

Lokalne varijacije aktivnosti 14C u okolišu u PGŽ

Hess, Emma

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka / Sveučilište u Rijeci**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:194:396759>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-06**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Physics - PHYRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI
ODJEL ZA FIZIKU

Emma Hess

**LOKALNE VARIJACIJE AKTIVNOSTI ^{14}C U
OKOLIŠU U PRIMORSKO - GORANSKOJ
ŽUPANIJI**

Diplomski rad

Rijeka, 2022.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
ODJEL ZA FIZIKU

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ FIZIKA
SMJER ASTROFIZIKA I FIZIKA ELEMENTARNIH ČESTICA

Emma Hess

**LOKALNE VARIJACIJE AKTIVNOSTI ^{14}C U
OKOLIŠU U PRIMORSKO - GORANSKOJ
ŽUPANIJI**

Diplomski rad

Mentor: dr. sc. Andreja Sironić

Komentor: doc. dr. sc. Saša Mićanović

Rijeka, 2022.

Zahvale

Ponajprije zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Andreji Sironić na beskrajnom strpljenju, izdvojenom vremenu, pomoći i znanju koje mi je predala. Zahvaljujem voditeljici Laboratorija za mjerenje niskih radioaktivnosti dr. sc. Ines Krajcar Bronić koja je svojim jezgrovitim i pronicljivim smjernicama dala jasne odrednice mog rada zbog kojih nisam lutala u moru informacija i gubila tok svojih misli. Hvala djelatnicima laboratorija dr. sc. Jadranki Barešić, Damiru Borkoviću i Aniti Rajtarić koji su me srdačno prihvatili i učinili moj boravak na Institutu Ruđer Bošković neprocjenjivim iskustvom. Zahvaljujem dr. sc. Tjaši Kanduč s Instituta Jozef Stefan na $\delta^{13}\text{C}$ analizi atmosferskog CO_2 . Posebno zahvaljujem svom komentoru doc. dr. sc. Saši Mićanoviću na potpori, pristupačnosti i veoma korisnim savjetima. Zahvaljujem svojim prijateljima Dinu Aljeviću, Hrvoju Crnjaru, Kristijanu Fugošiću, Eny Hrelja, Emilu Reiteru i Nikolini Lončar na tehničkoj podršci i emocionalnoj potpori tijekom pisanja rada.

Zahvaljujem obitelji Mićetić, obitelji Maras, Borisu Mifki i meterološkoj postaji Parg na omogućavanju lokacija za moja uzorkovanja.

Najviše zahvaljujem svojoj obitelji na neizmjerljivoj podršci, ljubavi i razumjevanju koju su mi pružili tijekom svih ovih godina.

Sažetak

Analiza sastava izotopa ugljika u atmosferskom CO₂ omogućuje određivanje varijacija u antropogenim aktivnostima na globalnoj i lokalnoj razini. U radu se provode mjerenja $\delta^{13}\text{C}$ i $\Delta^{14}\text{C}$ atmosferskog CO₂ u Rijeci, Gornjem Jelenju i Pargu sa svrhom uočavanja utjecaja lokalnog Suessovog efekta. $\delta^{13}\text{C}$ prikupljenih uzoraka mjere se na masenom spektrometru za stabilne izotope (IRMS-u), a za određivanje $\Delta^{14}\text{C}$ koriste se dvije različite tehnike: radiometrijska (LSC) i masena spektometrija (AMS). Rezultati pokazuju sezonske varijacije koje se podudaraju s promjenama u upotrebi fosilnih goriva za grijanje i vegetativnim periodom. $\Delta^{14}\text{C}$ Gornjeg Jelenja i Parga su relativno slične, no $\Delta^{14}\text{C}$ Rijeke niže su od Parga za 22 ‰ te ukazuju na povećani utjecaj emisije CO₂ fosilnog porijekla. Između Rijeke i čistih lokacija nema značajnijih razlika u $\delta^{13}\text{C}$ vrijednostima zbog čega se isključivo $\delta^{13}\text{C}$ analizom ne može procijeniti lokalni Suessov efekt.

Ključne riječi: izotopi, ugljik, atmosferski CO₂, Suessov efekt, fosilna goriva.

Abstract

The analysis of carbon isotope composition in atmospheric CO₂ enables determining variations in anthropogenic activities on the global and local level. In this paper, measurements of $\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{14}\text{C}$ of atmospheric CO₂ are carried out in Rijeka, Gornje Jelenje and Parg in order to determine the local Suess effect. $\delta^{13}\text{C}$ values of collected samples are measured on a stable isotope mass spectrometer (IRMS-u), and two different techniques are used to determine $\Delta^{14}\text{C}$: radiometric (LSC) and mass spectrometry (AMS). The results show seasonal variations that coincide with changes in the use of fossil fuels for heating and vegetative cycles. The $\Delta^{14}\text{C}$ of Gornje Jelenje and Parg are relatively similar, but the $\Delta^{14}\text{C}$ values of Rijeka are lower than Parg by 22 ‰ indicating an increased effect of CO₂ emissions of fossil origin. Between Rijeka and clean locations, there are no significant differences in $\delta^{13}\text{C}$ values, which is why the local Suess effect cannot be evaluated solely by $\delta^{13}\text{C}$ analysis.

Key words: isotopes, carbon, atmospheric CO₂, Suess effect, fossil fuels.

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Izotopi ugljika	2
2.1	Izotopi	2
2.2	Izotopna frakcionacija	4
2.3	Stabilni ^{13}C izotop	6
2.3.1	Definiranje udjela stabilnih izotopa	6
2.4	Radioaktivni ^{14}C izotop	7
2.4.1	Porijeklo	7
2.4.2	Definiranje veličina za izražavanje prirodnih aktivnosti ^{14}C	8
2.4.3	Radioaktivni raspad	10
2.4.4	Datiranje pomoću radioaktivnog izotopa ugljika ^{14}C	11
3	Izotopi ugljika u atmosferskom CO_2	12
3.1	Varijacije u zastupljenosti ^{13}C	13
3.2	Varijacije ^{14}C aktivnosti	15
4	Eksperimentalni dio	17
4.1	Uzorkovanje	17
4.1.1	Opis lokacija uzorkovanja	18
4.1.2	Metode sakupljanja uzoraka	20
4.2	Mjerenje zastupljenosti stabilnih izotopa ugljika	21
4.2.1	Maseni spektrometar za određivanje $\delta^{13}\text{C}$	21
4.3	Mjerenje aktivnosti radioaktivnog ^{14}C	23
4.3.1	Tekućinski scintilacijski brojač	23
4.3.2	Akceleratorski maseni spektrometar	27
5	Rezultati i diskusija	31
5.1	Usporedba mjernih tehnika	31
5.2	$\Delta^{14}\text{C}$ atmosferskog CO_2	32
5.3	$\delta^{13}\text{C}$ atmosferskog CO_2	34
5.4	Lišće	35
6	Zaključak	36
A	Tablice s a^{14}, $\Delta^{14}\text{C}$ i $\delta^{13}\text{C}$ vrijednostima	37
	Popis tablica	41

Popis slika

41

Literatura

42

1 Uvod

Od početka Industrijske revolucije do danas koncentracija CO_2 u atmosferi naglo se povećava. Intenzivno sagorijevanje fosilnih goriva i deforestacija samo su dio ljudskog djelovanja koje ima veliki utjecaj na cjelokupni sustav na Zemlji pa tako i na ciklus ugljika. Odgovor na pitanje koji od čimbenika (bilo ljudskih ili prirodnih) najviše doprinosi ovakvom drastičnom povećanju ugljikovog dioksida u atmosferi može se dobiti upravo iz izotopa ugljika.

Ugljik ima tri izotopa od kojih su ^{12}C i ^{13}C stabilni, a ^{14}C radioaktivan s vremenom poluživota od 5730 godina. ^{14}C prirodno nastaje djelovanjem kozmičkog zračenja na atome dušika nakon čega se trenutačno oksidira u $^{14}\text{CO}_2$ te zajedno s ostalim izotopima ulazi u ciklus ugljika. Osim prirodnim putem, ^{14}C može nastati i ljudskim djelovanjem kao nusprodukt nuklearnih postrojenja ili uslijed testiranja nuklearnog oružja.

Različite mase izotopa uzrokuju sitna odstupanja u termodinamičkim i kvantnomehaničkim svojstvima molekula zbog čega se u kemijskim, biokemijskim ili fizikalnim reakcijama udio izotopa mijenja, odnosno dolazi do efekta izotopne frakcionacije. Kao rezultat, svaki materijal ima specifičan izotopni sastav iz čega se može utvrditi njegovo porijeklo i uvjeti nastajanja. Najbolji primjer izotopne frakcionacije događa se u procesu fotosinteze; biljke asimiliraju ugljik iz zraka preferirajući ^{12}C zbog čega se atmosferska koncentracija ^{13}C povećava. Na izotopni sastav atmosferskog ugljika u CO_2 , osim izotopne frakcionacije, utječu i materijali iz kojih nastaje. Na primjer, sagorjevanjem fosilnih goriva u atmosferu se uvodi CO_2 koji je osiromašen izotopom ^{13}C i budući da su fosilna goriva stara milijunima godina, praktički ne sadrži izotop ^{14}C što rezultira snižavanjem ukupnih koncentracija ^{13}C i ^{14}C u atmosferi.

Dva čimbenika antropogenog porijekla koja su uvelike djelovala na prirodnu raspodjelu ugljika u atmosferi i ostalim spremnicima su ^{14}C *bomb peak* i Suessov efekt [1]. Testiranje nuklearnog oružja sredinom 20. stoljeća dovelo je do dvostruko veće koncentracije ^{14}C u atmosferi koja sporazumom o prestanku testiranja 1963. godine dolazi do maksimuma [2]. Od tada se zbog razmjene atmosferskog CO_2 s ostalim spremnicima ugljika (npr. ocean, biosfera i tlo) signal ^{14}C *bomb peak*a naglo smanjuje te danas dolazi do prirodnih ravnotežnih vrijednosti. Danas prevladavajući utjecaj na promjene u ciklusu ugljika ima prekomjerna upotreba fosilnih goriva. Emisijom velikih količina CO_2 fosilnog porijekla povećava se koncentracija CO_2 te dolazi do smanjivanja koncentracija ^{14}C i ^{13}C u atmosferi poznato kao Suessov efekt [3], [4]. Oba antropogena utjecaja pojavljuju se na globalnoj i lokalnoj skali, no danas je najviše izražen lokalni Suessov efekt. Ljudske aktivnosti na lokalnoj razini (npr. upotreba fosilnih goriva za grijanje i promet, industrija i slično) moguće je uočiti iz usporedbe sastava izotopa ugljika različitih lokacija. Cilj ovog rada je odrediti utjecaj lokalnog Suessovog efekta u Primorsko-goranskoj županiji. U 2021. godini provodila su se mjerenja udjela izotopa ^{14}C ($\Delta^{14}\text{C}$) i udjela izotopa ^{13}C

($\delta^{13}\text{C}$) u atmosferskom CO_2 na tri lokacije: Rijeci, Gornjem Jelenju i Pargu. Rijeka je urbana sredina dok su Gornje Jelenje i Parg ruralne/čiste lokacije te se vrijednosti dobivene na Pargu uzimaju kao referentne vrijednosti nezagađenog zraka. Usporedbom $\Delta^{14}\text{C}$ i $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti Rijeke s čistom lokacijom određuje se utjecaj CO_2 fosilnog porijekla. U radu su predstavljene različite tehnike mjerenja uzoraka CO_2 te dobivene vrijednosti za sve tri lokacije.

2 Izotopi ugljika

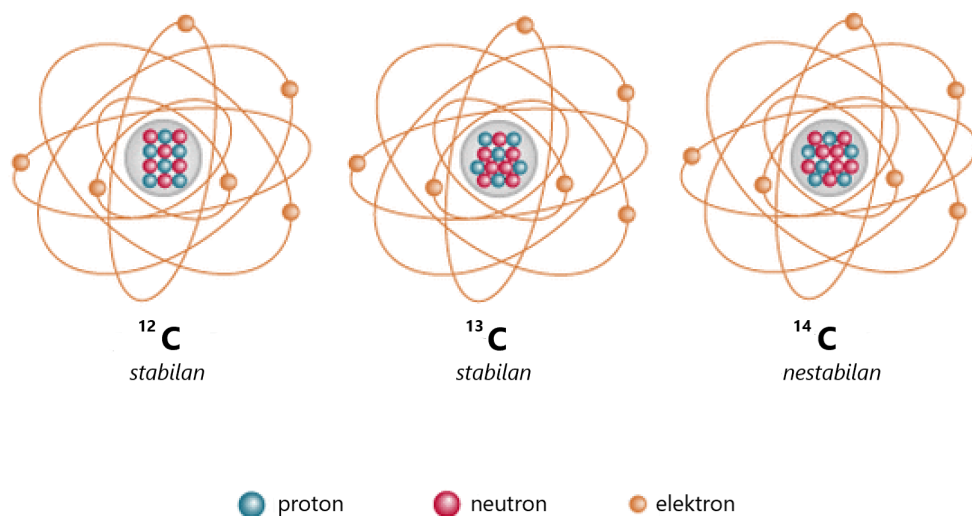
2.1 Izotopi

Atom je najmanji dio na koji kemijska tvar može biti rastavljena bez otpuštanja električki nabijenih čestica te sadrži karakteristična svojstva kemijskog elementa [5]. Sastoji se od atomske jezgre oko koje kruže električki negativno nabijene čestice - elektroni. Jezgra sadrži većinu mase atoma, a izgrađena je od pozitivno nabijenih protona i električki neutralnih neutrona. Broj protona u jezgri naziva se atomski broj (Z) i odgovara broju elektrona u neutralnom atomu. Zbroj broja protona i neutrona (N) naziva se maseni broj (A), a notacija koja se koristi za opis specifičnog elementa X je:



Izotopi su atomi istog kemijskog elementa koji se sastoje od jednakog broja protona i različitog broja neutrona. Svi izotopi istog kemijskog elementa imaju jednaka kemijska svojstva, no zbog različitih masenih brojeva tj. masa njihova se fizikalna svojstva razlikuju. Izotopi se dijele na stabilne i nestabilne (radioaktivne). Suprotno stabilnim izotopima, jezgre radioaktivnih izotopa tijekom određenog vremena doživljavaju spontani raspad koji je karakteriziran vremenom poluživota specifičnim za svaki radioaktivni izotop.

Ugljik ima dva stabilna izotopa ^{12}C i ^{13}C te radioaktivni izotop ^{14}C . Najzastupljeniji oblik ugljika je ^{12}C koji je prisutan u 98,9 % ukupnog ugljika na Zemlji, a zastupljenosti ^{13}C i ^{14}C iznose 1,1 % te 10^{-10} % respektivo [6]. ^{14}C je radioaktivan izotop ugljika s vremenom poluživota od 5730 godina, a nastaje i kozmogenim i antropogenim putem.



Slika 2.1: Izotopi ugljika. Uređeno prema [7].

Svojstva, fizikalne veličine i mjerne jedinice izotopa ugljika te analitičke metode koje se koriste u radu prikazani su u tablici 2.1.

Tablica 2.1: Izotopi ugljika: zastupljenost, svojstva, oznake i analitičke metode koje se koriste u radu.

	^{12}C	^{13}C	^{14}C
stabilnost	stabilan	stabilan	radioaktivan
zastupljenost	98,9 %	1,1 %	$<10^{-10}$ %
prirodna aktivnost			226 Bq/kgC
tip raspada			β^-
vrijeme poluživota $T_{1/2}$			5730 god
fizikalna veličina		$\delta^{13}\text{C}$	^{14}A , ^{14}a , $\Delta^{14}\text{C}$
mjerna jedinica		‰	Bq/kgC, pMC, ‰
instrument za analizu		IRMS ¹	LSC ² , AMS ³
analitički medij		CO ₂	C ₆ H ₆ , grafit

¹Maseni spektrometar za stabilne izotope

²Tekućinski scintilacijski brojač

³Akceleratorski maseni spektrometar

2.2 Izotopna frakcionacija

Izotopna frakcionacija je razlika u zastupljenosti pojedinog izotopa na početku i na kraju kemijske, biokemijske ili fizikalne reakcije. Očituje se u promijeni izotopnog sastava pri tranziciji spoja iz jednog agregatnog stanja u drugo (npr. isparavanje vode) ili pri promjeni u drugi spoj (npr. CO₂ u ugljik biljke pri procesu fotosinteze). Dodatno, pojavljuje se i kao razlika u izotopnom sastavu između dva spoja u kemijskoj ravnoteži (npr. otopljeni bikarbonati i CO₂) ili u fizikalnoj ravnoteži (npr. tekuća voda i para) [6].

Izotopna frakcionacija je fenomen koji se pojavljuje zbog različitih masa izotopa koje dovode do:

1. razlika u energijama disocijacije težeg i lakšeg izotopa unutar molekule.

Interakcija atoma u dvoatomnoj molekuli može se aproksimirati Morseovim potencijalom:

$$E_P(R) = E_B [1 - e^{-\alpha(R-R_e)}]^2 \quad (1)$$

gdje R označava međunuklearnu udaljenost, R_e ravnotežnu međunuklearnu udaljenost, E_B energiju vezanja, a α određuje širinu potencijala (slika 2.2). Čestica vibrira oko ravnotežnog položaja te se nikada ne može naći na minimumu potencijala, a njezina pozicija ovisi o temperaturi (na višim temperaturama okupira više energijske razine). Razmak između energijskih razina potencijala opada kako se energija približava energiji disocijacije tj. energiji potrebnoj za razdvajanje stabilne molekule (na najnižoj vibracijskoj razini $v = 0$) na nepobudene atome. Energija veze odgovara razlici energija odvojenih atoma i energiji molekule na minimumu krivulje potencijala:

$$E_B = E_P(R = \infty) - E_P(R = R_e), \quad (2)$$

a povezana je s energijom disocijacije putem relacije:

$$E_B = E_D + \frac{\hbar\omega}{2} \quad (3)$$

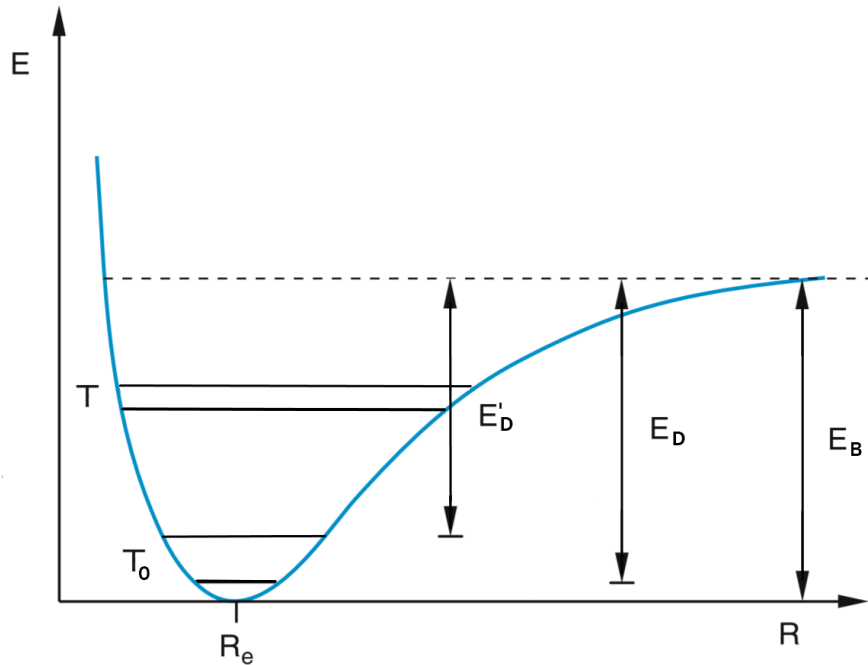
Uvrštavanjem Morseovog potencijala u Schrödingerovu jednadžbu moguće je dobiti egzaktno rješenje. U blizini ravnotežnog položaja potencijal se može pojednostaviti i tretirati kao harmonijski potencijal koji za $v = 0$ i $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ima rješenje:

$$E_0 = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

U jednadžbama (3) i (4) \hbar je reducirana Planckova konstanta, ω vibracijska frekvencija, k konstanta interakcije, a μ reducirana masa sistema:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (5)$$

Što je čestica teža, to se nalazi dublje u potencijalnoj jami zbog čega joj je potrebno predati više energije za disocijaciju. Općenito, teže molekule imaju vreće energije disocijacije u odnosu na lakše.



Slika 2.2: Shematski prikaz Morseovog potencijala koji opisuje interakciju atoma u dvoatomnoj molekuli. Jedan atom smješten je u ishodištu koordinatnog sustava, drugi se nalazi u potencijalnoj jami. Horizontalne linije označavaju energijske razine osnovnog stanja čestica na nižoj temperaturi T_0 i na višoj temperaturi T . Podebljane linije pripadaju težim, a tanke linije lakšim česticama te su im pridružene energije disocijacije E_D i E'_D .

2. razlika u kinetici reakcija atoma ili molekula.

Kinetička energija atoma E_k određena je temperaturom T putem formule:

$$E_k = \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}mv^2 \quad (6)$$

gdje je k Boltzmannova konstanta, m masa atoma, a v prosječna brzina atoma. Iz relacije se dobiva prosječna brzina:

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (7)$$

koja pokazuje da atomi s većom masom imaju manju brzinu difuzije i manju frekvenciju sudara zbog čega reagiraju sporije u odnosu na lakše atome.

Dvije najvažnije vrste izotopne frakcionacije su ravnotežna i kinetička frakcionacija.

Ravnotežna (termodinamička) frakcionacija reverzibilan je proces i pojavljuje se u sustavima koji su u kemijskoj ravnoteži. U takvim procesima teži izotopi koncentriraju se u kondenziranoj fazi. Njen efekt ovisi o temperaturi i najveći je pri niskim temperaturama. Primjer ovakve vrste frakcionacije događa se u oblacima: pri kondenzaciji vodene pare teži izotopi koncentriraju se u tekućoj fazi dok vodena para postaje obogaćena lakšim izotopima.

Kinetička frakcionacija ireverzibilan je proces i pojavljuje se u sustavima koji nisu u kemijskoj ravnoteži. Potaknuta je naglom promjenom temperature ili dodavanjem ili uklanjanjem reaktanata iz sustava. U reakcijama reaktant postaje obogaćen, a produkt osiromašen težim izotopom. Kinetička frakcionacija najbolje se uočava u procesima difuzije i fotosinteze.

2.3 Stabilni ^{13}C izotop

2.3.1 Definiranje udjela stabilnih izotopa

Svaki materijal ima karakterističan sastav stabilnih izotopa ovisno o porijeklu te fizikalnim i kemijskim uvjetima njegovog nastajanja. Kvantitativni opis ovakvih efekata moguće je dobiti iz omjera stabilnih izotopa uzorka R koji se definira kao omjer zastupljenosti težeg (manje zastupljenog) i lakšeg (više zastupljenog) izotopa:

$$R = \frac{\text{zastupljenost teškog izotopa}}{\text{zastupljenost lakog izotopa}} \quad (8)$$

Međutim, zastupljenost izotopa se rijetko izražava kao apsolutni omjer iz nekoliko ključnih razloga:

1. apsolutni omjeri manje su bitni od promjena u omjerima izotopa koje se pojavljuju u različitim procesima,
2. potrebe za internacionalnom usporedbom rezultata s referentim materijalom,
3. male količine rijetkih izotopa dovode do rezultata čije vrijednosti imaju velik broj decimala,
4. veoma osjetljivi maseni spektrometri koji su pogodni za mjerenje R ne daju precizne rezultate.

Zbog toga se uvodi δ vrijednosti definirana kao relativna razlika omjera izotopa u uzorku R_{uzorak} i u standardu $R_{standard}$ koja otklanja navedene probleme:

$$\delta = \frac{R_{uzorak} - R_{standard}}{R_{standard}} \quad (9)$$

δ vrijednost je mala, bezdimenzijska veličina koja se najčešće izražava u promilima (‰), a može poprimiti pozitivne i negativne vrijednosti. Negativne vrijednosti ukazuju na manju zastupljenost (osiromašenost) uzorka teškim izotopom u odnosu na standard, a pozitivne vrijednosti na veću zastupljenost (obogaćenost) teškog izotopa u usporedbi sa standardom.

Pri određivanju $\delta^{13}\text{C}$, omjer zastupljenosti ^{13}C i ^{12}C analiziranog uzorka uspoređuje se s internacionalnim standardom za koji je odabran VPDB (Vienna PDB - Pee Dee Belemnite). Prema toj konvenciji apsolutni omjer $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ standarda iznosi 0,0112372 [6].

Veličina/intenzitet izotopne frakcionacije između dvije faze (A i B) u prijelazu $A \rightarrow B$ izražava se putem frakcionacijskog faktora ϵ :

$$\epsilon_{B/A} = \frac{R_B}{R_A} - 1 \quad (10)$$

ϵ se može aproksimirati razlikom delta vrijednosti A i B faze:

$$\epsilon_{B/A} \approx \delta_B - \delta_A \quad (11)$$

te se izražava u ‰. $\epsilon > 0$ znači da je produkt obogaćen teškim izotopom u usporedbi s početnim reaktantom.

2.4 Radioaktivni ^{14}C izotop

2.4.1 Porijeklo

2.4.1.1 Kozmogeno nastajanje

Kozmičke zrake ključne su za prirodno nastajanje ^{14}C . Sastoje se od čestica visokih energija: protona, neutrona i atomskih jezgri. Većina kozmičkih zraka koje dolaze na Zemlju imaju galaktičko ili ekstragalaktičko porijeklo, no jedan dio dopire i sa Sunca. Pri dolasku u atmosferu, kozmičke zrake sudaraju se s atomima koje susretnu te uzrokuju kaskade reakcija. U sudarima nastaju sekundarne čestice, najčešće neutroni i mezoni, koje dalje reagiraju s atomima atmosfere.

Radioaktivni ^{14}C nastaje u višim slojevima atmosfere reakcijom sekundarnih neutrona i ^{14}N :



Formirani ^{14}C trenutno se oksidira u $^{14}\text{CO}_2$ i miješa s ostalim CO_2 u atmosferi. Određeni udio $^{14}\text{CO}_2$ se ugrađuje u biljke, no najveću količinu apsorbiraju more i morski organizmi. ^{14}C se raspada reakcijom:



s maksimalnom energijom β^- čestice od 156 keV i vremenom poluživota koje iznosi 5730 \pm 40 godina [6]. Kemijski i biokemijski procesi u kojima ^{14}C istovremeno nastaje i raspada se rezultirali su uspostavom stacionarnih uvjeta zbog čega koncentracija ^{14}C u atmosferi, oceanima i biosferi ima gotovo konstantnu vrijednost.

2.4.1.2 Antropogeno nastajanje

Krajem devetnaestoga stoljeća različiti antropogeni utjecaji doveli su do nagle promijene u prirodnoj ravnoteži ^{14}C aktivnosti.

Pojačanom upotrebom fosilnih goriva u atmosferu se uvode velike količine CO_2 . Fosilna goriva kao i svi materijali stariji od 55 000 godina ne sadrže mjerljive količine radioaktivnog ^{14}C zbog čega dolazi do smanjenja ukupne količine izotopa ^{14}C kao i izotopa ^{13}C u atmosferi poznato kao Suessov efekt [3].

S druge strane, testiranja nuklearnog oružja sredinom dvadesetog stoljeća dovela su do dvostruko veće koncentracije ^{14}C u atmosferi, odnosno do fenomena koji se naziva ^{14}C *bomb peak*. Kako bi se spriječio daljnji rast vrijednosti, 1963. godine uvodi se međunarodni sporazum o prestanku testiranja nuklearnih bombi kad i koncentracija ^{14}C dostiže svoj maksimum. Od tada se zbog izmjene ugljika iz atmosfere s oceanima te ostalim spremnicima ugljika količina ^{14}C eksponencijalno smanjuje te sada ima približno jednake vrijednosti kao u periodu prije testiranja. Intenzitet ^{14}C *bomb peak* ovisi o lokaciji na Zemlji; u južnoj hemisferi povećanje koncentracije ^{14}C je osjetno blaže nego u sjevernoj. Uzrok tome je što se većina testiranja odvijala u sjevernoj hemisferi [2]. ^{14}C *bomb peak* je ostavio trag u stratosferi, troposferi i oceanu zbog čega se njegov utjecaj proučava u mnogobrojnim okolišnim studijama.

Nuklearna postrojenja za proizvodnju energije još su jedan antropogen izvor ^{14}C . Većina proizvedenog ^{14}C dopijeva u atmosferu putem emisije CO_2 iz nuklearne elektrane, no njihovo djelovanje može se uočiti samo u okolišu koji se nalazi u njihovoj neposrednoj blizini [8].

2.4.2 Definiranje veličina za izražavanje prirodnih aktivnosti ^{14}C

Osnovna veličina koja se koristi za izražavanje radioaktivnosti izotopa ^{14}C je (apsolutna) specifična aktivnost ^{14}A . Specifična aktivnost se definira kao broj raspada u minuti po jediničnoj masi ugljika i mjeri se u Bq/kg C. Tijekom analize mjere se specifična aktivnost uzorka $^{14}\tilde{A}_s$, standarda $^{14}\tilde{A}_{stand}$ i pozadine $^{14}\tilde{A}_b$. Sva mjerenja odvijaju se u istim uvjetima, a pozadina se koristi za uklanjanje mogućeg onečišćenja uzrokovanog stranim ugljikom i šumom koji dolazi od samog instrumenta. „Čista” specifična aktivnost uzorka i standarda se stoga dobivaju iz sljedećih relacija:

$$^{14}A_s = ^{14}\tilde{A}_s - ^{14}\tilde{A}_b \quad (14)$$

$${}^{14}A_{stand} = {}^{14}\tilde{A}_{stand} - {}^{14}\tilde{A}_b \quad (15)$$

U mjerenjima radioaktivnosti potrebno je uzeti u obzir efekt frakcionacije kako bi vrijednosti različitih materijala bile usporedive. Za razliku od ${}^{13}\text{C}$, izotop ${}^{14}\text{C}$ frakcionira dvostruko više zbog čega se ${}^{14}\text{C}$ aktivnosti uzoraka korigiraju pomoću $\delta^{13}\text{C}$. Tako se aktivnost uzorka prevodi u aktivnost koju bi uzorak imao da posjeduje dogovorno određeni sastav stabilnih izotopa. Po konvenciji se rezultati normaliziraju na $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$ te se normalizirana specifična aktivnost A_{sn} definira kao:

$${}^{14}A_{sn} = {}^{14}A_s \frac{{}^{13}R_{[\delta^{13}\text{C}=-25]}}{{}^{13}R_s} \quad (16)$$

${}^{13}R_s$ predstavlja omjer stabilnih izotopa ugljika ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ u uzorku pa iz definicije $\delta^{13}\text{C}$ jednadžba (16) postaje:

$${}^{14}A_{sn} = {}^{14}A_s \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C})}{1000} \right) \quad (17)$$

Izmjerene ${}^{14}A_{sn}$ se u praksi korigiraju s obzirom na 1950. godinu:

$${}^{14}A = {}^{14}A_{sn} e^{-\lambda_C (1950-m)} \quad (18)$$

gdje je m godina mjerenja uzorka. Ovakva konvencija omogućava lakše baratanje s veličinama u daljnjem računu te odstranjuje moguće pogreške pri usporedbi uzoraka koji su mjereni u različito vrijeme. Iz apsolutnih vrijednosti se općenito ne dobivaju željene informacije pa se u izražavanju rezultata češće koristi relativna specifična aktivnost ${}^{14}a$ kojom se uspoređuje specifična aktivnost uzorka sa specifičnom aktivnošću standarda u istim uvjetima. ${}^{14}a$ se izražava u jedinicama pMC (*percent of modern carbon*), a njezin izraz korigiran na 1950. se definira kao:

$${}^{14}a = \frac{{}^{14}A}{{}^{14}A_{abs}} \cdot 100\% \quad (19)$$

Za ${}^{14}\text{C}$ standard odabrana je oksalna kiselina OxI proizvedena 1995. iz šećerne repe [9], [10], [11]. U to je doba koncentracija ${}^{14}\text{C}$ već bila u porastu (testiranja nuklearnog oružja) zbog čega se specifična aktivnost oksalne kiseline prepravila s obzirom 1950. godinu i normalizirala na $\delta^{13}\text{C} = -19 \text{ ‰}$ s obzirom na VPDB kako bi reprezentirala standard bez ljudskih utjecaja:

$${}^{14}A_{abs} = 0,95 {}^{14}A_{OxI} \left(1 - \frac{2(19 + \delta^{13}\text{C})}{1000} \right) e^{\lambda(1950-m)} = 226 \text{ Bq/kg C} \quad (20)$$

Tijekom godina došlo je do potpunog iscrpljivanja OxI za komercijalne svrhe pa se kao

novi standard definira OxII kao:

$${}^{14}A_{abs} = 0,7459 {}^{14}A_{OxII} \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}C)}{1000} \right) e^{\lambda(1950-m)} = 226 \text{ Bq/kg C} \quad (21)$$

${}^{14}A_{abs}$ predstavlja hipotetsku specifičnu aktivnost ${}^{14}C$ atmosfere u 1950. godini bez ljudskih utjecaja (odnosno prije ${}^{14}C$ *bomb peaka* i bez sagorijevanja fosilnih goriva), mjerenu 1950. godine i normaliziranu na $\delta^{13}C = -25\%$. Vrijednost ${}^{14}A_{abs} = 226 \text{ Bq/kg C}$ ekvivalentna je ${}^{14}aC = 100 \text{ pMC}$ što označava ravnotežnu koncentraciju ${}^{14}C$ u atmosferi.

Sve definirane veličine su normalizirane s obzirom na 1950. godinu, no kada se želi izračunati aktivnost koju je materijal imao u vrijeme rasta ili prikupljanja potrebno je uvesti dodatne korekcije. Prava specifična ${}^{14}C$ aktivnost materijala ${}^{14}a_i$ s obzirom na njegovu starost dobiva se iz izraza:

$${}^{14}a_i = {}^{14}a \cdot e^{\lambda(1950-y)} \quad (22)$$

gdje označava y godinu rasta ili prikupljanja uzorka (*year of growth*), a konstanta raspada λ odgovara vremenu poluživota od 5730 godina. Međutim, pri izražavanju rezultata ključno je uzeti u obzir i izotopnu frakcionaciju i usporedbu sa standardom. Zbog toga se uvodi nova veličina, $\Delta^{14}C$, koja se izražava u promilima:

$$\Delta^{14}C = \left(\frac{A e^{\lambda(1950-y)}}{A_{abs}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰} \quad (23)$$

Veza između $\Delta^{14}C$ i ${}^{14}a_i$ može se dobiti iz relacija (22) i (23) putem formule:

$$\Delta^{14}C = 10 \cdot a_i - 1000 \quad (24)$$

$\Delta^{14}C$ daje informacije o količini ${}^{14}C$ uzorka u vrijeme njegovog rasta ili prikupljanja [11] te se koristi za izražavanje svih ${}^{14}C$ rezultata u ovom radu.

2.4.3 Radioaktivni raspad

Nestabilne jezgre atoma spontano se raspadaju emisijom radioaktivnog zračenja i tako prelaze u energetski niža i stabilnija stanja. Postoje tri vrste raspada: alfa (α), beta (β) i gama (γ) raspad. ${}^{14}C$ se raspada β^- raspadom koji je ujedno i najčešća vrsta radioaktivnog raspada u prirodi. Kod β^- raspada neutron u jezgri raspada se na proton pri čemu se emitiraju elektron (β^- čestica) i antineutrino $\bar{\nu}$:

$$n^0 \rightarrow p^+ + \beta^- + \bar{\nu} + Q. \quad (25)$$

Q je ukupna energija reakcije koju dijele elektron i antineutrino. Iako je Q specifična količina energije, kao posljedicu dijeljenja energije s antineutrinom, β^- ima kontinuiran energijski spektar.

Zakon radioaktivnog raspada temeljen je na činjenici da je raspad čisto statistički proces. Vjerojatnost raspada je fundamentalno svojstvo nuklida i ostaje nepromjenjivo u vremenu pa se raspad izražava kao:

$$dN = \lambda N dt \quad (26)$$

gdje je N broj radioaktivnih nuklida, $-dN/dt$ smanjivanje broja nuklida po jediničnom vremenu, a λ vjerojatnost raspada:

$$\lambda = \frac{-dN/dt}{N}. \quad (27)$$

Konstanta raspada λ je specifična za različite nuklide i različite modove raspada. Integriranjem relacije (26) i postavljanjem graničnog uvijeta da je za $t = 0$, $N = N_0$ dobiva se jednažba eksponencijalnog raspada:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (28)$$

Ova relacija pokazuje kako se broj nuklida smanjuje u vremenu. Vrijeme poluživota $T_{1/2}$ definira se kao vrijeme potrebno za raspad polovine radioaktivnih jezgri uzorka:

$$T_{1/2} = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{1}{2} \right) \quad (29)$$

iz čega se dobiva konstanta raspada:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}. \quad (30)$$

2.4.4 Datiranje pomoću radioaktivnog izotopa ugljika ^{14}C

Najpoznatija primjena ^{14}C je datiranje koju je razvio Willard Libby za što je 1960. godine dobio Nobelovu nagradu za kemiju [12]. Datiranje se zasniva na činjenici da organizmi nakon smrti više ne unose nove količine ^{14}C pri čemu se preostali radioaktivni ugljik u organizmu nastavlja raspadati te se time njegova aktivnost smanjuje. Vrijeme proteklo od smrti organizma T može se odrediti iz izmjerene aktivnosti materijala ^{14}a i vremena poluraspada $T_{1/2}$ putem formule

$$T = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \frac{^{14}a}{^{14}a_0}, \quad (31)$$

ako je poznata ^{14}C aktivnost u vrijeme smrti organizma $^{14}a_0$. Starost se računa s obzirom na 1950. godinu uz nekoliko konvencija:

1. za $T_{1/2}$ se uzima Libbyjevo vrijeme poluživota koje iznosi 5568 godina;
2. ^{14}C aktivnost se normalizira na δ vrijednost od -25 ‰;
3. izračunata starost je definirana u godinama prije 1950. (BP - *before present*).

Kako bi se dobili točni rezultati (kalendarska starost) koriste se kalibracijske krivulje koje su definirane s Libbyevim vremenom poluraspada i uzimaju u obzir promjene koncentracije ^{14}C u atmosferi. Krivulje su izrađene mjerenjem koncentracije ^{14}C u arhivima ugljika (npr. godovima drva, sigama, koraljima, jezerskim sedimentima) koji su datirani nekom drugom nezavisnom fizikalnom metodom. Ovom metodom moguće je odrediti starost materijala do najviše 55 000 godina.

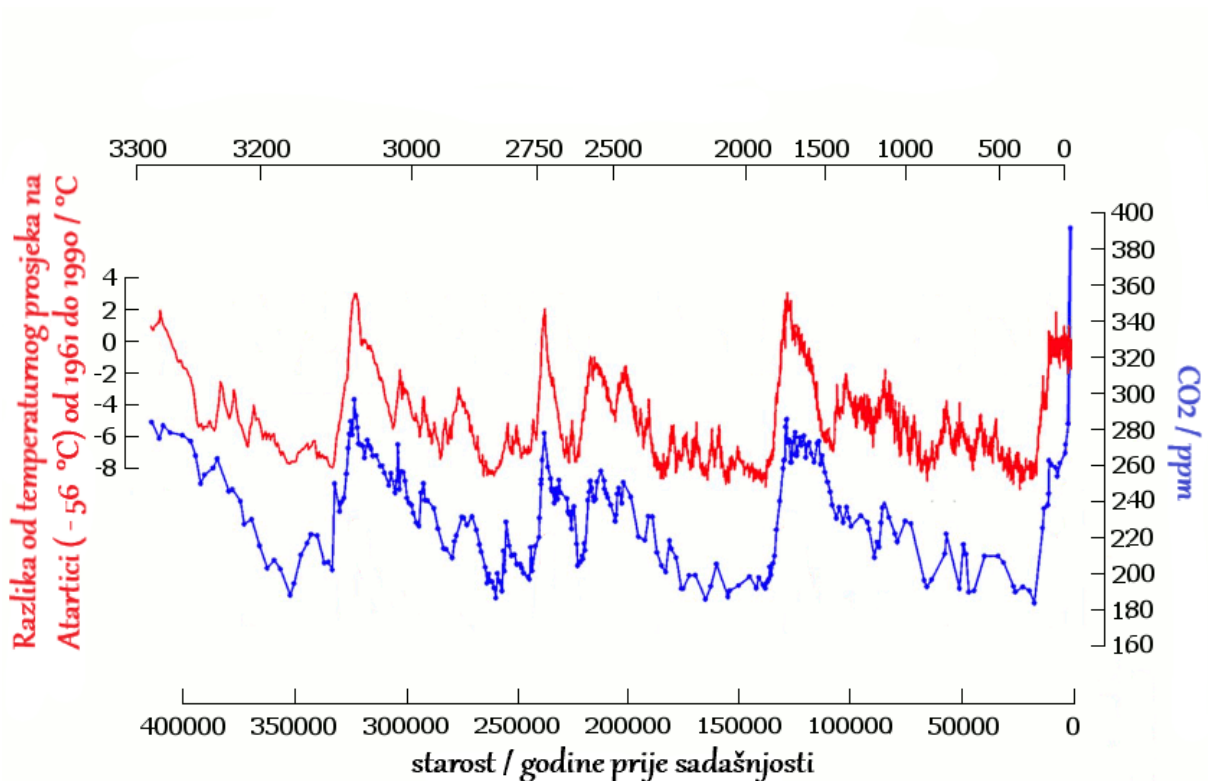
3 Izotopi ugljika u atmosferskom CO_2

Ugljik se na Zemlji pohranjuje u organskim i anorganskim oblicima u različitim komponentama okoliša koje se nazivaju spremnici. Najveća količina skladišti se u stijenama dok se ostatak nalazi u oceanu, atmosferi, biljkama, tlu i fosilnim gorivima. Ugljik prolazi svakim spremnikom kroz proces poznat kao ciklus ugljika koji se sastoji od dvije komponente: brze i spore. Brzi ciklus (biokemijski) odvija se izmjenom ugljika između oceana, biljaka, životinja, zraka i tla, a spori (geokemijski) odnosi se na procese u stijenama.

Ciklus ugljika održava stabilnu raspodjelu ugljika na Zemlji, no bilo koja promjena može narušiti prirodnu ravnotežu. Tijekom prošlosti najveći utjecaj na ciklus imala je promjena klime. U hladnim periodima (ledena doba) niske temperature i povećan rast fitoplanktona uzrokovali su povećanu apsorpciju CO_2 iz atmosfere u ocean, a ledeni pokrivač usporavao je procese koji se odvijaju u tlu [13]. Suprotan proces odvija se tijekom toplih perioda; povećanjem temperature koncentracija otopljenog CO_2 u vodi se smanjuje (plinovi se lakše otapaju na nižim temperaturama nego na višim), odnosno dolazi do taloženja karbonata i povećanog ispuštanja CO_2 u atmosferu (slika 3.1). CO_2 se ispušta i povećanim raspadom organske tvari uslijed viših temperatura. Budući da je CO_2 staklenički plin, pojačano ispuštanje CO_2 također dodatno povisuje temperaturu.

Danas najveći učinak na kruženje ugljika u prirodi imaju fosilna goriva i deforestacija. Sagorijevanjem fosilnih goriva u atmosferu se uvode velike količine CO_2 koje se bez ljudskog utjecaja ne bi oslobađale nego bi ostale zarobljene u tlu. Sječom šuma uklanja se vegetacija koja apsorbira i koristi CO_2 iz zraka za fotosintezu, a spaljivanjem biomase dodatno se oslobađa već pohranjeni ugljik. Ovakva antropogena djelovanja dovela su do povećanja koncentracije CO_2 , koja je prije Industrijske revolucije varirala između 170 i

najviše 300 ppm, a danas njezine vrijednosti premašuju 400 ppm te možemo reći da je sustav izašao iz ravnoteže [14], [15], [16].



Slika 3.1: Prikaz promjena u koncentraciji CO₂ u ledenoj jezgri izvađenoj na lokaciji Vostoc, Antarktika koje odgovaraju promjenama temperature unazad 400 000 godina. Uređeno prema [15].

3.1 Varijacije u zastupljenosti ¹³C

Svaki spremnik ugljika ima jedinstven i karakterističan sastav izotopa koji ga određuje kao otisak prsta. Bilo koja promjena u pojedinom spremniku uzrokuje promjene i u ostalim spremnicima. Zbog toga se određivanjem izotopnog sastava tvari od interesa te poznavanjem sastava svakog spremnika mogu dobiti informacija o njenom porijeklu, procesima i uvjetima u kojima je nastala.

Biljke imaju mnogo manju zastupljenost ¹³C u odnosu na atmosferski zrak. Tijekom fotosinteze lišće apsorbira CO₂ procesom difuzije. Kako je ¹³C teži i kreće se sporije od ¹²C dolazi do frakcionacije te manje ¹³C ulazi u biljku. Dodatno, za pretvorbu CO₂ u organsku tvar (šećere, drvo) biljke preferiraju ¹²C u odnosu na ¹³C. Postoje tri dominantna mehanizma fotosinteze s frakcionacijskim faktorom od oko -2 do -20 ‰ koja ovise o vrsti vegetacije i klimi [6], [17]:

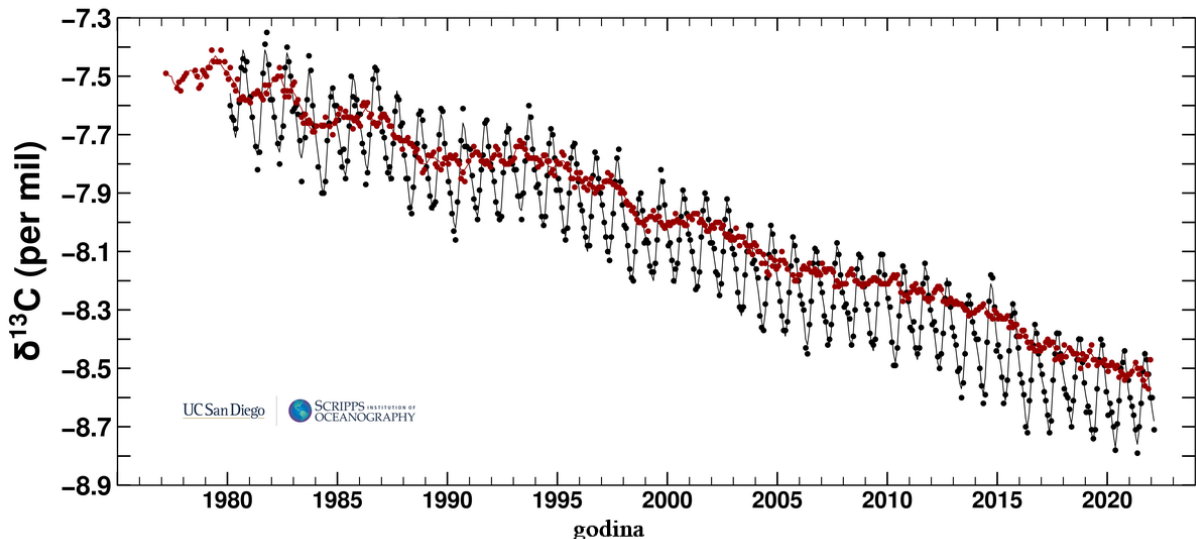
1. Hatch-Slack fotosinteza - pojavljuje se kod određenih žitarica i "slatkih" trava

(šććerna repica, kukuruz) te rezultira $\delta^{13}\text{C}$ vrijednostima koje se kreću u rasponu od -10 do -15 ‰,

2. Calvinov mehanizam - najćešći mehanizam biljaka umjerenih klima s kojim se postižu $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti od -24 do -30 ‰,
3. *Crassulacean Acid Metabolism* (CAM) - karakteristićan za biljke sušnih područja ćije $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti iznose oko -17 ‰.

Fosilna goriva takoder imaju manje kolićine ^{13}C u odnosu na atmosferu. Budući da su produkt složenih biokemijskih procesa raspadanja drevnih biljaka i životinja njihove su $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti slične vrijednostima današnjih biljaka. $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti CO_2 dobivenog izgaranjem nafte iznose oko -28 ‰, izgaranjem prirodnog plina -40 ‰, a izgaranjem ugljena -24,6 ‰ [18]. $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti tla u području umjerene klime prosjećno iznose -25 ‰ [6].

Razlićiti spremnici ugljika snažno utjeću na koncentraciju CO_2 u atmosferi, a time i na relativne omjere izotopa ugljika. Od poćetka Industrijske revolucije koncentracija CO_2 naglo se povećava dok $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti usporedno padaju s -6,5 ‰ na -8,6 ‰ [19], [20] (slika 3.2). Nastale promjene povezane su s upotrebom fosilnih goriva koje svojim izgaranjem uvode velike kolićine CO_2 te mijenjaju izotopni sastav atmosfere.



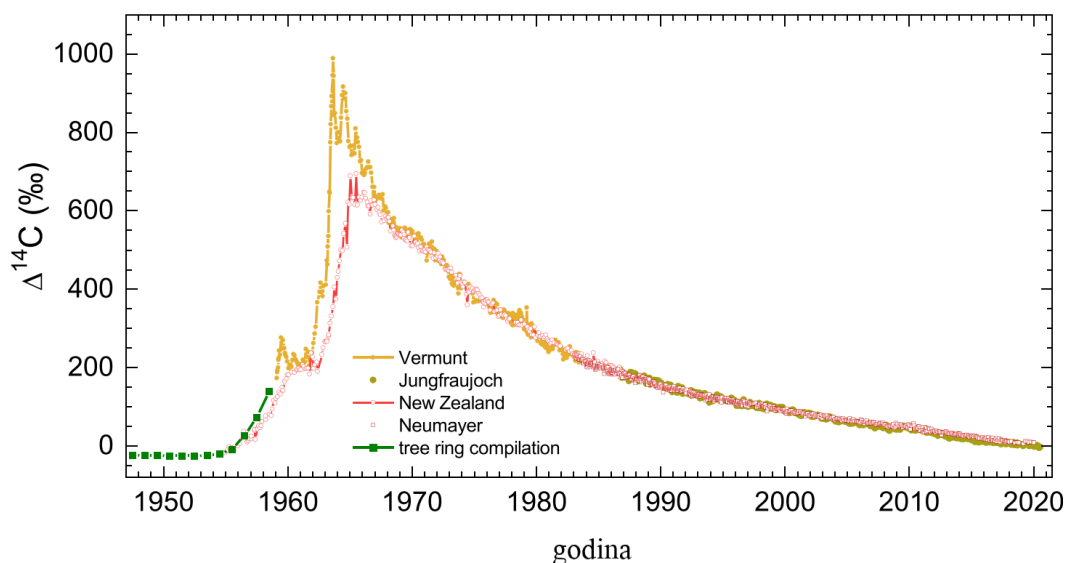
Slika 3.2: Razvoj atmosferskih $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti na Mauna Loi (crna krivulja) i Antarktici (crvena krivulja) od 1970. godine do danas. Preuzeto iz [21].

Osim godišnjih/globalnih promjena, koncentracije CO_2 i $\delta^{13}\text{C}$ podliježu i sezonskim varijacijama. Ljeti koncentracija CO_2 u zraku opada zbog povećane fotosinteze biljaka i smanjene upotrebe fosilnih goriva, no zimi fotosinteza prestaje te koncentracija CO_2 počinje rasti. Suprotno vrijedi za $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti: ljeti $\delta^{13}\text{C}$ rastu, a zimi opadaju. Uzrok tome je što biljke u procesu fotosinteze preferiraju izotop ^{12}C ostavljajući više ^{13}C u atmosferi, a tijekom zime otpuštaju CO_2 koji je bogat izotopom ^{12}C . Slično vrijedi za fosilna goriva i sagorijevanja biomase. Zimi se njihova upotreba za ogrijev povećava što smanjuje $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti.

CO_2 iz zraka je u izotopnoj ravnoteži s otopljenim oceanskim bikarbonatom (HCO_3^-) te $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti morske vode (na površini) iznose $+1,0\text{‰}$. Frakcionacija ^{13}C pri razmjeni CO_2 između oceana i atmosfere je dva puta manja nego između biljaka i atmosfere te iznosi oko -9‰ . Stoga $\delta^{13}\text{C}$ u atmosferskom CO_2 iznad mora i oceana iznosi oko -10‰ [22].

3.2 Varijacije ^{14}C aktivnosti

Istovremeno nastajanje i raspadanje ^{14}C je tijekom vremena dovelo do ravnotežnog stanja zbog čega koncentracija ^{14}C u atmosferi, biosferi i oceanu ima gotovo konstantnu vrijednost. No, varijacije u intenzitetu kozmičkih zraka i promjene klime mogu uzrokovati fluktuacije ravnotežnih vrijednosti. Supernove i sunčeve baklje izvor su kozmičkih zraka zbog čega njihov intenzitet nije uvijek jednolik. Osim toga, promjene u Zemljinom magnetskom polju i jedanaestogodišnji solarni ciklus uvelike utječu na broj čestica koji dopire do Zemljine atmosfere. Klimatske promjene i cirkulacije u oceanu također mogu uzrokovati odstupanja u koncentraciji ^{14}C [23]. Navedene fluktuacije su manjih razmjera te se za potrebe točnih datiranja korigiraju kalibracijskim krivuljama. Za ravnotežnu se vrijednost uzima $\Delta^{14}\text{C} = 0\text{‰}$. Suprotno prirodnim varijacijama, antropogena djelovanja kao što su ^{14}C *bomb peak* i Seusseov efekt imaju veliki utjecali na cjelokupni budžet radioaktivnog ugljika (slika 3.3).



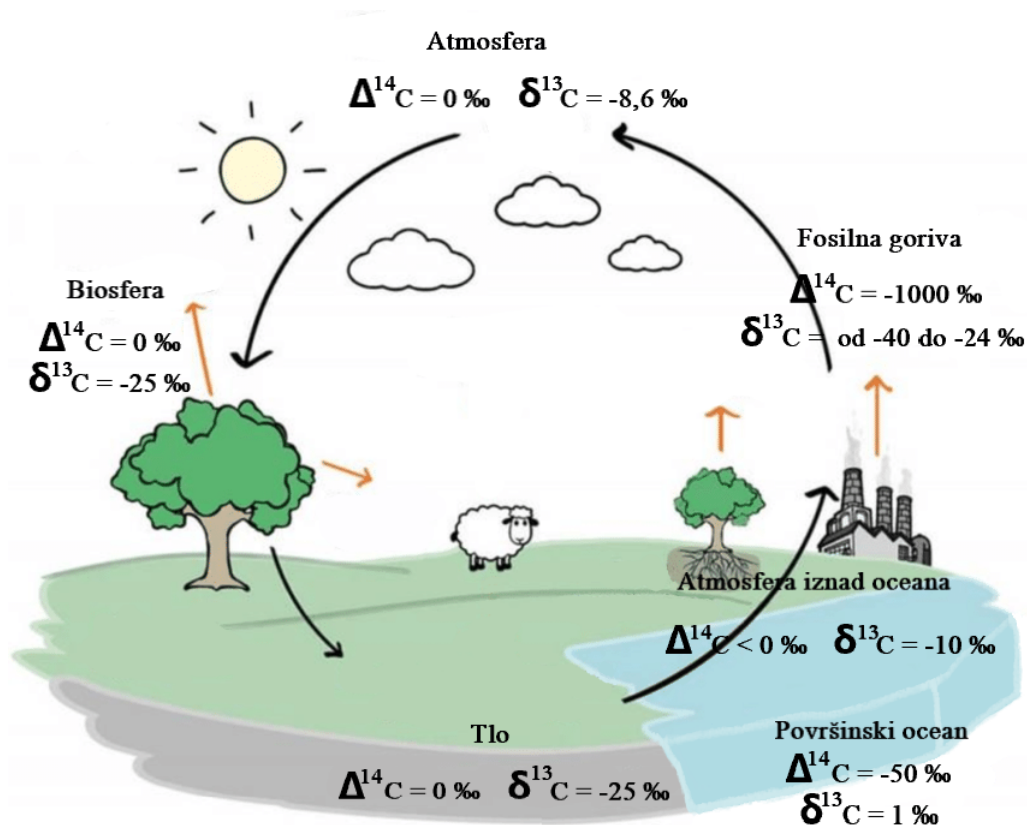
Slika 3.3: Razvoj atmosferskih $\Delta^{14}\text{C}$ vrijednosti u obje hemisfere od početka testiranja nuklearnog oružja do danas. Preuzeto iz [2].

Aktivnost ^{14}C pokazuje sezonske varijacije, slično kao i $\delta^{13}\text{C}$, no s drugačijim uzrocima. Periodične varijacije se najvećim udjelom pojavljuju zbog proljetnog prodora stratosferskog zraka obogaćenog novonastalim ^{14}C u niže troposferske slojeve [24], [2]. U troposferi se dalje ugljik izmjenjuje s biosferom, oceanima i ostalim spremnicima ugljika. Zimi je izmjena stratosferskog i troposferskog zraka slabija pa su ^{14}C vrijednosti u troposferi niže [25]. Periodičnim varijacijama doprinosi heterotrofna respiracija biosfere koja je pojačana u toplijim razdobljima i trenutno unosi „mladi” ugljik jer je pod utjecajem zaostalog *bomb peaka* [26]. Antropogeni utjecaj se očituje u zimskim mjesecima kad vrijednosti padaju uslijed korištenja fosilnih energenata za grijanje.

Biljke asimiliraju ugljikov dioksid iz atmosfere zbog čega sva vegetacija i životinje sadrže približno iste količine ^{14}C kao i atmosferski CO_2 . Iste vrijednosti vrijede i za tlo koje dobiva relativno „mladi” CO_2 putem korijenja i razgradnjom biljaka.

Između oceana i atmosfere neprekidno se odvija izmjena CO_2 . Koncentracija ^{14}C u atmosferskom CO_2 bi zbog toga trebala biti istih vrijednosti kao i atmosferski zrak na kopnu, no različiti procesi kao što su morska strujanja (engl. *upwelling*) mijenjaju izotopni sastav oceanskih voda. Fenomen *upwelling* na površinu donosi vodu s velikih dubina koja je mnogo starija od površinske vode te time ima i manje količine ^{14}C [2].

Na slici 3.4 prikazan je dijagram ciklusa ugljika s označenim $\Delta^{14}\text{C}$ i $\delta^{13}\text{C}$ vrijednostima različitih spremnika ugljika.



Slika 3.4: Ciklus ugljika s $\Delta^{14}\text{C}$ i $\delta^{13}\text{C}$ vrijednostima različitih spremnika ugljika.

4 Eksperimentalni dio

Aktivnost ^{14}C i $\delta^{13}\text{C}$ moguće je odrediti iz različitih oblika u kojima se ugljik pohranjuje: organskih, anorganskih (karbonatnih) ili iz plinovitog CO_2 . Svaki uzorak je potrebno mehanički i kemijski pročistiti prije daljnje obrade kako bi se uklonila onečišćenja drugim izvorima ugljika iz okoliša. Različite vrste uzoraka imaju razvijene različite metode pročišćavanja ovisno o njihovom sastavu i strukturi. Karbonatni uzorci koji se najčešće analiziraju su školjke, kremirane kosti, sige, sedra, morski i jezerski sedimenti, koralji te atmosferski CO_2 . Organski uzorci su drvo, biljke, kosti, koža, drveni ugljen, organski dio sedimenta i slično. Nakon pročišćavanja, karbonatni i organski uzorci prevode se u CO_2 te ovisno o odabranoj tehnici mjerenja kreću u daljnji proces obrade.

4.1 Uzorkovanje

U ovom radu provode se mjerenja relativne specifične aktivnosti ^{14}C i $\delta^{13}\text{C}$ atmosferskog CO_2 te jednokratna analiza aktivnosti ^{14}C u lišću listopadnog drva na tri različite lokacije kako bi se odredila prisutnost lokalnog Seussovog efekta. Uzorkovanje i obrada uzoraka za analizu aktivnosti ^{14}C i $\delta^{13}\text{C}$ atmosferskog CO_2 su različite i detaljno opisane u poglavlju.

Uzorkovanje atmosferskog CO₂ se odvijalo od siječnja do studenog 2021. godine na jednoj gradskoj lokaciji - u gradu Rijeci te na dvije ruralne - Gornjem Jelenju i meteorološkoj postaji Parg (slika 4.1). Na svakoj se lokaciji 30.8.2021 prikupilo svježe lišće listopadnog drveća čije ¹⁴C vrijednosti predstavljaju prosjek za mjesece tijekom kojih biljke prikupljaju CO₂ (od proljeća pa do jeseni). U Rijeci se skupilo lišće platane, a na Gornjem Jelenju i Pargu lišće javora.



Slika 4.1: Karta s lokacijama uzorkovanja. Uređeno prema [27].

4.1.1 Opis lokacija uzorkovanja

Grad Rijeka je treći najveći grad u Hrvatskoj te najveća pomorska luka. Ima 128 600 stanovnika i gustoću naseljenosti 2 900 stanovnika/km². Nalazi se u Primorsko-goranskoj županiji, na obali Kvarnerskog zaljeva i leži na ušću rijeke Rječine. Klima Rijeke se po Köppenovoj klasifikaciji [28] može svrstati u umjereno toplu vlažnu klimu s vrućim ljetom, a poznata je po buri, hladnom i suhom vjetru sjeveroistočnog smjera koji ponekad dostiže orkanske vrijednosti brzine (160 km/h). Po podacima iz Državnog hidrometeorološkog zavoda srednja godišnja temperatura zraka iznosi 14,2 °C, a ukupna količina padalina 1331 mm. Uzorci su se prikupljali u samom centru grada, blizu željezničke postaje na 9 m iznad tla (slika 4.2).



(a) Lokacija pokraj koje je smješten uzorkivač.



(b) Uzorkivač.

Slika 4.2: Slika lokacije uzorkovanja u Rijeci.

Gornje Jelenje ima 9 stanovnika te se nalazi 25 km istočno od Rijeke u podnožju nacionalnog parka Risnjak i planine Snježnik. Većinu područja prekrivaju šume, a lokacija uzorkovanja nalazi se blizu glavne ceste na 975 m nadmorske visine (4.3). Gornje Jelenje karakterizira umjereno topla vlažna klima s toplim ljetom, a srednja godišnja temperatura i ukupna količina oborine iznose $12,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 1700 mm respektivno. Za razliku od Rijeke, područje Jelenja ima niže temperature i više snježnih oborina.



(a) Lokacija na kojoj je smješten uzorkivač.



(b) Uzorkivač.

Slika 4.3: Slika lokacije uzorkovanja na Gornjem Jelenju.

Parg je naselje u Gorskom kotaru s 87 stanovnika. Nalazi se na šumovitom, planinskom području daleko od većih gradova i cesta (slika 4.4). Umjereno topla vlažna klima ovog područja graniči s borealnom klimom što dovodi do više snježnih oborina i nižih temperatura. Srednja godišnja temperatura zraka iznosi 7,2 °C, a godišnja količina oborine 1840 mm.



(a) Lokacija na kojoj je smješten uzorkivač.

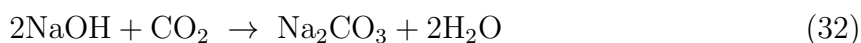


(b) Uzorkivač.

Slika 4.4: Slika lokacije uzorkovanja na Pargu.

4.1.2 Metode sakupljanja uzoraka

Uzorkovanje ^{14}C aktivnosti zraka provodi se stacionarnom metodom pomoću otopine natrijevog hidroksida (NaOH) u mjesečnim obrocima. Uzorkivači se postavljaju 3 metra iznad tla. U dodiru sa zrakom događa se reakcija neutralizacije lužine s CO_2 te pritom nastaju natrijev karbonat i voda:



Nastali karbonat se zatim prevodi u kemijski oblik prikladan odabranoj metodi mjerenja: radiometrijskoj metodi (tekućinski scintilacijski brojač) ili mjerenju na akceleratorско masenom spektrometru.

$\delta^{13}\text{C}$ atmosferskog CO_2 nije moguće mjeriti u karbonatu (kompozitnom uzorku) jer dolazi do frakcionacije od skoro 10 ‰ [29]. Pošto frakcionacija nije konstanta nego ovisi o fiziklanim uvjetima (temperatura, vlažnost zraka i slično) rezultate nije moguće adekvatno korigirati zbog čega se koristi druga metoda uzorkovanja. Uzorci zraka za određivanje $\delta^{13}\text{C}$ u ovom radu prikupljali su se vakuumiranim *Labco glass* ampulama jednom mjesečno. Na svakoj lokaciji punile su se tri ampule 2 m iznad tla otprilike 2 minute. Nakon punjenja ampule su se zatvarala i pohranjivale pod standardnim atmosferskim uvjetima. Prikup-

ljeni uzorci plina su se zatim obradili na masenom spektrometru bez prethodnih kemijskih ili mehaničkih tretiranja ili prevađanja u drugi oblik.

Lišće listopadnog drva se bralo direktno sa stabla, nekoliko metara iznad zemlje. Sakupilo se oko 300 g uzorka.

4.2 Mjerenje zastupljenosti stabilnih izotopa ugljika

4.2.1 Maseni spektrometar za određivanje $\delta^{13}\text{C}$

Maseni spektrometar za stabilne izotope (IRMS - *Isotope Ratio Mass Spectrometer*) razdvaja atome različitih masa i određuje njihove relativne zastupljenosti. Uzorci koji se koriste za analizu mogu biti u tekućem, krutom ili plinovitom stanju, no potrebno ih je prevesti u plinoviti oblik. Plinoviti oblik uzoraka omogućava lakše baratanje u procesu mjerenja kada su u pitanju male zastupljenosti izotopa.

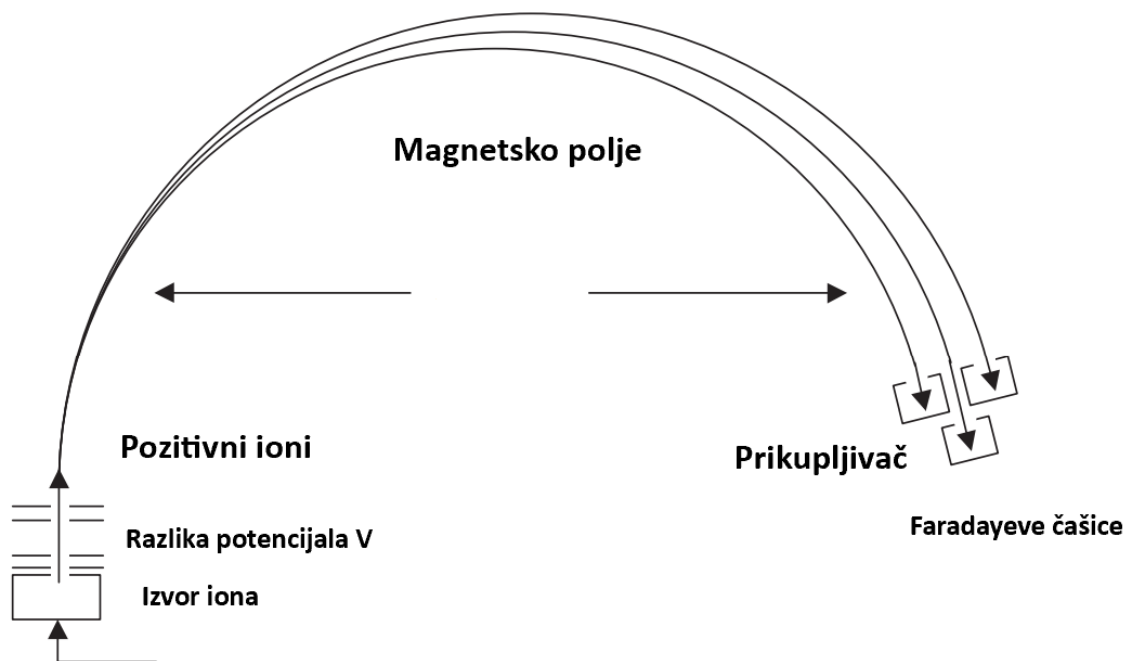
U ovom radu mjerenja $\delta^{13}\text{C}$ zraka odvijala su se pomoću *Europa Scientific 20-20 continuous flow IRMS ANCA-TG preparative module* masenog spektrometra na Institutu Jožef Štefan u Ljubljani, Slovenija. Standardi koji se koriste kalibrirani su s obzirom na VPDB, a relativna nesigurnost mjerenja iznosi $\pm 0,3\%$.

4.2.1.1 Priprema uzorka

Prije analize uzoraka zraka na IRMS-u potrebno je izdvojiti CO_2 iz ampule. Na aparaturu se pričvršćuje određeni broj ampula skupa sa standardom te se iz svake ampule (jedna po jedna) izvlači zrak putem vakuumske pumpe. Uzorak se zatim provodi kroz dvije ohlađene klopke kako bi se uklonila vodena para. Zrak se potom kreće kroz klopku ohlađenu tekućim dušikom na $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gdje se nakuplja zaleđeni CO_2 . Ostali plinovi ostaju u plinovitoj fazi i odvede se pomoću pumpe, a prikupljeni CO_2 se odvađa i grije za analizu.

4.2.1.2 Fizikalni princip rada IRMS uređaja

Dobiveni CO_2 i standard se prenose na odvojene dijelove uređaja te ulaze u izvor iona. Oba plina sastoje se od različitih izotopa ugljika koji se bombardiraju snopom elektrona te se time ioniziraju u pozitivne ione. Ioni se potom akceleriraju visokim naponom i ulaze u magnetsko polje (slika 4.5).



Slika 4.5: Shematski prikaz masenog spektrometra. Uređeno prema [6].

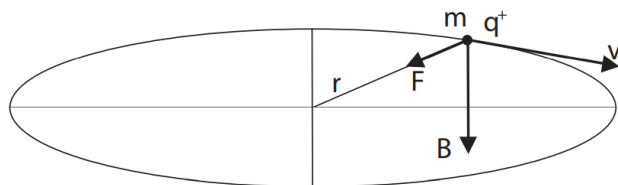
Putanja iona kružnog je oblika zbog Lorentzove sile (slika 4.6), a njezin radijus ovisi o masi iona. Lorentzova sila:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (33)$$

jednaka je centripetalnoj sili koja drži ione na kružnoj putanji:

$$F = \frac{mv^2}{r} = qvB \quad (34)$$

gdje su q , v i m naboj, brzina i masa čestice respektivno, a B magnetsko polje.



Slika 4.6: Reprezentacija Lorentzove sile. Preuzeto iz [6].

Ioni se ubrzavaju razlikom potencijala V te je njihova kinetička energija jednaku:

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} = qV \quad (35)$$

Iz relacija (34) i (35) dobiva se radijus kružne putanje za različite izotope:

$$r = \sqrt{\frac{2mV}{qB^2}}. \quad (36)$$

Tijekom mjerenja napon i iznos magnetskog polja drže se na konstantnim vrijednostima koje ovise postavu instrumenta. Iz relacije (36) je tada vidljivo da radijus izotopa ovisi jedino o njegovoj masi. Različiti izotopi se tako separiraju i prikupljaju u prikupljivaču. U prikupljivaču se nalaze Faradayeve čašice (metalne pločice) postavljene na točno određena mjesta za svaku vrstu izotopa. Sudarima s Faradayevim čašicama ioni gube svoj naboj proizvodeći mjerljive struje proporcionalne s brojem uhvaćenih iona. Iz izmjerenih struja određuju se omjeri koji se zatim uspoređuju sa standardom kako bi se dobila $\delta^{13}\text{C}$ zadanog uzorka (po relaciji 9).

4.3 Mjerenje aktivnosti radioaktivnog ^{14}C

Aktivnost ^{14}C se može mjeriti radiometrijski i masenom spektrometrijom. Metode mjerenja međusobno se razlikuju u načinu pripreme uzoraka i u brojačkoj tehnici, a svaka od njih ima prednosti i nedostatke. Uzorci se prije mjerenja moraju prevesti u mjernu matricu zbog male zastupljenosti ^{14}C i niskih energije β^- čestica koje nastaju raspadom ^{14}C te se praktički apsorbiraju u samom materijalu. Za radiometrijsku tehniku uzorci se prevode u benzen, a za masenu spektrometriju u grafit.

4.3.1 Tekućinski scintilacijski brojač

Tekućinski scintilacijski brojač (LSC - *Liquid Scintillation Spectrometer*) služi za mjerenje radioaktivnosti uzorka i radi na principu brojanja raspada radioaktivnih izotopa. Na Institutu Ruđer Bošković, u Laboratoriju za mjerenje niskih radioaktivnosti postoji metoda pripreme karbonatnih ili organskih uzoraka u oblik benzena (C_6H_6) koji je pogodan za LSC mjerenje [30]. Mjerenja se odvijaju na *LSC Quantulus 1220*.

4.3.1.1 Priprema uzorka

Postupak pripreme benzena je složen i dugotrajan proces koji se može podijeliti u dvije faze:

- I.) razvijanje CO_2 iz uzorka spaljivanjem ili otapanjem u kiselinu,
- II.) sinteza benzena iz dobivenog CO_2 .

I.) razvijanje CO_2

Za razvijanje CO_2 iz uzoraka atmosferskog CO_2 u obliku Na_2CO_3 potrebne su dvije aparature (slika 4.7): aparatura za dobivanje CO_2 i aparatura za pretakanje CO_2

iz klopke u metalni spremnik.



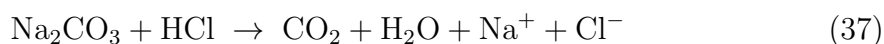
(a) Aparatura za razvijanje CO₂.



(b) Aparatura za prebacivanje CO₂.

Slika 4.7: Aparatura za razvijanje CO₂ iz karbonata.

Na prvoj aparaturi uzorak se stavlja u tikvicu i propuhuje strujom dušika. Prva klopka se uroni u hladnu smjesu (etanol ohlađen s tekućim dušikom na $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), a druga u tekući dušik. Potom se u tikvicu dokapava klorovodična kiselina (HCl) koja reakcijom s karbonatom stvara CO₂:



Prva klopka služi za desublimaciju vode dok se u drugoj desublimira CO₂. Kada uzorak u potpunosti izreagira zatvaraju se ventili na klopki s CO₂ te se klopka prebacuje na drugu aparaturu. Na drugoj aparaturi CO₂ se pročišćava od dušika pomoću pumpe i klopke hladene tekućim dušikom u kojoj se potom sublimira čisti CO₂. Zatim se određuje količina dobivenog CO₂ mjerenjem tlaka u rezervoaru za određivanje količine nakon čega se CO₂ desublimacijom prebacuje u metalni spremnik.

Razvijanje CO₂ iz organskih uzoraka (lišća, drva...) odvija se na drugačiji način. Lišće se prvo karbonizira u peći postavljenoj na $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ otprilike 15 minuta. Zatim se, nakon hlađenja, prebacuje u poseban spremnik (kvarcnu cijev koja se stavlja u staklenu vakuumsku liniju) kroz koji protječe struja kisika. Ispod kvarcne cijevi s uzorkom postavljaju se plamenici (slika 4.8). CO₂ nastao spaljivanjem uzorka u kvarcnoj cijevi pročišćava se u struji kisika prolazeći kroz zagrijanu srebrnu vunu gdje se uklanjaju halogeni elementi i SO₂, zatim kroz cijev s MnO₂ gdje se uklanjaju dušikovi oksidi te kroz klopku hladenu na $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ u kojoj se sakuplja voda. Dobiveni CO₂ se sublimira u stakleni balon gdje mu se mjerenjem tlaka određuje količina te

se potom prebacuje u spremnik koji ide na drugi dio analize - sintezu benzena.



Slika 4.8: Aparatura za dobivanje CO₂ iz organskih uzoraka.

II.) sinteza benzena

CO₂ se prevodi u benzen kroz tri reakcije: karbidizaciju, hidrolizu i trimerizaciju.

Najprije se plinoviti CO₂ iz spremnika dodaje zagrijanom litiju (900 °C) u reakcijskoj posudi. Tada nastaje litijev karbid (Li₂C₂):



Potom se nastalom karbidu dodaje voda čime nastaje plinoviti acetilen (C₂H₂):



Dobiveni acetilen se pročišćava od vode (pomoću klopke hladene na -80 °C) i amonijaka (pomoću klopke s fosfornom kiselinom) nakon čega se acetilenu određuje količina.

Za trimerizaciju je potrebno acetilen dodati na zagrijani vanadijevom katalizatoru

na kojem nastaje benzen.



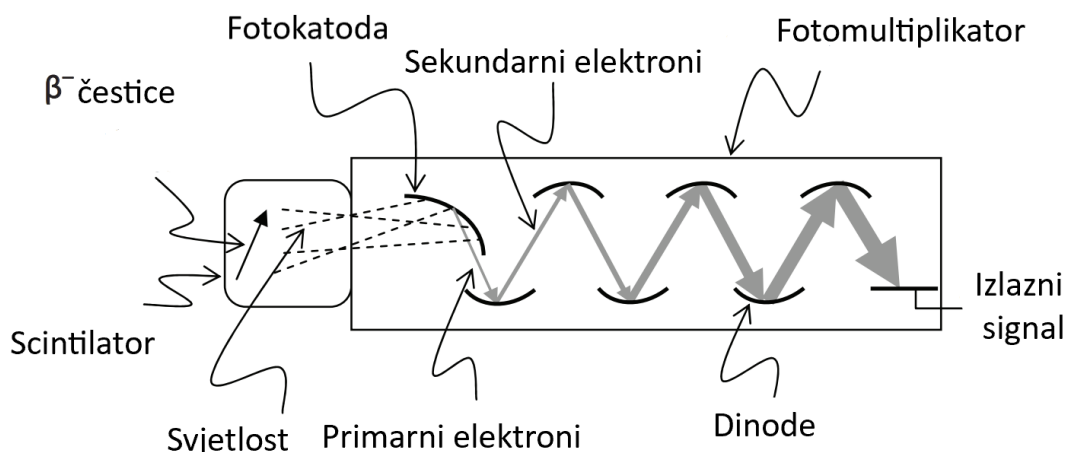
Nastali benzen se kriogeno prebacuje u epruvetu te se mjeri dobivena masa.



Slika 4.9: Aparatura za dobivanje benzena iz CO_2 .

4.3.1.2 Fizikalni princip rada LSC uređaja

Mjerenja aktivnosti u brojaču se provode u dvije mjerne geometrije: od 2 g i od 4 g. Prije mjerenja u uzorak benzena je potrebno dodati scintilacijsko sredstvo (otopina butil-fenil-bifenil-oksiazola ili PBD) koje pri beta raspadu ^{14}C proizvodi foton svjetlosti. Emitirana svjetlost se na fotokatodi transformira u elektrone. Broj primarnih elektrona je jako mali zbog čega ih je potrebno multiplicirati. Proces multiplikacije odvija se u fotomultiplikatorskoj cijevi: svaki se primarni elektron akcelerira do elektrode (dinode) visokog napona gdje uzrokuje emisiju sekundarnih elektrona. Proces se ponavlja nekoliko puta kako bi se proizveo električni puls dovoljnog intenziteta (slika 4.10). Finalni puls proporcionalan je faktoru multiplikacije, naponu i energiji upadne čestice. Raspon energija β^- čestica je poznat zbog čega je moguće podesiti detektor da registrira samo one pulseve koji su potekli od ^{14}C radioaktivnog raspada.



Slika 4.10: Shematski prikaz LSC detektora. Uređeno prema [6].

U jednoj seriji analizira se 20 prikupljenih uzoraka, jedan uzorak bez analita („slijepa proba”, *background*), standard (Oksalna kiselina II) i kontrolni uzorak (ANU-saharoza). Svaki pojedini uzorak obrađuje se po 30 minuta u više ciklusa nakon čega se u programu WinQ određuje ukupan broj odbroja. Iz broja odbroja za svaki uzorak određuje se aktivnost ^{14}C koja se definira kao aktivnost 1950. godine i normalizira na $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$. Dobiveni rezultati imaju malu relativnu pogrešku mjerenja ($\pm 0,7\text{‰}$), no ovakva metoda ima nekoliko bitnih ograničenja: masa mjerne matrice mora iznositi između 1 - 5 g, dugotrajna i složena priprema uzorka u mjernu matricu, a proces brojanja traje relativno dugo jer treba sakupiti dovoljan broj signala (ovisnih o radioaktivnom raspada) za adekvatnu statistiku.

4.3.2 Akceleratorски maseni spektrometar

Akceleratorски maseni spektrometar (AMS - *Accelerator mass spectrometer*) se koristi za detektiranje izotopa niskih zastupljenosti. Za razliku od LSC metode gdje se ^{14}C detektira kroz raspade, AMS direktno mjeri količinu radioaktivnih izotopa. Zbog toga je za analizu ovom metodom potrebna mala količina uzorka (1,5 mg čistog ugljika), a mjerenja se odvijaju puno brže (nekoliko sati umjesto nekoliko dana).

Svi uzorci u radu koji su mjereni AMS tehnikom izmjereni su u Centaru za primijenjeno istraživanje izotopa (*Center for Applied Isotope Research - CAIS, University of Georgia, USA*) [31], [32].

4.3.2.1 Priprema uzorka

Uzorak se preko oblika CO_2 prevodi u grafitu u vakuumskoj liniji (slika 4.11). Karbonatnom uzorku dodaje se klorovodična kiselina HCl te reakcijom nastaje CO_2 . Dobiveni CO_2 pročišćava se od vode pomoću ohlađene klopke i pohranjuje u tri spremnika:

1. spremnik služi za grafitizaciju - reakcijom cinka i CO_2 uz željezo kao katalizator dobiva se ugljik (deponiran na željezo). Produkt se zatim preša u metu kojoj se određuje količina ^{14}C izotopa pomoću AMS-a,
2. spremnik služi za analizu ^{13}C koja se vrši na masenom spektrometru (IRMS-u),
3. spremnik se sprema u arhivu.



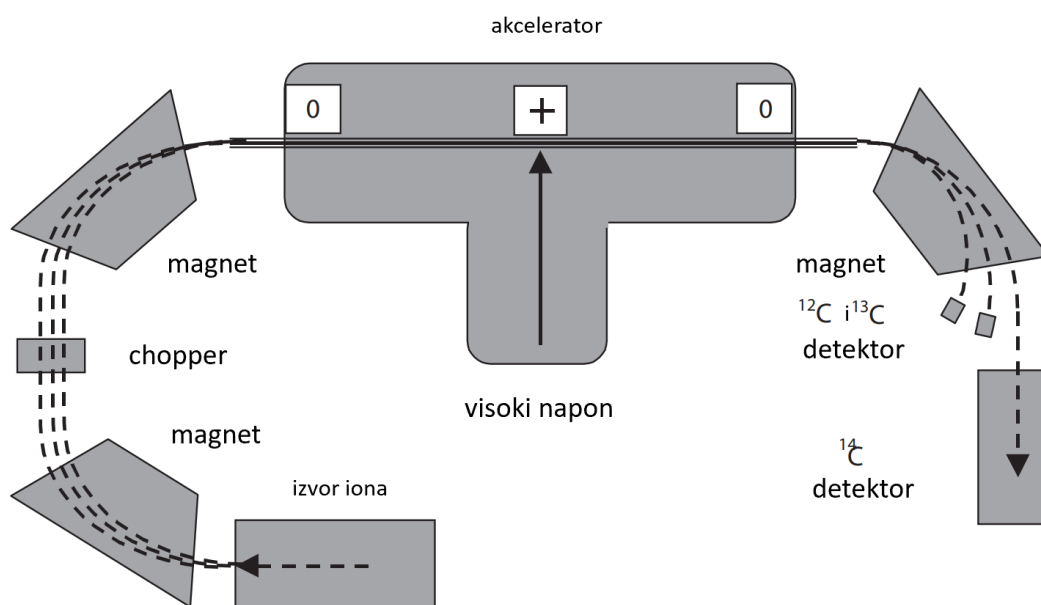
Slika 4.11: Aparatura za pripremu uzorka za AMS.

4.3.2.2 Fizikalni princip rada AMS uređaja

Uzorak grafitu u meti analiza se na AMS-u u nekoliko etapa (slika 4.12):

1. Bombardiranjem grafitu Cs atomima proizvode se negativni ioni ugljika. Uzorci grafitu onečišćeni su atomima dušika koji bi onemogućili detekciju ^{14}C zbog čega je potrebno negativno ionizirati atome uzorka jer su N^- ioni veoma nestabilni i gube svoj naboj prije ulaska u akcelerator.
2. Ioni se zbog različitih masa separiraju u magnetskom polju prije ulaska u akcelerator.

3. U nekim tipovima AMS-a se doprinos snopa ^{12}C reducira za faktor 100 pomoću brzotirajuće membrane (*chopper*).
4. Drugi magnet rekombinira tri snopa ugljikovih iona.
5. Negativni ioni ubrzavaju se u prvom dijelu akceleratorne cijevi u električnom polju napona 0.3 do 5 MV.
6. U središnjem dijelu akceleratora negativni ioni prolaze kroz argonski plin koji negativan naboj zamjenjuje pozitivnim radi lakše detekcije čestica.
7. U drugom dijelu akceleratora pozitivni ioni ugljika se dodatno ubrzavaju.
8. Zadnji magnet razdvaja snopove ^{12}C , ^{13}C i ^{14}C iona koji se naposljetku očitavaju u detektorima.



Slika 4.12: Shematski prikaz AMS-a. Uređeno prema [6].

Obrada uzoraka u AMS-u traje od 10 - 30 minuta po uzorku, a relativna nesigurnost dobivenih rezultata iznosi $\pm 0,4\%$. AMS je puno učinkovitiji od LSC metode zbog brzine mjerenja i manje potrebne mase uzorka, no mala količina ugljika ima veću podložnost kontaminaciji. U tablici 4.1 prikazana su navedena svojstva LSC i AMS metode.

Neki AMS uređaji (s manjom energijom ubrzanja) daju ^{14}C aktivnost izraženu omjerom ^{14}C i ^{12}C izotopa, te istovremeno mjere i $\delta^{13}\text{C}$ za normalizaciju. $\delta^{13}\text{C}$ izmjeren na ovakvim uređajima ipak nije reprezentativan za cijeli uzorak - nije usporediv s vrijednošću dobivenom na IRMS-u jer dolazi do frakcionacije unutar samog AMS-a. Drugi akceleratori (koji koriste do 10 puta veće energije ubrzanja) daju ^{14}C izražene omjerom ^{14}C i ^{13}C izotopa.

U ovom slučaju se ^{14}a normalizira na $\delta^{13}C$ dobivenom pomoću IRMS-a.

Tablica 4.1: Usporedba LSC i AMS tehnike.

	LSC	AMS
početna masa uzorka	10- 500 g	10- 100 mg
mjerna matrica	benzen	grafit
potrebna masa mjerne matrice	2- 4 g	1,5 mg
vrijeme mjerenja	nekoliko dana	nekoliko sati
relativna nesigurnost mjerenja	0,7 %	0,4 %
reprezentativnost uzorka	vrlo dobra	manja u odnosu na LSC i ovisna o homogenosti uzorka

5 Rezultati i diskusija

Rezultati mjerenja ^{14}C aktivnosti atmosferskog CO_2 u 2021. godini prikazani su u tablici A.1 iz priloga A. U tablici se nalaze konvencionalne ^{14}a vrijednosti referirane s obzirom na 1950. godinu. Uzorcima je pridjeljen identifikacijski broj Z te su označeni slovima A (AMS) ili L (LSC) ovisno o vrsti tehnike kojom su mjereni. Većina vrijednosti određena je putem LSC metode dok su uzorci čija masa nije dovoljna za LSC, određeni AMS metodom. Zbog toga je u veljači svaki uzorak mjeran s obje tehnike kako bi se usporedile dobivene vrijednosti i dokazala statistička jednakost rezultata. $\delta^{13}\text{C}$ izmjerene AMS-om dobivaju se iz karbonata. Pri uzorkovanju CO_2 s NaOH dolazi do frakcionacije pa $\delta^{13}\text{C}$ dobiven ovakvom metodom nije adekvatan za usporedbu.

5.1 Usporedba mjernih tehnika

Za usporedbu mjernih tehnika koristi se ζ vrijednost koja se definira putem formule:

$$\zeta = \frac{{}^{14}a_{AMS} - {}^{14}a_{LSC}}{\sqrt{\sigma_{AMS}^2 + \sigma_{LSC}^2}} \quad (41)$$

gdje su ${}^{14}a_{AMS}$ i ${}^{14}a_{LSC}$ relativne specifične aktivnosti istog uzorka mjerene AMS i LSC metodom s pripadnim nesigurnostima mjerenja σ_{AMS} i σ_{LSC} . ζ vrijednost raspodjeljuje se po Normaloj distribuciji sa srednjom vrijednošću 0 i varijancom 1 te predstavlja odstupanje između srednjih vrijednosti izmjerenih objema metodama. ζ vrijednost blizu 0 implicira jako dobro podudaranje mjernih tehnika. Kada je apsolutna vrijednost ζ manja od 2 smatra se da su vrijednosti usklađene, a od 2 do 3 da je podudaranje upitno. Vrijednosti iznad 3 impliciraju nekompatibilnost mjernih tehnika [33], [34].

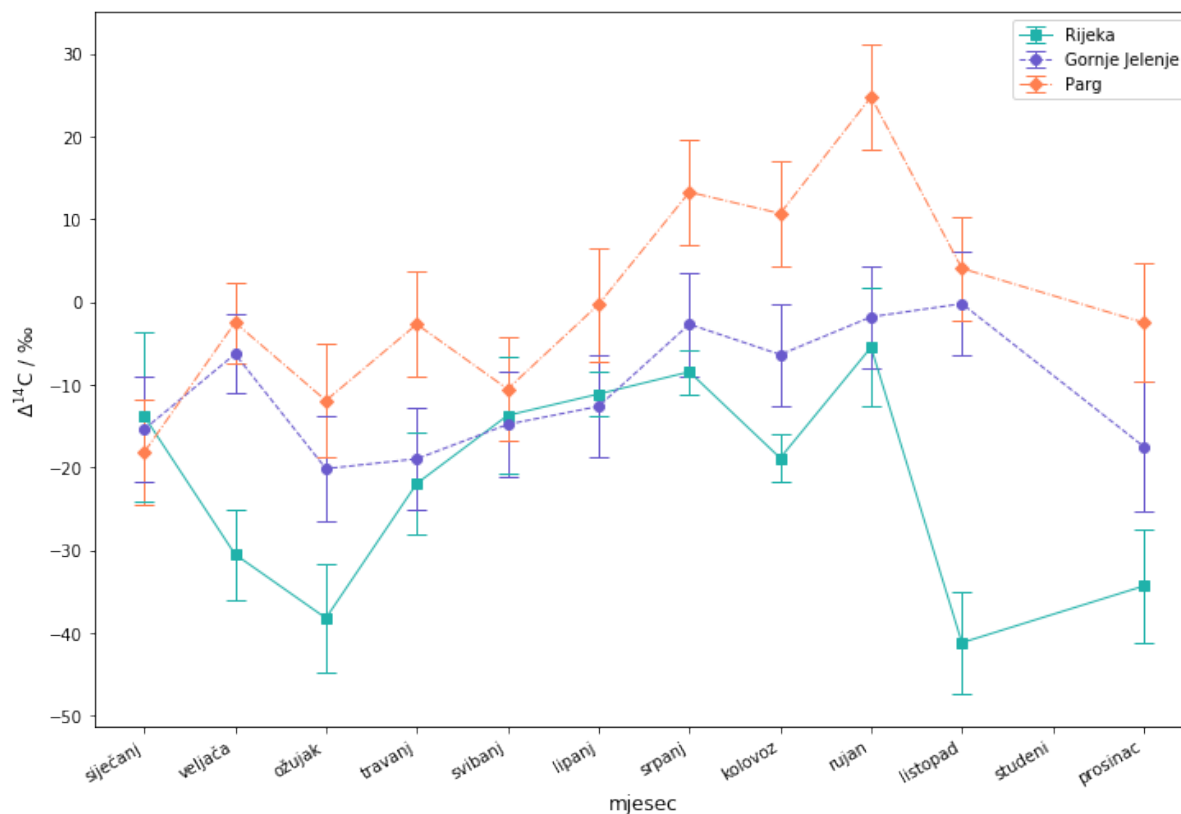
Usporedba AMS i LSC tehnike provodi se na uzorcima mjenim u veljači te se dobivaju vrijednosti prikazane u tablici 5.1. Iz tablice se vidi kako su sve ζ vrijednosti u intervalu od -1 do 1 što dokazuje usporedivost mjernih tehnika.

Tablica 5.1: Usporedba mjernih tehnika za vrijednosti iz veljače mjerene AMS i LSC metodom. U tablici se nalaze i dobivene ζ vrijednosti.

lokacija	LSC		AMS		ζ
	${}^{14}\text{a}/\text{pMC}$	σ/pMC	${}^{14}\text{a}/\text{pMC}$	σ/pMC	
Rijeka	97,48	0,82	98,09	0,27	-0.71
Gornje Jelenje	100,17	0,68	100,28	0,27	-0,15
Parg	100,92	0,71	100,3	0,27	0.82

5.2 $\Delta^{14}\text{C}$ atmosferskog CO_2

Nakon dokazane jednakosti mjernih tehnika, za veljaču se uzima prosjek dobivenih vrijednosti putem obje metode. ^{14}a iz tablice A.1 prevode se u $\Delta^{14}\text{C}$ korigirane na godinu uzorkovanja putem formula (22) i (24). Dobivene $\Delta^{14}\text{C}$ nalaze se u tablici (A.2) iz priloga A te su prikazane na slici (5.1).



Slika 5.1: Grafički prikaz $\Delta^{14}\text{C}$ mjesečnih vrijednosti za Rijeku, Gornje Jelenje i Parg u 2021. godini.

$\Delta^{14}\text{C}$ na svim lokacijama pokazuju sezonske varijacije. Od početka godine do ožujka uočavaju se niže vrijednosti koje se mogu povezati s upotrebom fosilnih goriva za grijanje. Posebno izražen pad se uočava za Rijeku u ožujku. Dolaskom toplijih dana prestaje sezona grijanja zbog čega dolazi do rastućeg trenda $\Delta^{14}\text{C}$. Dodatni utjecaj na povećanje $\Delta^{14}\text{C}$ ima proljetni prodor stratosferskog zraka u troposferu koji se očituje u sezonskoj varijaciji na Pargu U Gornjem Jelenju [2], [24]. Početkom rujna vrijednosti počinju opadati što se, kao i na početku godine, povezuje s fosilnim gorivima. Rijeka, kao najurbaniziraniji i najprometniji grad od istraživanih lokacija, ima najniže $\Delta^{14}\text{C}$ vrijednosti koje variraju između -41 ‰ (u listopadu) i -5 ‰ (u rujnu), a njihov prosjek za cijelu 2021. godinu iznosi -22 ± 6 ‰. Prosječna vrijednost za Gornje Jelenje iznosi -10 ± 6 ‰, a za Parg 0 ± 6 ‰. Na ostalim lokacijama rezultati poprimaju ekstremne vrijednosti u istim periodima kao i u Rijeci: minimalna vrijednost na Gornjem Jelenju pojavljuje se u ožujku (-20 ‰), a maksimalna u listopadu (0 ‰), dok na Pargu do minimuma dolazi u siječnju (-18 ‰), a

maksimuma u rujnu (25 ‰). Parg kao čista lokacija ima najviše vrijednosti te se može koristiti kao referentna lokacija za određivanje lokalnog Suessovog efekta. Prosječna razlika u $\Delta^{14}\text{C}$ između Rijeke i Parga iznosi 22 ‰ što jasno pokazuje utjecaj fosilnih goriva u Rijeci, dok je razlika između Gornjeg Jelenja očekivano manja te iznosi 12 ‰.

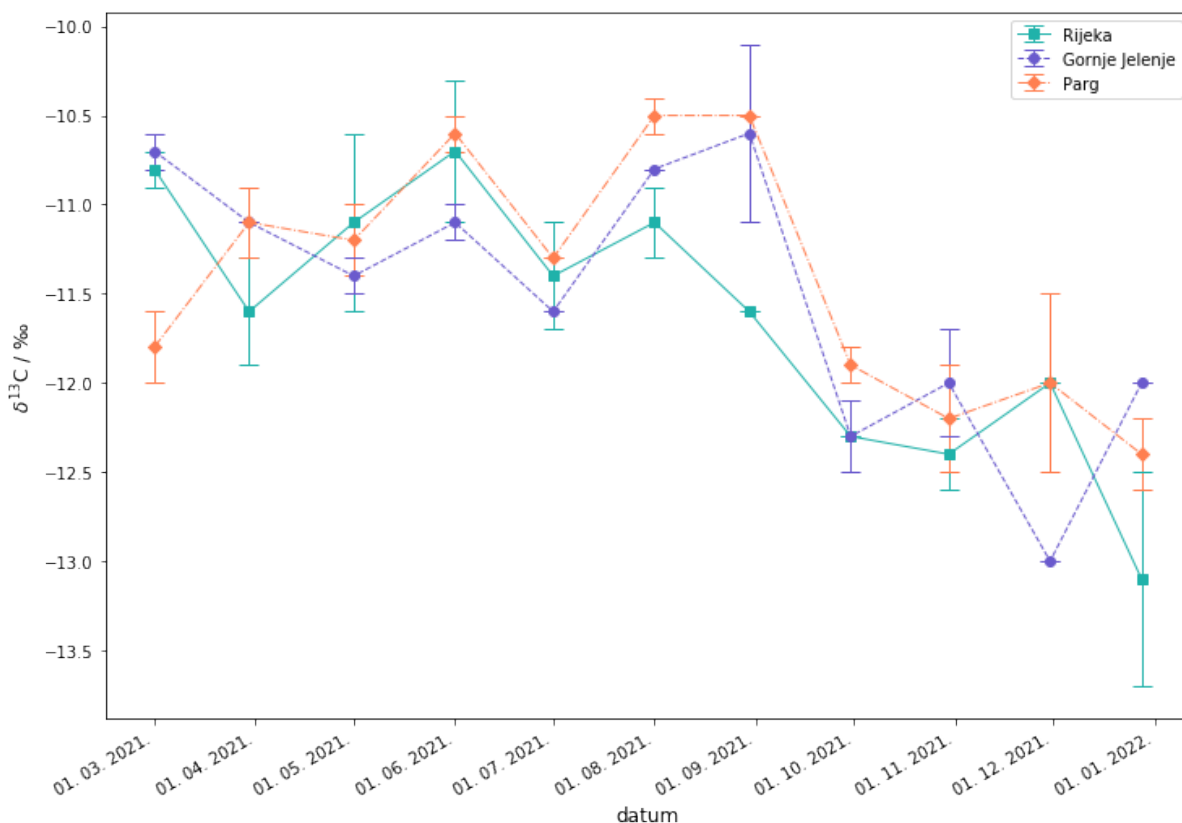
Ljetni ravnotežni trend od svibnja do rujna prekida pad $\Delta^{14}\text{C}$ vrijednosti u kolovozu, najviše izražen u Rijeci. To bi mogao biti indikator pojačanoga turističkoga prometa uslijed popuštanja COVID mjera u europskim državama početkom kolovoza 2021. kad je olakšan ulaz turista u Hrvatsku [35].

Postaja Jungfrauoch, Švicarska, nalazi se u Švicarskim Alpama daleko od antropogenih utjecaja te se koristi kao referentna postaja s čistim zrakom za Europu. $\Delta^{14}\text{C}$ Parga podudara se s vrijednosti izmjerenoj 2021. godine na Jungfrauochu koja iznosi 0 ‰ [2] te se time dodatno potvrđuje da je Parg lokacija bez utjecaja lokalnog zagađenja fosilnim gorivima. Velika razlika u vrijednostima može se uočiti usporedbom mjerenih lokacija s kineskim gradom Xi'anom. Xi'an je treći najnaseljeniji grad u zapadnoj Kini s 12 950 000 stanovnika i veoma razvijenom industrijom. Njegove $\Delta^{14}\text{C}$ vrijednosti u 2020. godini su mnogo niže od onih mjerenih u radu te iznose -112 ‰ [36]. Urbani grad Gliwice, Poljska (170 000 stanovnika) nalazi se na području koje je poznato po upotrebi fosilnih goriva (nafte i posebno ugljena) za proizvodnju energije te su njezine $\Delta^{14}\text{C}$ iznosile oko -50 ‰ kad je delta $\Delta^{14}\text{C}$ na Jungfrauochu bila 22 ‰, što je razlika od oko 70 ‰. Prema tome je Rijeka manje zagađena fosilnim ugljikom od Gliwica.

Iz ovih rezultata se jasno vidi kako je u Rijeci prisutno zagađenje fosilnog porijekla, no ono nije ni približnog razmjera kao zagađenje velikih, urbanih gradova poput Xi'ana ili Gliwica gdje se energija dobiva sagorijevanjem nafte i ugljena.

5.3 $\delta^{13}\text{C}$ atmosferskog CO_2

Rezultati mjerenja $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti atmosferskog CO_2 s pripadnim identifikacijskim brojevima (ID) nalaze se u tablici A.3 iz priloga A te su prikazani na slici 5.2. Parg se koristi kao čista lokacija s kojom se uspoređuju ostale lokacije.



Slika 5.2: Grafički prikaz $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti za Rijeku, Gornje Jelenje i Parg.

$\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti, slično kao i $\Delta^{14}\text{C}$, pokazuju sezonske varijacije na svim lokacijama. U periodu od travnja do rujna održavaju se relativno konstantne vrijednosti čiji prosjek iznosi $-11,3 \pm 0,3$ ‰ (Rijeka), $-11,1 \pm 0,1$ ‰ (Gornje Jelenje) i $-10,9 \pm 0,1$ ‰ (Parg). U tom razdoblju traje vegetativni rast; biljke asimiliraju velike količine CO_2 preferirajući lakše izotope ugljika zbog čega više ^{13}C ostaje u atmosferi. Osim vegetativnog perioda, s toplim danima prestaje upotreba grijanja te oba faktora rezultiraju višim $\delta^{13}\text{C}$ vrijednostima u zraku. Nakon rujna vrijednosti počinju opadati. Pad je moguće objasniti spaljivanjem biomase i drva za ogrjev koji se koriste tokom zime te velikim smanjenjem djelovanja biosfere. Prosječne $\delta^{13}\text{C}$ tada iznose $-12,1 \pm 0,2$ ‰ (Rijeka), $-12,0 \pm 0,1$ ‰ (Gornje Jelenje) i $-12,1 \pm 0,3$ ‰ (Parg).

Za usporedbu, $\delta^{13}\text{C}$ u Firenzi, Italija iste godine iznose $-11,7$ ‰ u ljetnom periodu te $-11,3$ ‰, zimi [37]. Vrijednosti dobivene u Firenzi mjerene su u doba COVID-19 *lock-downa* kada je zagađenje prometom svedeno na minimum.

$\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti Rijeke tijekom cijele godine se kreću od $-13,1$ ‰ (28.12.2021) do $-10,7$ ‰

(1.6.2021), a srednja vrijednost mjerenog perioda iznosi $-11,6 \pm 0,2 \text{ ‰}$. Na Gornjem Jelenju vrijednosti se kreću od $-13,0 \text{ ‰}$ (30.11.2021) do $-10,6 \text{ ‰}$ (30.8.2021) sa srednjom vrijednošću od $-11,5 \pm 0,1 \text{ ‰}$, a na Pargu kao čistoj lokaciji $\delta^{13}\text{C}$ varira od $-12,4 \text{ ‰}$ (28.12.2021) do $-10,5 \text{ ‰}$ (1.8.2021) sa srednjom vrijednošću od $-11,4 \pm 0,2 \text{ ‰}$. $\delta^{13}\text{C}$ se na svim lokacijama slično ponašaju te poprimaju ekstremalne vrijednosti u istim razdobljima.

Sve izmjerene vrijednosti, bilo na gradskoj lokaciji ili na čistim lokacijama, niže su od $\delta^{13}\text{C}$ lokacije bez zagađenja ($-8,6 \text{ ‰}$ u 2021. godini) za koju se uzima Mauna Loa, Hawaii [21]. Vrijednosti su također niže od čiste lokacije Hegy-tatsal, Mađarska u razdoblju od 2001. do 2002. godine s $\delta^{13}\text{C}$ koja iznosi $-8,8 \text{ ‰}$ (kad je na Mauna Loi bilo $-7,8 \text{ ‰}$) [38] i niže su od vrijednosti iz 2014. godine na čistoj stanici Schneefernerhaus, Njemačka, gdje je bilo $-8,5 \text{ ‰}$ [20] (kao i na Mauna Loi u istom razdoblju) što bi moglo implicirati utjecaj morskog atmosferskog CO_2 nižih $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti na sve lokacije u ovom radu. $\delta^{13}\text{C}$ mjerene 2012. i 2013. godine u urbanom gradu s mnogo industrije, Gliwici, Poljska, iznose $-13,2 \text{ ‰}$ [39] što je niže od Riječkih vrijednosti i pokazuje veći utjecaj zagađenja fosilnog porijekla. $\delta^{13}\text{C}$ u radu podudaraju se s vrijednostima iz 2011. godine u Toplici, Slovenija koje iznose $-11,9 \text{ ‰}$ [40]. Između Rijeke, Gornjeg Jelenja i Parga nema razlika, iako su $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti u Rijeci sustavno niže od ostalih lokacija zbog čega se samo iz $\delta^{13}\text{C}$ ne može uočiti lokalni Seussov efekt.

5.4 Lišće

Prikupljeno lišće listopadnih stabala daje ^{14}a vrijednosti prikazane u tablici A.4 iz priloga A. Rezultati se prevode u $\Delta^{14}\text{C}$ i uspoređuju s prosjekom vrijednosti atmosferskog zraka u razdoblju vegetativnog rasta lišća (od travnja do rujna) te im se određuju ζ vrijednosti. $\Delta^{14}\text{C}$ lišća relativno su slične onima iz atmosfere te se iz tablice 5.2 mogu isčitati ζ vrijednosti koje leže u intervalu od -1 do 1 . Biljke fotosintezom prikupljaju atmosferski CO_2 te ovakvi rezultati pokazuje kako je koncentracija ^{14}C biljaka jednaka koncentraciji ^{14}C atmosfere.

Tablica 5.2: $\Delta_l^{14}\text{C}$ vrijednosti lišća i prosjek vrijednosti atmosferskog zraka $\Delta_p^{14}\text{C}$ u periodu od travnja do rujna, njihova razlika i ζ vrijednost.

lokacija	$\Delta_l^{14}\text{C}/\text{‰}$	$\sigma/\text{‰}$	$\Delta_p^{14}\text{C}/\text{‰}$	$\sigma/\text{‰}$	$\Delta_l^{14}\text{C} - \Delta_p^{14}\text{C}/\text{‰}$	ζ
Rijeka	-25	7	-19	5	-6	0,8
Gornje Jelenje	-4	6	-13	6	9	-1,0
Parg	2	3	0	7	2	-0,4

6 Zaključak

U ovom radu provodila su se mjerenja $\Delta^{14}\text{C}$ i $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti atmosferskog CO_2 u razdoblju od siječnja do kraja prosinca 2021. godine te jednokratno uzorkovanje lišća listopadnih stabala. Za analizu su odabrane tri lokacije: Rijeka koja predstavlja urbanu lokaciju, Gornje Jelenje koje predstavlja ruralnu lokaciju i Parg koji je referentna lokacija bez utjecaja Suessovog efekta. $\Delta^{14}\text{C}$ i $\delta^{13}\text{C}$ pokazuju jasne sezonske varijacije s minimalnim vrijednostima u zimskim mjesecima povezanim s korištenjem fosilnih goriva i spaljivanjem biomase za grijanje te maksimalnim vrijednostima ljeti u razdoblju vegetativnog rasta.

Prosječna $\Delta^{14}\text{C}$ za Rijeku iznosi $-22 \pm 6 \text{ ‰}$, za Gornje Jelenje $-10 \pm 6 \text{ ‰}$, a za Parg $0 \pm 6 \text{ ‰}$. Očekivano, Rijeka ima najniže vrijednosti, a Parg najviše te njihova razlika iznosi 22 ‰ . $\delta^{13}\text{C}$ za Rijeku, Gornje Jelenje i Parg iznose $-11,6 \pm 0,2 \text{ ‰}$, $-11,5 \pm 0,1 \text{ ‰}$, $-11,4 \pm 0,2 \text{ ‰}$ respektivno. Između lokacija nema razlika u $\delta^{13}\text{C}$, no $\Delta^{14}\text{C}$ pokazuju jasnu razliku između Rijeke i čistih lokacija. Iz toga se može utvrditi kako u Rijeci dominira utjecaj fosilnih goriva najočigledniji u zimskom razdoblju, vjerojatno zbog povećane upotrebe fosilnih energenata za grijanje.

A Tablice s a^{14} , $\Delta^{14}\text{C}$ i $\delta^{13}\text{C}$ vrijednostima

Tablica A.2: $\Delta^{14}\text{C}$ u Rijeci, na Gornjem Jelenju i Pargu. Sve vrijednosti korigirane su na vrijeme uzorkovanja. Uzorcima je pridjeljen identifikacijski broj Z te su označeni slovima A (AMS) ili L (LSC) ovisno o vrsti tehnike kojom su mjereni. $\delta^{13}\text{C}$ vrijednost s nesigurnosti od 0,1 % se odnosi samo na tehniku AMS-a, a određuje se iz plinovitog CO_2 odvojenog prilikom pripreme grafita. Uzorci u studenom nisu analizirani.

mjesec	Rijeka						Gornje Jelenje						Parg					
	Z	mtd	$\Delta^{14}\text{C}/\text{‰}$	$\sigma/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	Z	mtd	$\Delta^{14}\text{C}/\text{‰}$	$\sigma/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	Z	mtd	$\Delta^{14}\text{C}/\text{‰}$	$\sigma/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$			
siječanj	7532	L	-13,8	10,2		7533	L	-15,4	6,4		7534	L	-18,2	6,4				
veljača	7593	A	-27,5	2,7	-25,1	7594	A	-5,7	2,7	-26,3	7595	A	-5,5	2,7	-26,3			
	7593	L	-33,5	8,2		7594	L	-6,9	6,8		7595	L	0,6	7,1				
ožujak	7596	L	-38,2	6,5		7597	L	-20,2	6,4		7598	L	-11,9	6,8				
travanj	7673	L	-21,9	6,2		7674	L	-19,0	6,2		7675	L	-2,7	6,4				
svibanj	7676	L	-13,7	7,1		7677	L	-14,8	6,3		7678	L	-10,5	6,3				
lipanj	7721	A	-11,1	2,7	-24,9	7722	L	-12,6	6,2		7723	L	-0,3	6,9				
srpanj	7724	A	-8,5	2,7	-25,4	7725	L	-2,7	6,3		7726	L	13,3	6,3				
kolovoz	7762	A	-18,9	2,9	-23,9	7763	L	-6,4	6,2		7764	L	10,7	6,3				
rujan	7873	L	-5,5	7,1		7874	L	-1,8	6,2		7875	L	24,8	6,4				
listopad	7876	L	-41,2	6,2		7877	L	-0,2	6,3		7878	L	4,0	6,2				
prosinac	8003	L	-34,3	6,9		8004	L	-17,5	7,8		8005	L	-2,5	7,1				

Tablica A.3: $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti mjerene u Rijeci, na Gornjem Jelenju i Pargu. Vrijednostima je pridjeljen identifikacijski broj uzorka (ID) na Institutu Jožef Štefan, Ljubljana. Uzorci su pripremljeni u triplicatu, a prikazana je njihova srednja vrijednost.

datum	Rijeka			Gornje Jelenje			Parg		
	ID	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\sigma/\text{‰}$	ID	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\sigma/\text{‰}$	ID	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\sigma/\text{‰}$
1.3.2021	I21-520	-10,8	0,1	I21-514	-10,7	0,1	I21-509	-11,8	0,2
30.3.2021	I21-521	-11,6	0,3	I21-515	-11,1	0,0	I21-510	-11,1	0,2
1.5.2021	I21-1003	-11,1	0,5	I21-1008	-11,4	0,1	I21-1013	-11,2	0,2
1.6.2021	I21-1004	-10,7	0,4	I21-1009	-11,1	0,1	I21-1014	-10,6	0,1
1.7.2021	I21-1005	-11,4	0,3	I21-1010	-11,6	0,0	I21-1015	-11,3	0,0
1.8.2021	I21-1006	-11,1	0,2	I21-1011	-10,8	0,0	I21-1016	-10,5	0,1
30.8.2021	I21-1007	-11,6	0,0	I21-1012	10,6	0,5	I21-1017	-10,5	0,0
30.9.2021	I22-192	-12,3	0,0	I22-188	-12,3	0,2	I22-184	-11,9	0,1
30.10.2021	I22-193	-12,4	0,2	I22-189	-12,0	0,3	I22-185	-12,2	0,3
30.11.2021	I22-194	-12,0	0,0	I22-190	-13,0	0,0	I22-186	-12,0	0,5
28.12.2021	I22-195	-13,1	0,6	I22-191	-12,0	0,0	I22-187	-12,4	0,2

Tablica A.4: ^{14}a vrijednosti (s obzirom na 1950. godinu) lišća prikupljenog 30.8.2021. u Rijeci, na Gornjem Jelenju i Pargu. Vrijednosti lišća $^{14}\text{a}_l$ uspoređuju se s prosjekom vrijednosti atmosferskog zraka $^{14}\text{a}_p$ u periodu od travnja do rujna.

lokacija	Z	metoda	$^{14}\text{a}_l/\text{pMC}$	σ/pMC	$\delta_l^{13}/\text{‰}$
Rijeka	7767	L	98,32	0,67	
Gornje Jelenje	7768	L	100,49	0,63	
Parg	7769	A	101,09	0,29	-28,4

Popis tablica

2.1	Izotopi ugljika: zastupljenost, svojstva, oznake i analitičke metode koje se koriste u radu.	3
4.1	Usporedba LSC i AMS tehnike.	30
5.1	Usporedba mjernih tehnika za vrijednosti iz veljače mjerene AMS i LSC metodom. U tablici se nalaze i dobivene ζ vrijednosti.	31
5.2	$\Delta_i^{14}\text{C}$ vrijednosti lišća i prosjek vrijednosti atmosferskog zraka $\Delta_p^{14}\text{C}$ u periodu od travnja do rujna, njihova razlika i ζ vrijednost.	35
A.1	Mjesečne vrijednosti ^{14}a mjerene u Rijeci, na Gornjem Jelenju i Pargu. U tablici se nalaze konvencionalne ^{14}a vrijednosti referirane s obzirom na 1950. godinu. Uzorcima je pridjeljen identifikacijski broj Z te su označeni slovima A (AMS) ili L (LSC) ovisno o vrsti tehnike kojom su mjereni. $\delta^{13}\text{C}$ vrijednost s nesigurnosti od 0,1 % se odnosi samo na tehniku AMS-a, a određuje se iz plinovitog CO_2 odvojenog prilikom pripreme grafitu. Uzorci u studenom nisu analizirani.	38
A.2	$\Delta^{14}\text{C}$ u Rijeci, na Gornjem Jelenju i Pargu. Sve vrijednosti korigirane su na vrijeme uzorkovanja. Uzorcima je pridjeljen identifikacijski broj Z te su označeni slovima A (AMS) ili L (LSC) ovisno o vrsti tehnike kojom su mjereni. $\delta^{13}\text{C}$ vrijednost s nesigurnosti od 0,1 % se odnosi samo na tehniku AMS-a, a određuje se iz plinovitog CO_2 odvojenog prilikom pripreme grafitu. Uzorci u studenom nisu analizirani.	39
A.3	$\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti mjerene u Rijeci, na Gornjem Jelenju i Pargu. Vrijednostima je pridjeljen identifikacijski broj uzorka (ID) na Institutu Jožef Štefan, Ljubljana. Uzorci su pripremljeni u triplikatu, a prikazana je njihova srednja vrijednost.	40
A.4	^{14}a vrijednosti (s obzirom na 1950. godinu) lišća prikupljenog 30.8.2021. u Rijeci, na Gornjem Jelenju i Pargu. Vrijednosti lišća $^{14}\text{a}_l$ uspoređuju se s prosjekom vrijednosti atmosferskog zraka $^{14}\text{a}_p$ u periodu od travnja do rujna.	40

Popis slika

2.1	Izotopi ugljika. Uređeno prema [7].	3
2.2	Shematski prikaz Morseovog potencijala koji opisuje interakciju atoma u dvoatomnoj molekuli. Jedan atom smješten je u ishodištu koordinatnog sustava, drugi se nalazi u potencijalnoj jami. Horizontalne linije označavaju energetske razine osnovnog stanja čestica na nižoj temperaturi T_0 i na višoj temperaturi T . Podebljane linije pripadaju težim, a tanke linije lakšim česticama te su im pridružene energije disocijacije E_D i E'_D	5

3.1	Prikaz promjena u koncentraciji CO ₂ u ledenoj jezgri izvađenoj na lokaciji Vostoc, Antarktika koje odgovaraju promjenama temperature unazad 400 000 godina. Uređeno prema [15].	13
3.2	Razvoj atmosferskih δ ¹³ C vrijednosti na Mauna Loi (crna krivulja) i Antarktici (crvena krivulja) od 1970. godine do danas. Preuzeto iz [21].	14
3.3	Razvoj atmosferskih Δ ¹⁴ C vrijednosti u obje hemisfere od početka testiranja nuklearnog oružja do danas. Preuzeto iz [2].	16
3.4	Ciklus ugljika s Δ ¹⁴ C i δ ¹³ C vrijednostima različitih spremnika ugljika.	17
4.1	Karta s lokacijama uzorkovanja. Uređeno prema [27].	18
4.2	Slika lokacije uzorkovanja u Rijeci.	19
4.3	Slika lokacije uzorkovanja na Gornjem Jelenju.	19
4.4	Slika lokacije uzorkovanja na Pargu.	20
4.5	Shematski prikaz masenog spektrometra. Uređeno prema [6].	22
4.6	Reprezentacija Lorentzove sile. Preuzeto iz [6].	22
4.7	Aparatura za razvijanje CO ₂ iz karbonata.	24
4.8	Aparatura za dobivanje CO ₂ iz organskih uzoraka.	25
4.9	Aparatura za dobivanje benzena iz CO ₂	26
4.10	Shematski prikaz LSC detektora. Uređeno prema [6].	27
4.11	Aparatura za pripremu uzorka za AMS.	28
4.12	Shematski prikaz AMS-a. Uređeno prema [6].	29
5.1	Grafički prikaz Δ ¹⁴ C mjesečnih vrijednosti za Rijeku, Gornje Jelenje i Pargu u 2021. godini.	32
5.2	Grafički prikaz δ ¹³ C vrijednosti za Rijeku, Gornje Jelenje i Pargu.	34

Literatura

- [1] I. K. Bronić, J. Barešić, A. Sironić, D. Borković. *Properties, Behavior and Potential Health Effects of ¹⁴C*. Nova Science Publishers, Zagreb, Croatia, 2020.
- [2] I. Levin, S. Hammer, B. Kromer, S. Preunkert, R. Weller, D. E. Worthy. Radiocarbon in global tropospheric carbon dioxide. *Radiocarbon*, sv. 64, br. 4, 781–791, 2021.
- [3] H. E. Sues. Radiocarbon Concentration in Modern Wood. *Reports and Letters*, sv. 122, br. 3166, 415–417, 1955.
- [4] T. W. Linick H. E. Sues. La Jolla measurement of radiocarbon in South German Oak tree ring chronologies. *Radiocarbon*, sv. 27, br. 1, 20–32, 1985.
- [5] Hrvatska enciklopedija. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Atom, 2021. URL : <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=4472>> (11.7.2022.).

- [6] W. G. Mook, J. Gat, W. Stichler K. Rozanski, M. Geyh, K. P. Seiler, Y. Yurtsever. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*. IAEA, Paris, 2022.
- [7] Radioactivity, 2013. URL : <<http://mrtremblaycambridge.weebly.com/p15-radioactivity.html>> (1.5.2022.).
- [8] M. Šturm, P. Vreča, I. K. Bronić. Carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ and ^{14}C activity) of plant samples in the vicinity of the slovene nuclear power plant. *Journal of Environmental Radioactivity*, sv. 110, 24–29, 2012.
- [9] K. E. Stenstrom, G. Skog, El. Georgiadou, J. Genberg, A. Jogansson. *Aguide to radiocarbon units and calculations*. Lund University, Department of Physics, Division of Nuclear Physics, Lund, 2011.
- [10] W. G. Mook J. van der Plicht. Reporting ^{14}C activities and concentrations. *Radiocarbon*, sv. 3, br. 41, 227–239, 1999.
- [11] J. van der Plicht A. Hogg. A note on reporting radiocarbon. *Quaternary Geochronology*, sv. 1, 237–240, 2006.
- [12] J. R. Arnold W.F. Libby:. Age determinations by radiocarbon content: checks with samples of known ages. *Science*, sv. 110, br. 2869, 678–680, 1949.
- [13] H. Riebeek. The Carbon Cycle. NASA Earth Observatory, 2021. URL : <<https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle>> (30.8.2022.).
- [14] D. Luthi, B. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J. M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, T.F. Stocker. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present. *Nature*, sv. 453, 379–382, 2008.
- [15] ...and Then There's Physics. vostok-temp-vs-co2, 2013. URL : <<https://andthentheresphysics.wordpress.com/vostok-temp-vs-co2/>> (20.9.2022.).
- [16] Global Monitoring Laboratory (GML) of the National Oceanic Atmospheric Administration. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, 2022. URL : <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/weekly.html>> (21.9.2022.).
- [17] J. Hoefs. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, 1997.
- [18] J. R. Arnold W.F. Libby. The carbon isotopic composition of atmospheric CO_2 in Paris. *Earth Planetary Science Letters*, sv. 215, 298–866, 2003.

- [19] H. D. Graven, R. F. Keeling, S. C. Piper, P. K. Patra, B. B. Stephens, S. C. Wofsy. Enhanced Seasonal Exchange of CO₂ by Northern Ecosystems since 1960. *Science*, sv. 341, br. 6159, 1085–1089, 2013.
- [20] H. Ghasemifard, Y. Yuan, M. Luepke, C. Schunk J. Chen, L. Ries, M. Leuchner, A. Menzel. Atmospheric CO₂ and δ¹³C Measurements from 2012 to 2014 at the Environmental Research Station Schneefernerhaus, Germany: Technical Corrections, Temporal Variations and Trajectory Clustering. *Aerosol Air Qual. Res*, sv. 19, 657–670, 2019.
- [21] Scripps Institution of Oceanography. Mauna Loa and South Pole Isotopic ¹³c Ratio, 2022. URL : <<https://scrippsco2.ucsd.edu/>> (2.9.2022.).
- [22] A. Longinelli, F. Giglio, L. Langone, L. Moggio, C. Ori, E. Selmo, M. Sgavetti. Atmospheric CO₂ concentrations and δ¹³C values between New Zealand and Antarctica, 1998 to 2010: some puzzling results. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, sv. 1, br. 64, 1–10, 2012.
- [23] H. Schlaepfer. Cosmic Rays. *Spatium*, , br. 11, 1–15, 2003.
- [24] L. McDonald, D. Chivall, D. Miles, C. B. Ramsey. Seasonal variations in the ¹⁴C content of tree rings: Influences on radiocarbon calibration and single-year curve construction. *Radiocarbon*, sv. 61, br. 1, 185–194, 2019.
- [25] I. Levin, B. Kromer, S. Hammer. Atmospheric ¹⁴CO₂ trend in Western European background air from 2000 to 2012. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, sv. 1, br. 65, 1–7, 2013.
- [26] J. C. Turnbull, J. B. Miller, S. J. Lehman, P. P. Tans, R. J. Sparks, J. R. Southon. Comparison of ¹⁴CO₂, co and sf₆ as tracers for determination of recently added fossil fuel CO₂ in the atmosphere and implications for biological CO₂ exchange. *Geophysical Research Letters*, sv. 33, br. 1, 1–13, 2006.
- [27] free maps d maps.com. Croatia, 2007-2022. URL : <<https://d-maps.com/index.php?lang=en>> (10.9.2022.).
- [28] W. Köppen G. Geiger. *Das geographische System der Klimate. In Handbuch der Klimatologie*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Germany, 1936.
- [29] M. Dietzel. Measurement of the stable carbon isotopes in calcite sinthers on concrete. *ZKG International*, sv. 9, 544–548, 2000.
- [30] J. Barešić. *Primjena tekućinskog scintilacijskog brojača u metodi datiranja radioaktivnim ugljikom ¹⁴C*. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet Kemijskog Inženjstva i Tehnologije, Zagreb, 2005.

- [31] A. Sironić, I. K. Bronić, N. Horvatinčić, J. Barešić, B. Obelić, I. Felja. Status report on the Zagreb Radiocarbon Laboratory – AMS and LSC results of viri intercomparison samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, sv. 341, 294, 185–188, 2013.
- [32] A. Cherkinsky, R. A. Culp, D. K. Dvoracek et al. Status of the AMS facility at the University of Georgia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, sv. 268, 867–870, 2010.
- [33] A. G. Bluman. *Elementary Statistics – A Step by Step Approach, 4th Edition*. McGraw Hill, Boston, 2001.
- [34] C. J. Brookes, I. G. Betteley, S.M. Loxton. *Fundamentals of Mathematics and Statistics*. Wiley, 1979.
- [35] Our world in data. Policy responses to the coronavirus pandemic, 2022. URL : <<https://ourworldindata.org/policy-responses-covid>> (21.9.2022.).
- [36] W. Peng. Datasets for Source attribution of atmospheric CO₂ using ¹⁴C and ¹³C as tracers in two Chinese megacities during winter submitted to JGR-Atmospheres, 2022. URL : <<https://data.mendeley.com/datasets/5scdjyzn74>> (21.9.2022.).
- [37] S. Venturi, A. Randazzo, B. Gioli F. Tassi, A. Bucciante, G. Gualtieri. Unveiling the changes in urban atmospheric CO₂ in the time of covid-19 pandemic: A case study of Florence Italy. *Science of the Total Environment*, , br. 795, 1–13, 2021.
- [38] D. Hemming, D. Yakir, P. Ambus, M. Aurela, C. Besson, K. Black et al. Pan-European $\delta^{13}\text{C}$ values of air and organic matter from forest ecosystems. *Global Change Biology*, sv. 7, br. 11, 1065–1093, 2005.
- [39] N. Pitrowska, A. Pazdur, S. Pawelczyk, A. Rakowski, B.Sensula, K. Tudyka. Human activity recorded in carbon isotopic composition of atmospheric CO₂ in Gliwice urban area and surroundings (Southern Poland) in the years 2011–2013. *Radiocarbon*, sv. 62, br. 1, 141–156, 2020.
- [40] T. Kanduč. Isotopic composition of carbon in atmospheric air; use of a diffusion model at the water/atmosphere interface in Velenje Basin. *Geologija*, sv. 58, br. 65, 35–46, 2015.