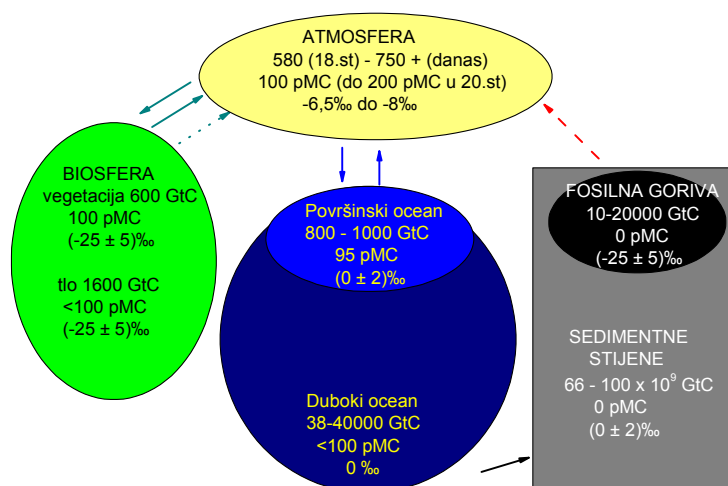
Slika 4. Ovisnost $\delta^{18}\text{O}$ u oborinama i temperature zraka, Zagreb, 1980-2001.

Ciklus ugljika

Ugljik (C) je po zastupljenosti u svemiru četvrti element, a na Zemlji ga ima samo 0,32% (težinski). Ali ugljik ima puno veću važnost na Zemlji, jer je sav život kakvog poznajemo zasnovan na ugljiku. U neživoj okolini ugljik se nalazi u obliku CO_2 u atmosferi i otopljen u vodi (uglavnom kao HCO_3^-), u karbonatnim stijenama (vapnenac, koralji), u

fosilnim gorivima (ugljen, nafta, prirodni plin, nastali iz nekoć živih bića), te u organskoj tvari u tlu. Udio ugljika u živoj tvari (18%-20%) je gotovo 100 puta viši nego u neživoj (oko 0,2%), što znači da živa bića mogu izdvajati ugljik iz nežive okoline, a kako bi se život mogao održati, potrebno je reciklirati ugljik. Stoga je poznavanje kruženja ugljika u prirodi od važnosti za život na Zemlji.

Ciklus ugljika (Slika 5) je biogeokemijski ciklus u kojem se ugljik izmjenjuje između biosfere, litosfere (uključuje fosilna goriva), hidrosfere i atmosfere. Kruženje ugljika događa se zbog različitih kemijskih, fizičkih, geoloških i bioloških procesa. Ukupni globalni ciklus ugljika može se podijeliti na dva manja ciklusa - geološki i biološki. Geološki ciklus ugljika promatra kretanje ugljika između stijena i minerala (litosfera), morske vode (hidrosfera) i atmosfere, a procesi u njemu odvijaju se tijekom milijuna godina. Biološki ciklus odvija se uglavnom između atmosfere i biosfere, i u njemu se procesi odvijaju u puno kraćem vremenu (od jednog dana do više stotina godina). Ali ta dva ciklusa nisu sasvim odvojena, jer fotosinteza i respiracija imaju važnu ulogu i u geološkom ciklusu. Dio ugljika kojeg je fitoplankton u moru koristio za izgradnju ljušturica taloži se na dno oceana stvarajući sedimente. Tijekom milijuna godina geološke prošlosti organska tvar se polako pretvarala u naslage ugljena i nafte, tzv. fosilnih goriva. Dakle, u biološkim procesima korišten je CO₂ iz atmosfere, koji je nakon niza godina pohranjen u geološke spremnike.



Slika 5. Shematski prikaz spremnika ugljika koji sudjeluju u kruženju ugljika u prirodi. Dana je količina ugljika (u GtC – Gigatone ugljika) u pojedinim spremnicima ugljika, te izotopni sastav ugljika u njima: specifična ¹⁴C aktivnost (u pMC) i δ¹³C (u ‰).

U atmosferi se ugljik nalazi uglavnom u obliku CO₂. Iako u vrlo malom postotku (oko 0,03% vol.), ima vrlo važnu ulogu za održavanje života na Zemlji jer ga koriste biljke za proces fotosinteze. CO₂ se otapa u morskoj vodi (veća topivost u hladnijoj vodi), a i u vodi koja prolazi kroz tlo, stvarajući ugljičnu kiselinu, koja može otapati vapnenačke stijene. Ugljik se može vratiti u atmosferu disanjem biljaka i životinja, raspadanjem biljnog i životinjskog tkiva, spaljivanjem organskog materijala, oslobađanjem iz tople morske vode i vulkanskim erupcijama. Izgaranjem fosilnih goriva oslobađa se ugljik koji je milijunima godina bio spremljen u litosferi. Atmosfera je prije industrijske revolucije sadržavala oko 580 Gt ugljika, u današnjoj atmosferi ta je količina oko 750 Gt i u porastu je.

Biosfera (biljke, životinje, organska tvar u tlu) sadrži oko 2200 Gt ugljika. Posebnu ulogu imaju autotrofni organizmi (biljke, fitoplankton), koji iz anorganskih tvari sami sintetiziraju organske komponente (glukozu i ostale ugljikohidrate) procesom fotosinteze: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$. Heterotrofni organizmi hrane se autotrofnima (ili njihovim

dijelovima – plodovima) te se tako ugljik prenosi biosferom. Biljke i životinje koriste ugljikohidrate nastale fotosintezom (i ostale kompleksnije produkte) kao "gorivo" putem procesa respiracije (stanično disanje), $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$, te se CO_2 vraća u atmosferu ili vodu. Razgradnjom (dekompozicijom) mrtvog organskog materijala gljivicama i bakterijama u aerobnim ili anaerobnim uvjetima također nastaju CO_2 i CH_4 , kao i izgaranjem biomase (šumski požari, korištenje drva za ogrjev). Prijenos iz biosfere u litosferu događa se kad treset (mrtav organski materijal) postaje dio tla, odnosno kad karbonatne ljušturice postaju sastavni dio sedimentnih vapnenačkih stijena.

More (oceani) sadrže oko 1000 Gt u površinskom sloju, i oko 40000 Gt ugljika u dubokom oceanu, uglavnom u obliku bikarbonatnih iona. Ugljik lako prelazi između oceana i atmosfere. Količina CO_2 otopljenog u moru uglavnom je određena temperaturom površinske vode (hladnija voda može otopiti više CO_2 , hladne struje spuštaju se ispod površine oceana, putuju prema toplijim područjima, dolaze na površinu i otpuštaju CO_2). Neki od morskih organizama mogu vezati bikarbonat iz mora (HCO_3^-) i Ca^{2+} (kalcij) i tako stvoriti kalcijev karbonat za ljušturice ili druge dijelove organizma (neke alge, mekušci, koralji). Nakon smrti takvih organizama, njihove karbonatne ljušturice padaju na dno oceana i nakupljaju se kao karbonatom bogati sedimenti. Nakon geoloških vremenskih razdoblja i procesa ti se talozi fizički i kemijski pretvaraju u sedimentne stijene.

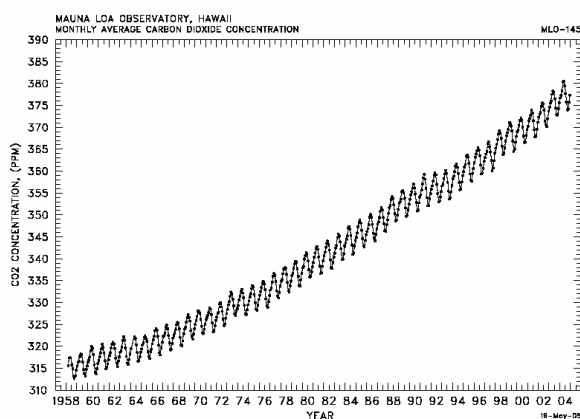
Litosfera je najveći spremnik ugljika na Zemlji, a posebno važnu ulogu u proučavanju ljudskog djelovanja na ciklus ugljika (i klimatske promjene koje se povezuju s tim) imaju fosilna goriva (ugljen, nafta, plin), koja se danas intenzivno koriste za dobivanje energije.

Staklenički plinovi u atmosferi sprječavaju odvođenje topline sa Zemlje natrag u svemir, te tako uzrokuju zagrijavanje Zemlje. Prirodni efekt staklenika nije loš sam po sebi, jer bi bez njega srednja temperatura na Zemlji bila oko $30^\circ C$ niža, pa ne bi postojao život u ovom obliku. Glavni staklenički plinovi na Zemlji su vodena para koja uzrokuje oko 36–70% ukupnog efekta, CO_2 (9–26%), CH_4 (4–9%), i ozon (3–7%). Povišenje koncentracije stakleničkih plinova zbog ljudskog djelovanja može imati loše posljedice po život.

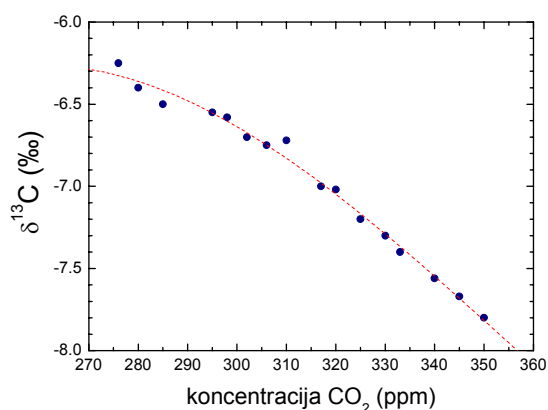
Počevši s industrijskom revolucijom sredinom 19.tog stoljeća, čovjek koristi sve više fosilna goriva, tako da je koncentracija CO_2 u atmosferi porasla od ~280 ppm u 19. stoljeću na iznad 380 ppm danas (Slika 6). Korištenje fosilnih goriva vraća u atmosferu ugljik zarobljen milijunima godina unutar Zemlje, godišnje oko 5,5 GtC. Uz to, krčenje i spaljivanje šuma (deforestacija), posebno u tropima, doprinose godišnje oko 1,6 GtC [7]. Samo dio tog antropogenog CO_2 ostaje u atmosferi (oko 3,2 GtC). Porast mase ugljika u atmosferi od 2,12 GtC odgovara porastu koncentracije od 1 ppm [8]. Predviđa se porast do 450 ppm ili čak preko 600 ppm prije kraja 21.og stoljeća, što može utjecati na povišenje globalne temperature za 2,5 do $3,5^\circ C$. Modeli kruženja ugljika u prirodi usko su povezani s globalnim klimatskim modelima, u kojima se proučava odgovor oceana i biosfere na promjenu koncentracije CO_2 u atmosferi. Iako ti modeli nisu sasvim precizni, gotovo svi pokazuju pozitivnu vezu između povećanja koncentracije CO_2 u atmosferi i povišenja temperature.

Kako možemo dokazati da je povišenje koncentracije CO_2 u atmosferi posljedica izgaranja fosilnih goriva? Tu nam mogu pomoći izotopi ugljika ^{13}C i ^{14}C . Tijekom fotosinteze dolazi do velike izotopne frakcionacije, tako da organska tvar ($\delta^{13}C = -25\%$) sadrži manje težih izotopa nego atmosfera ($\delta^{13}C = -8\%$). Fosilna goriva nastala su iz nekoć živih bića, pa je i u njima $\delta^{13}C$ oko -25%, a budući da su stara više milijuna godina, u njima više nema ^{14}C . Zbog razlike u izotopnom sastavu fosilnih goriva u odnosu na atmosferu, moguće je ustanoviti je li porast koncentracije CO_2 u atmosferi uzrokovan dodatkom CO_2 od izgaranja fosilnih goriva. Ali nije dovoljno samo izmjeriti današnji omjer $^{13}C/^{12}C$, već moramo imati i neku informaciju iz prošlosti s kojom ćemo usporediti današnje stanje. Ta se informacija može dobiti iz mjehurića zraka koji je zarobljen u vječnom ledu polarnih

područja, ili iz godova drveća. Analizom kemijskog sastava mjehurića zraka, a pogotovo analizom izotopnog sastava kako samog leda tako i mjehurića zraka, moguće je odrediti kemijski i izotopni sastav zraka, pa i zaključivati o klimi u prošlosti. Drvo kao biološki materijal sadrži puno ugljika, a tijekom svog rasta "sprema i pamti" informacije o atmosferi kakva je bila u trenutku (godini) rasta, pa su tako pohranjene i informacije o izotopnom sastavu atmosfere. Ni $\delta^{13}\text{C}$ iz mjehurića zraka ni $\delta^{13}\text{C}$ u drvu ne pokazuju bitne promjene izotopnog sastava do sredine 19. stoljeća, a promjene nakon tog vremena odgovaraju porastu koncentracije CO_2 u atmosferi, odnosno emisiji plinova zbog potrošnje fosilnih goriva [10,11]: $\delta^{13}\text{C}$ u atmosferi počinje naglo padati od -6,5‰ prema -8‰ danas, a pokazana je direktna ovisnost $\delta^{13}\text{C}$ o koncentraciji CO_2 u atmosferi (Slika 7).



Slika 6. Koncentracija CO_2 u atmosferi na postaji Mauna Loa na Havajima [9]. Uočavaju se sezonske varijacije zbog fotosintetske aktivnosti, te stalan porast srednjih godišnjih vrijednosti.



Slika 7. Odnos između koncentracije CO_2 u atmosferi i izotopnog sastava CO_2 u razdoblju nakon 1850. godine. Ledena jezgra Law Dome na Antarktici [11].

Mjerenje koncentracije ^{14}C u atmosferskom CO_2 također može pomoći, jer se izgaranjem fosilnih goriva u atmosferu ubacuje CO_2 koji ne sadrži ^{14}C , pa se koncentracija ^{14}C u ukupnom ugljiku smanjuje (iako se koncentracija CO_2 povećava). Velika promjena u ravnotežnoj koncentraciji ^{14}C u atmosferi (smanjenje $\alpha^{14}\text{C}$ za oko 3 pMC) opažena je krajem 19. stoljeća (Suess-ov efekt) u doba industrijske revolucije [3]. Danas (nakon Drugog svjetskog rata) teže je pratiti promjene uzrokovane fosilnim gorivima pomoću ^{14}C zbog povećanja ^{14}C koncentracije u atmosferskom CO_2 nakon nuklearnih i termonuklearnih pokusa u atmosferi. Ipak, moguće je ustanoviti razliku između ^{14}C u atmosferi u velikim gradskim i industrijskim središtima u odnosu na okolna područja bez industrije, s puno šuma. I usporedna mjerenja $\alpha^{14}\text{C}$ u atmosferi u Zagrebu i na Medvednici pokazuju utjecaj potrošnje fosilnih goriva u gradu, pogotovo tijekom zimskih mjeseci: dok su godišnje varijacije na Medvednici u razdoblju 1995.-1996. bile oko 4 pMC, u gradu su bile znatno veće, oko 8 pMC, a prosječne $\alpha^{14}\text{C}$ u gradu bile su oko 3 pMC niže zbog "razrjeđenja" izotopa ^{14}C [12].

^{14}C nastaje i kao posljedica rada reaktora nuklearnih centrala, a emitira se u okoliš u obliku CO_2 , koji ulazi u prirodni ciklus ugljika u okolini elektrane, te putem hrane može doprinijeti i dodatnom ozračenju (povećanju doze) lokalnog stanovništva. Redovni monitoring radioaktivnih izotopa u okolini nuklearnih elektrana stoga uključuje i mjerenje ^{14}C aktivnosti u biološkom materijalu tog područja.

Izotopi ugljika se primjenjuju i u hidrogeološkim istraživanjima zajedno s izotopima vodika i kisika, te u geologiji kvartara za postavljanje vremenske skale (datiranje organskih ili karbonatnih sedimenata), ali i kao indikatori promjena uvjeta u okolišu.

Zaključak

Praćenje izotopa vodika, ugljika i kisika ima veliku i sve veću važnost u proučavanjima prirodnih procesa, pogotovo ciklusa ugljika i vode. Njihova uloga je dvostruka: pomažu nam da shvatimo prirodne procese, a u slučaju istovremenog odvijanja nekoliko kompliciranih procesa (i kada je potrebno računalno modeliranje sustava) omogućuju nam da provjerimo valjanost modela. Suvremena ekološka, geološka, hidrogeološka, klimatološka, pa i arheološka i paleološka istraživanja, nezamisliva su i nepotpuna bez primjene različitih izotopnih tehnika. Izotopi također pokazuju da ljudsko djelovanje značajno utječe na promjene u prirodnim ciklusima ugljika i vode, što u skoroj budućnosti može dovesti do katastrofalnih posljedica za naš planet i život na njemu, ukoliko na vrijeme ne promijenimo naš odnos prema prirodi.

LITERATURA

1. K. Rozanski, R. Gonfiantini, L. Araguas-Araguas: Tritium in the global atmosphere: distribution patterns and recent trends. *J. Phys. G* **17** (Suppl.) (1991) S523.
2. I. Krajcar Bronić: Fizikalne metode datiranja u arheologiji i umjetnosti. U: *I to je fizika... – Zbornik popularnih predavanja na Sveučilištu povodom Svjetske godine fizike*. Hrvatsko fizikalno društvo, Zagreb, 2006, str. 69-77. http://www.wyp2005.hr/tjedan_fizike/zbornik.pdf
3. IAEA, Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology. *Technical Reports Series 91*, IAEA, 1983.
4. IAEA, Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. *Technical Reports Series 210*, IAEA, 1981.
5. IAEA (2004). Isotope Hydrology Information System. The ISOHIS Database. <http://isohis.iaea.org>
6. P. Vreča, I. Krajcar Bronić, N. Horvatinčić, J. Barešić: Isotope characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and maritime stations. *J. Hydrol.* **330** (2006) 457.
7. The IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, IPCC, 1996, <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs1.htm>
8. <http://www.radix.net/~bobg/faqs/scq.CO2rise.html>
9. <http://cdiac.ornl.gov/trends/co2/sio-mlo.htm>
10. http://en.wikipedia.org/wiki/Greenhouse_gas
11. R.J. Francey, C. E. Allison, D. M. Etheridge, C. M. Trudinger, G. Enting, M. Leuenberger, R. L. Langenfelds, E. Michel, L. P. Steele. A 1000-year high precision record of $\delta^{13}\text{C}$ in atmospheric CO_2 . *Tellus* **51B** (1999) 170.
12. I. Krajcar Bronić, N. Horvatinčić, B. Obelić: Two decades of environmental isotope records in Croatia: Reconstruction of the past and prediction of future levels. *Radiocarbon* **40** (1998) 399.