

25 lat systematycznych pomiarów składu izotopowego opadów na terenie Polski

Marek Duliński*, Tadeusz Florkowski*, Jerzy Grabczak*, Kazimierz Róžański*

W niniejszej pracy dokonano szczegółowej analizy 25-letniej serii pomiarowej stężenia trytu oraz składu izotopów trwałych tlenu i wodoru ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) w opadach miesięcznych zbieranych w Krakowie w okresie: styczeń 1975–grudzień 1999. Przedstawiono również serie pomiarowe dla wybranych parametrów meteorologicznych. Dane izotopowe są dyskutowane w kontekście dostępnych danych literaturowych dla innych stacji kontynentu europejskiego oraz aktualnego stanu wiedzy na temat procesów kontrolujących skład izotopowy opadów w skali regionalnej i globalnej.

Słowa kluczowe: opady, temperatura, stężenie trytu, deuter ^2H , tlen ^{18}O , parametr d ,

Marek Duliński, Tadeusz Florkowski, Jerzy Grabczak & Kazimierz Róžański — **Twenty-five years of systematic measurements of isotopic composition of precipitation in Poland.** Prz. Geol., 49: 250–256.

Summary. Detailed analysis of 25-yr record of tritium and stable isotope composition ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) of monthly precipitation collected in Krakow between January 1975 and December 1999 is presented together with time series of selected meteorological data available for the Krakow station. The isotope and meteorological data are discussed in the context of current knowledge of processes and mechanisms controlling the isotopic composition of precipitation on regional and global scales.

Key words: precipitation, temperature, tritium content, hydrogen-2, oxygen-18, deuterium excess

Podstawowym źródłem informacji o obserwowanej współcześnie zmienności czasowo-przestrzennej składu izotopowego opadów (stężenie trytu, stosunki izotopowe $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) w skali globalnej i regionalnej jest światowa sieć stacji Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (IAEA) oraz Światowej Organizacji Meteorologicznej (WMO), działająca od początku lat sześćdziesiątych. Początkowo, głównym celem sieci było śledzenie wysokich stężeń trytu w opadach, wywołanych próbnymi eksplozjami termojądrowymi w atmosferze. Obecnie, sieć ta dostarcza przede wszystkim podstawowych danych o składzie izotopów trwałych w opadach, niezbędnych dla intensywnie rozwijających się zastosowań metod znacznikowych opartych o izotopy środowiska (hydrogeologia, klimatologia, badania środowiskowe).

W ramach globalnej sieci IAEA/WMO opady miesięczne są zbierane w stu kilkudziesięciu stacjach rozmieszczonych na obu półkulach. Opady te są analizowane w wielu laboratoriach na zawartość trytu oraz ciężkich izotopów wodoru i tlenu (deuter ^2H oraz tlen ^{18}O). Izotopowe dane pomiarowe, wspólnie z podstawowymi danymi meteorologicznymi dla danej stacji (opad miesięczny, średnie miesięczne wartości temperatury i prężności pary wodnej) opracowywane są przez IAEA i publikowane w odpowiednich raportach (IAEA, 1969–1994; IAEA, 1992). Od kilku lat dane te dostępne są również w Internecie (www.iaea.org/programs/ri/gnip/gnipmain.html).

W Polsce, systematyczne pomiary składu izotopowego opadów podjęto w Krakowie w styczniu 1975 r., po uruchomieniu laboratorium pomiarów trytu i izotopów trwałych w ówczesnym Międzyresortowym Instytucie Fizyki i Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej (obecnie Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej AGH). W latach 1975–1992 opady były zbierane na terenie Krakowskiego Oddziału Państwowego Instytutu Meteorologii i

*Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Gospodarki Wodnej (Kraków–Wola Justowska). W 1993 r. zbieranie opadów miesięcznych dla pomiarów izotopowych przejęte zostało przez stację meteorologiczną usytuowaną na terenie międzynarodowego lotniska w Balicach, ok. 6 km w kierunku zachodnim od poprzedniego miejsca poboru. Od początku istnienia stacji krakowskiej analizy składu izotopowego opadów są prowadzone przez laboratorium Zakładu Fizyki Środowiska, Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej AGH. Metodyka pomiaru stężenia trytu oraz składu izotopów trwałych w opadach, stosowana przez laboratorium krakowskie, została przedstawiona w wielu pracach (Florkowski & Grabczak, 1973; Florkowski & Grabczak, 1975; Różański, 1975; Barański, 1976; Florkowski & Grabczak, 1977; Grabczak & Różański, 1982; Grabczak i in., 1983; Florkowski, 1986; Różański i in., 1987). Laboratorium to bierze udział w międzynarodowych testach porównawczych organizowanych regularnie przez IAEA, mających na celu kontrolę jakości analiz izotopowych. Wyniki pomiarów składu izotopowego opadów w Krakowie są dostarczane do IAEA i stanowią część globalnej bazy danych izotopowych.

Oprócz stacji krakowskiej, były prowadzone na terenie kraju obserwacje składu izotopowego opadów w kilku innych rejonach. Mają one jednakże zdecydowanie krótszy zasięg czasowy. W okresie od maja 1972 do kwietnia 1973 r. mierzono stężenie trytu w opadach zbieranych na terenie lotniska w Pyrzowicach k. Katowic. Dla Warszawy (stacja meteorologiczna na Okęciu) istnieją dane izotopowe dla okresu: czerwiec 1975–grudzień 1978 (stężenie trytu oraz skład izotopów trwałych). W okresie od stycznia 1984 do grudnia 1985 r. mierzono skład izotopowy opadów miesięcznych zbieranych na Hali Ornak w Tatrach Zachodnich. Dla okresu od stycznia 1985 do grudnia 1986 r. istnieją dane izotopowe (tryt, izotopy trwałe) dla sześciu stacji pokrywających obszar całego kraju: Zamość, Wrocław, Zielona Góra, Warszawa, Koszalin, Suwałki. Ponadto, w latach 1981–1984 prowadzono na terenie Krakowa systematyczny monitoring składu izotopowego atmosferycznej pary wodnej, w ramach programu współpracy międzynarodowej (Różański, 1986). Wszystkie wspomniane wyżej serie pomiarowe były analizowane przez laboratorium krakowskie. Ponieważ serie te nie wnoszą zasadniczo nowych informacji w stosunku do omawianej poniżej serii pomiarowej dla Krakowa, nie będą one tutaj szerzej dyskutowane. Dane te są dostępne w Zakładzie Fizyki Środowiska WFiTJ AGH.

W latach 1993–1995 wykonano mapy składu izotopowego ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) płytkich wód podziemnych infiltracji holocenijskiej na terenie Polski, z pominięciem obszarów górskich (d'Obyrn i in., 1997). Mapy te powstały w oparciu o ok. 1000 próbek pochodzących z opróbowań przeprowadzonych w latach 1973–1995. W warunkach klimatycznych Polski, rozkład przestrzenny $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w płytkich wodach podziemnych z dobrym przybliżeniem reprezentuje średni skład izotopowy opadów na danym obszarze.

Średnie roczne składu izotopowego opadów oraz parametrów meteorologicznych mierzonych w Krakowie–Wola Justowska w okresie 1975–1999 zamieszczone są w tab. 1. Tabela 2 podaje zależności korelacyjne dla danych izotopowych i meteorologicznych zbieranych na tej stacji.

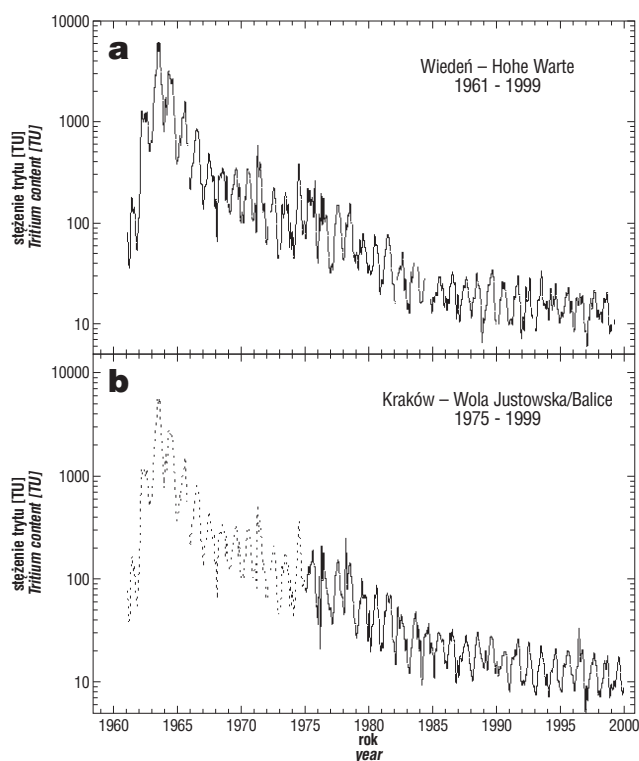
Stężenie trytu w opadach

Promieniotwórczy izotop wodoru, tryt (^3H) występuje w warunkach naturalnych w bardzo niskich stężeniach

wyrażanych w tzw. jednostkach trytowych (TU). Jedna jednostka trytowa odpowiada stosunkowi izotopowemu $^3\text{H}/^1\text{H}$ równemu 10^{-18} (1 TU = 1 atom ^3H przypadający na 10^{18} atomów ^1H , co odpowiada aktywności właściwej 0,118 Bq/kg H_2O). Dotychczas przyjmowana wartość czasu połowicznego zaniku trytu wynosiła $T_{1/2} = 12,43 \pm 0,05$ lat (Unterweger i in., 1980). Ostatnio została ona skorygowana na $12,32 \pm 0,02$ lat (Lucas & Unterweger, 2000). Ocenia się, iż naturalny poziom trytu w opadach, wynikający z produkcji tego izotopu w atmosferze w reakcjach neutronów promieniowania kosmicznego z jądrami azotu, wynosi między 5 a 15 TU (Różański i in., 1991).

W wyniku próbnych eksplozji termojądrowych w atmosferze, we wczesnych latach sześćdziesiątych stężenie to wzrosło w niektórych rejonach kuli ziemskiej nawet do kilku tysięcy TU. Charakterystyczne są fluktuacje sezonowe zawartości trytu w opadach, wynikające z sezonowego charakteru transportu trytu pochodzenia bombowego ze stratosfery do troposfery, występującego głównie w okresie wiosennym. Obecnie, generalnie obserwuje się stopniowy powrót stężeń trytu w opadach do poziomu bliskiego naturalnemu, z wyjątkiem obszarów gdzie występują częste skażenia trytem technogenicznym.

Na ryc. 1 porównano zmiany stężenia trytu w opadach miesięcznych rejestrowane w Krakowie z danymi ze stacji Wiedeń–Hohe Warte (Austria) obejmującymi również okres wczesnych lat sześćdziesiątych. Porównanie danych dla obu stacji ujawnia bardzo podobny charakter zmian długookresowych stężenia trytu. W okresie 1975–1985



Ryc. 1. Zmiany czasowe stężenia trytu w opadach miesięcznych zbieranych na terenie Wiednia (a), oraz Krakowa (b). Pomiary w Krakowie rozpoczęto w 1975 r. Linia przerywana przedstawia zrekonstruowane stężenie trytu w Krakowie dla okresu 1960–1974, w oparciu o dane dla Wiednia

Fig. 1. Temporal changes in the tritium content in monthly precipitation, as recorded at Vienna (a) and Krakow (b). Dashed line shows the reconstructed tritium level at the Kraków station for the time period 1960–1974, based on the data available for the Vienna station

Tab. 1. Średnie roczne składu izotopowego opadów oraz wybranych parametrów meteorologicznych dla stacji Kraków-Wola Justowska, za okres 1975–1999

Rok	Opad roczny [mm]	Stężenie trytu [TU]		$\delta^{18}\text{O}$ [‰] V-SMOW		$\delta^2\text{H}$ [‰] V-SMOW		Parametr „d” [‰] V-SMOW		Temp. [°C]	Prężność pary wodnej [hPa]
		śred. ważone	średnie	śred. ważone	średnie	śred. ważone	średnie	śred. ważone	średnie		
1975	627	125,1	107,9	-8,09	-9,39	-55,0	-65,0	9,7	10,1	8,6	10,1
1976	607	97,4	92,4	-9,32	-10,39	-66,5	-74,8	8,1	8,3	7,1	8,8
1977	678	88,8	83,9	-9,14	-9,20	-64,2	-64,7	8,9	8,9	8,1	9,5
1978	667	93,9	93,7	-9,30	-10,62	-66,8	-77,4	7,6	7,6	7,1	8,9
1979	648	59,3	55,7	-10,57	-10,58	-77,0	-77,2	7,6	7,4	7,5	9,3
1980	575	47,8	41,9	-10,45	-10,88	-74,8	-78,4	8,8	8,6	6,8	8,9
1981	671	49,1	46,3	-10,65	-11,44	-75,8	-82,2	9,4	9,3	8,0	9,5
1982	458	30,6	32,1	-9,13	-10,08	-64,0	-71,8	9,0	8,8	8,2	9,7
1983	463	29,1	27,8	-9,10	-9,10	-65,4	-65,2	7,4	7,7	9,1	9,4
1984	508	24,8	23,3	-9,45	-10,61	-68,1	-77,4	7,5	7,4	7,8	9,4
1985	790	24,4	22,4	-8,78	-9,48	-61,8	-66,9	8,5	9,0	7,0	9,4
1986	679	23,0	20,1	-8,23	-9,03	-58,8	-64,6	7,0	7,7	7,6	9,4
1987	675	20,8	19,4	-9,35	-9,96	-66,5	-72,0	8,2	7,6	7,1	9,0
1988	551	20,6	19,1	-8,51	-9,13	-60,3	-64,6	7,8	8,4	8,6	9,6
1989	638	22,3	19,3	-7,36	-7,86	-48,5	-53,2	10,4	9,7	9,3	10,4
1990	666	16,0	14,4	-8,69	-9,46	-59,7	-65,4	9,8	10,2	8,5	9,1
1991	604	18,3	17,0	-8,50	-9,25	-58,2	-64,7	9,8	9,3	7,9	9,7
1992	593	13,8	13,6	-10,51	-10,16	-75,2	-72,6	8,9	8,7	8,8	9,4
1993	471	14,7	13,6	-9,25	-10,00	-68,0	-73,5	6,0	6,6	8,1	9,1
1994	716	13,2	12,9	-8,70	-9,11	-63,6	-66,6	6,0	6,3	9,3	9,8
1995	660	15,7	14,4	-10,16	-10,87	-73,2	-78,6	8,1	8,4	8,2	9,5
1996	748	19,5	15,1	-9,75	-11,42	-68,6	-81,8	9,5	9,5	6,2	8,9
1997	824	14,8	12,4	-10,02	-10,49	-69,8	-74,0	10,4	9,9	7,8	9,3
1998	709	11,6	11,3	-9,09	-9,66	-64,0	-68,0	8,7	9,3	8,6	9,8
1999	706	12,2	11,1	-8,60	-9,68	-58,5	-67,8	10,3	9,6	9,0	10,0
śred. wieloletnie σ^*	637 ± 19			-9,23 $\pm 0,17$	-9,91 $\pm 0,17$	-65,3 $\pm 1,4$	-70,7 $\pm 1,4$	8,54 $\pm 0,25$	8,57 $\pm 0,21$	8,01 $\pm 0,16$	9,44 $\pm 0,08$

*odchylenie standardowe średniej

rejestrowano na obu stacjach stosunkowo szybki spadek stężenia trytu: od ok. 130 TU w 1975 do ok. 20 TU w 1985 r. Następujące pięciolecie (1986–1990) charakteryzowało się prawie stałym poziomem trytu. W ostatnich latach średnie roczne stężenia trytu w Krakowie i Wiedniu mieszczą się w zakresie od 15 do 10 TU.

Mimo znacznej zmienności w rozkładzie przestrzennym stężenia trytu w opadach w skali globalnej (Różański i in., 1991), charakterystyczna jest silna korelacja czasowych zmian stężeń trytu występująca praktycznie na całej kuli ziemskiej. Pozwala to z zadowalającym przybliżeniem wyliczać czasowe zmiany stężenia trytu w opadach dla obszarów dla których nie ma bezpośrednich danych pomiarowych (Doney i in., 1992), co ma duże znaczenie dla zastosowań trytu w badaniach hydrologicznych na tych obszarach. Linia przerywaną pokazano na ryc. 1 wartości stężenia trytu w Krakowie dla okresu 1960–1974, zrekonstruowane w oparciu o dane dla stacji Wiedeń–Hohe Warte.

W seriach pomiarowych trytu dla obu stacji występują sporadycznie anomalie w wartościach miesiecznych.

Obserwowano zarówno wartości stosunkowo wysokie (np. luty 1978, maj 1996 w Krakowie; marzec 1971, czerwiec 1974 w Wiedniu), jak i bardzo niskie (np. luty 1976 oraz listopad 1996 w Krakowie; październik 1988 i styczeń 1997 w Wiedniu). Wartości wysokie są związane najprawdopodobniej z emisjami technogenicznego trytu na terenie kontynentu europejskiego (Hebert, 1990). Wartości bardzo niskie (5–7 TU) wynikają ze szczególnych warunków cyrkulacji atmosferycznej występujących sporadycznie nad Europą, powodujących szybki transport niezmodyfikowanej oceanicznej pary wodnej w głąb kontynentu europejskiego.

Skład izotopów trwałych ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) w opadach

Procesy kontrolujące skład izotopów trwałych w opadach w skali regionalnej i globalnej są stosunkowo dobrze rozpoznane i opisane (Dansgaard, 1964; Yurtsever & Gat, 1981; Różański i in., 1993). Zawartość deuteru i tlenu ^{18}O

w opadach ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) zbieranych na danym obszarze jest funkcją wielu parametrów środowiskowych opisywaną zwykle poprzez empiryczne zależności noszące nazwę „efektów” (efekt temperatury, efekt szerokościowy, efekt kontynentalny, efekt wysokościowy, efekt ilości opadów). Modelowanie procesów fizycznych odpowiedzialnych za zróżnicowanie sezonowe składu izotopowego opadów w warunkach kontynentu europejskiego pokazuje, iż skład ten jest kształtowany w pierwszym rzędzie przez:

a) warunki panujące na obszarach zwrotnikowych północnego Atlantyku będącego podstawowym źródłem pary wodnej dla opadów formujących się nad Europą (temperatura powierzchni oceanu, wilgotność względna atmosfery, prędkość wiatru),

b) różnicę temperatur między obszarami źródłowymi dla pary wodnej a miejscem opadu w głębi kontynentu, regulującą średni stopień zubożenia w parę wodną mas powietrza na drodze od obszaru źródłowego do miejsca formowania się opadu (Róžański i in., 1982; Sonntag i in., 1983; Róžański, 1987).

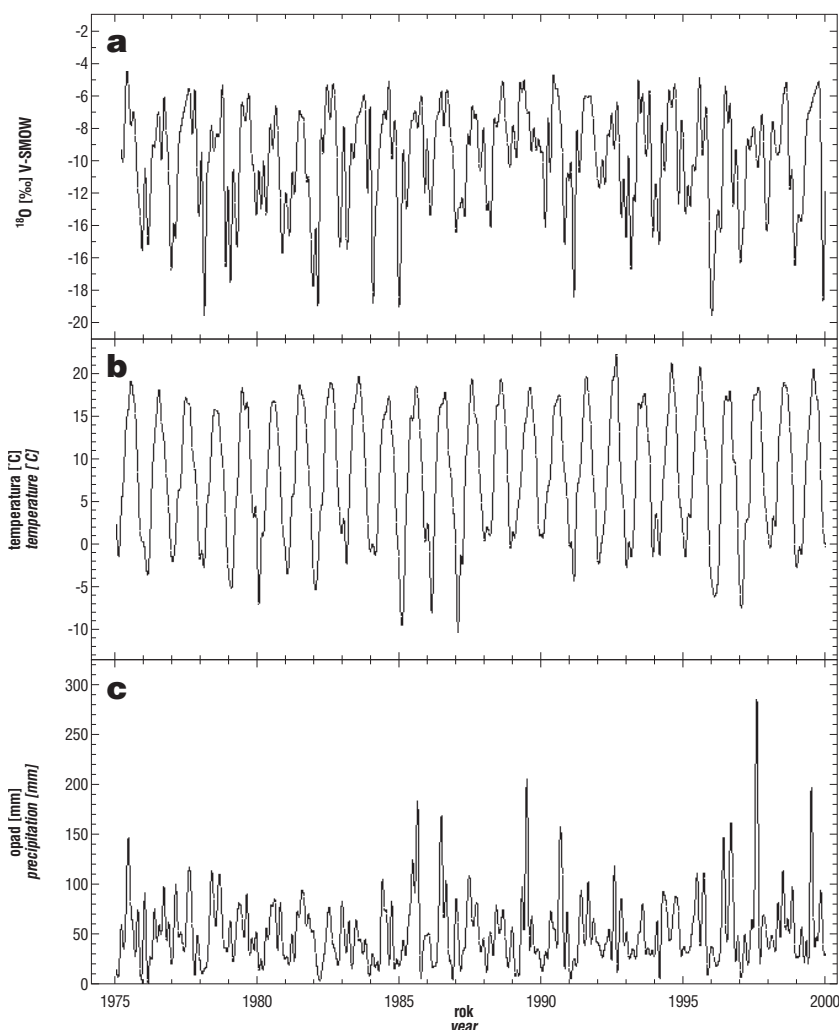
Skład izotopowy tlenu i wodoru w opadach na kontynencie europejskim wykazuje silne fluktuacje sezonowe, z maksimum wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ w opadach przypadającym na miesiące letnie oraz minimum występującym w okresie zimowym. Ma to związek ze wspomnianymi wyżej sezo-

nowymi wahaniami różnicy temperatur obszarów źródłowych dla pary wodnej i obszarów formowania się opadu nad kontynentem. Na ryc. 2 pokazano ciąg zmian sezonowych miesięcznych wartości $\delta^{18}\text{O}$ opadów w Krakowie w całym dyskutowanym okresie pomiarowym (1975–1999), oraz średnich miesięcznych temperatur powietrza i miesięcznych sum opadów dla tego okresu. Średnia amplituda zmian sezonowych wynosi w Krakowie ok. 6‰, dla $\delta^{18}\text{O}$ i ok. 50‰ dla $\delta^2\text{H}$, przy średniej amplitudzie sezonowych zmian temperatury powietrza wynoszącej ok. 20°C. Na ryc. 3 pokazano długoterminowe średnie miesięczne dla wartości $\delta^{18}\text{O}$, temperatury powietrza, sumy opadów oraz tzw. parametru d (patrz dyskusja poniżej) wyznaczonych na podstawie danych zebranych na stacji krakowskiej w okresie 1975–1999. Jak widać z ryc. 3 oraz tab. 2, średnie miesięczne wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ są silnie skorelowane z temperaturą ($r^2 = 0,58$). Korelacja między $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^2\text{H}$) a miesięcznymi sumami opadów jest znacznie słabsza ($r^2 = 0,10$).

W przypadku pojedynczej stacji pomiarowej, empiryczny związek między lokalną temperaturą powietrza (bądź ilością opadów) a składem izotopowym opadu może być rozważany jako zależność między sezonowymi zmianami tych parametrów (średnie miesięczne), bądź też między ich długoterminowymi fluktuacjami

w rozważanym miejscu. Ta ostatnia zależność odgrywa ważną rolę w zastosowaniach izotopów trwałych do rekonstrukcji zmian klimatu w przeszłości. Na ryc. 4a przedstawiono długoterminowe trendy zmian $\delta^{18}\text{O}$ i temperatury powietrza dla Krakowa za ostatnie 25 lat. Pokazane trendy zostały wyznaczone poprzez trzykrotne uśrednianie przebiegów miesięcznych $\delta^{18}\text{O}$ i temperatury metodą średniej kroczącej (okres uśredniania 12 miesięcy). Procedura ta miała na celu odfiltrowanie składowej sezonowej z analizowanych serii pomiarowych $\delta^{18}\text{O}$ i temperatury powietrza. Analogiczną analizę przeprowadzono dla serii pomiarowych $\delta^2\text{H}$ oraz miesięcznych opadów w Krakowie. Wyznaczone zależności korelacyjne są podane w tab. 2. Jak wynika z tab. 2, współczynniki temperaturowe zmian składu izotopowego wyznaczone w oparciu o trendy długoterminowe są prawie dwukrotnie wyższe od odpowiednich współczynników wyznaczonych w oparciu o średnie miesięczne. Brak jest natomiast istotnych korelacji pomiędzy składem izotopowym a wielkością opadu, zarówno dla średnich miesięcznych, jak i dla trendów długoterminowych.

Na ryc. 4b pokazano trendy długoterminowe zmian $\delta^{18}\text{O}$ i temperatury powietrza, wyznaczone dla stacji Wiedn-Hohe Warte. Należy zaznaczyć, iż charakter fluktuacji długoterminowych $\delta^{18}\text{O}$ pokazanych na ryc. 4a ma podobny przebieg dla większości stacji kontynentu europejskiego (Róžański i in., 1992; W. Stichler — inf. ustna). Świadczy to o



Ryc. 2. Zmiany czasowe $\delta^{18}\text{O}$ w opadach, temperatury powietrza i ilości opadów (średnie miesięczne), rejestrowane na stacji Kraków–Wola Justowska w okresie 1975–1999

Fig. 2. Time series of the monthly $\delta^{18}\text{O}$, surface air temperature and precipitation amount, recorded at the station Kraków–Wola Justowska between 1975 and 1999

Tab. 2. Zależności korelacyjne dla danych izotopowych i meteorologicznych zbieranych na stacji Kraków–Wola Justowska w okresie 1975–1999

Zależność korelacyjna	Równanie
1. Zależność pomiędzy obserwowanymi stężeniami trytu w Krakowie i Wiedniu	$\log(\text{TU})_{\text{Kraków}} = (0,967 \pm 0,021)\log(\text{TU})_{\text{Wiedeń}} + (0,026 \pm 0,030)$ N=279, $r^2=0,889$
2. $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^2\text{H}$) — temperatura powietrza ($^{\circ}\text{C}$) — średnie miesięczne	$\delta^{18}\text{O} = (0,327 \pm 0,017) t - (12,56 \pm 0,19)$ N=298, $r^2 = 0,576$ $\delta^2\text{H} = (2,57 \pm 0,13) t - (91,5 \pm 1,5)$ N=298, $r^2 = 0,577$
— trendy długoterminowe	$\delta^{18}\text{O} = (0,637 \pm 0,050) t - (15,02 \pm 0,40)$ N=265, $r^2 = 0,385$ $\delta^2\text{H} = (5,08 \pm 0,41) t - (111,6 \pm 3,3)$ N=265, $r^2 = 0,373$
3. $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^2\text{H}$) — ilość opadów (P) — średnie miesięczne	$\delta^{18}\text{O} = (0,0294 \pm 0,0051) P - (11,49 \pm 0,33)$ N=298, $r^2 = 0,102$ $\delta^2\text{H} = (0,237 \pm 0,040) P - (83,4 \pm 2,6)$ N=298, $r^2 = 0,108$
— trendy długoterminowe	$\delta^{18}\text{O} = (-0,010 \pm 0,008) P - (9,40 \pm 0,39)$ N=265, $r^2 = 0,007$ $\delta^2\text{H} = (-0,030 \pm 0,059) P - (69,4 \pm 3,2)$ N=265, $r^2 = 0,001$
4. $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ — średnie miesięczne	$\delta^2\text{H} = (7,807 \pm 0,045) \delta^{18}\text{O} + (6,66 \pm 0,47)$ N=298, $r^2 = 0,991$
— miesiące zimowe (I–III, X–XII)	$\delta^2\text{H} = (7,855 \pm 0,073) \delta^{18}\text{O} + (7,17 \pm 0,90)$ N=148, $r^2 = 0,988$
— miesiące letnie (IV–IX)	$\delta^2\text{H} = (7,616 \pm 0,093) \delta^{18}\text{O} + (5,21 \pm 0,76)$ N=150, $r^2 = 0,979$
— średnie roczne ważone opadami	$\delta^2\text{H} = (8,14 \pm 0,31) \delta^{18}\text{O} + (9,8 \pm 2,9)$ N=25, $r^2 = 0,968$
— średnie roczne arytmetyczne	$\delta^2\text{H} = (8,05 \pm 0,27) \delta^{18}\text{O} + (9,1 \pm 2,7)$ N=25, $r^2 = 0,975$

regionalnym charakterze procesów kształtujących długoterminowe zmiany składu izotopowego opadów i ich silnym związku z fluktuacjami klimatu.

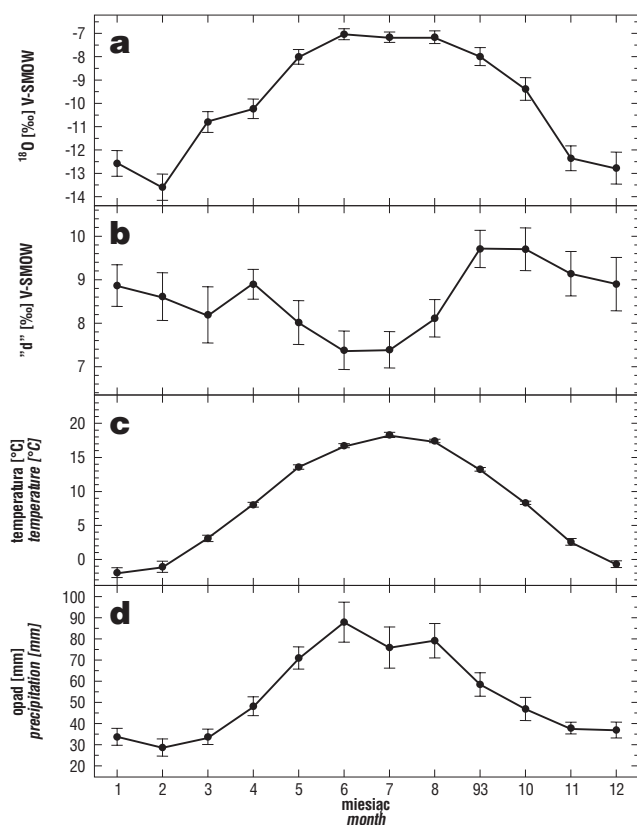
Głębsza analiza prezentowanych danych pomiarowych ukazuje nieco odmienny charakter długoterminowych zmian składu izotopowego opadów w okresie letnim i zimowym. Na ryc. 5a pokazano fluktuacje długoterminowe średnich wartości $\delta^{18}\text{O}$ ważonych ilością opadu, wyznaczonych odpowiednio dla trzech miesięcy letnich (czerwiec, lipiec, sierpień) i trzech miesięcy zimowych (grudzień, styczeń, luty), w całym rozważanym okresie obserwacji (1975–1999). Na ryc. 5b pokazano fluktuacje średniej temperatury powietrza, odpowiednio dla okresu letniego i zimowego. Jak widać z ryc. 5, przedział zmienności $\delta^{18}\text{O}$ w okresie letnim wynosi ok. $3,5\text{‰}$, podczas gdy dla okresu zimowego przedział ten wzrasta aż do ok. 8‰ . Odpowiednie zakresy zmienności dla uśrednionej temperatury powietrza wynoszą odpowiednio $4,8^{\circ}\text{C}$ i $7,8^{\circ}\text{C}$. Wyniki modelowania składu izotopowego opadów nad kontynentem europejskim wskazują, że tak znacząca różnica w amplitudzie wahań długoterminowych $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^2\text{H}$) w okresie letnim i zimowym jest efektem nakładania się dwóch czynników:

a) średnio mniejszego stopnia

zubożenia w parę wodną mas powietrza nad kontynentem europejskim w okresie letnim, a co za tym idzie mniejszej „czułości” składu izotopowego opadu na zmiany temperatury,

b) występowania znacznego strumienia pary wodnej związanego z procesem ewapotranspiracji, zwracającego do atmosfery w miesiącach letnich duże ilości pary wodnej o względnie stałym składzie izotopowym, zbliżonym do średniego składu izotopowego opadów nad danym obszarem (Różański i in., 1982; Jacob & Sonntag, 1991).

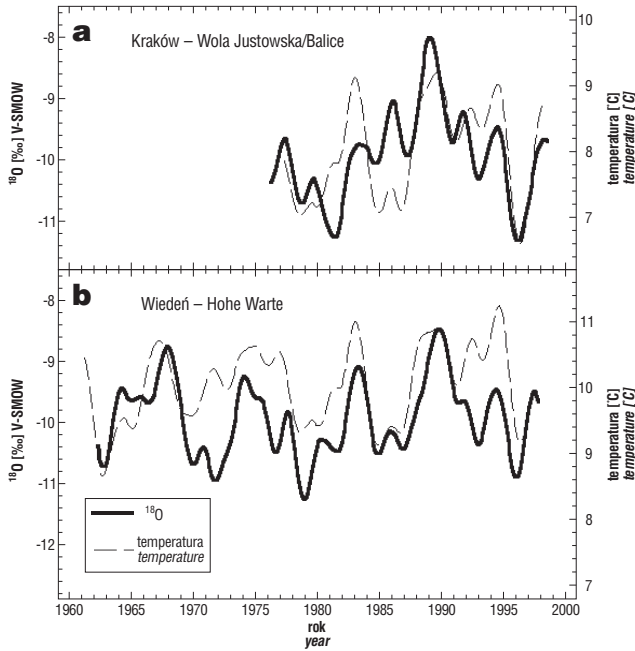
Jak widać z tab. 1, średnie długoterminowe składu izotopowego opadów w Krakowie za cały okres obserwacji (1975–1999) wynoszą dla $\delta^{18}\text{O}$ $-9,91 \pm 0,17\text{‰}$ i $-9,23 \pm 0,17\text{‰}$ oraz $-70,7 \pm 1,4\text{‰}$ i $-65,3 \pm 1,4\text{‰}$ dla $\delta^2\text{H}$, odpowiednio dla średniej arytmetycznej i średniej ważonej ilością opadów. Płytkie wody podziemne infiltracji holocenijskiej z okolic Krakowa wykazują następujący skład izotopowy: $\delta^{18}\text{O} =$



Ryc. 3. Długoterminowe średnie miesięczne $\delta^{18}\text{O}$ w opadach (a), parametru „d” w opadach (b), temperatury powietrza (c) oraz ilości opadów (d), rejestrowane na stacji Kraków–Wola Justowska w okresie 1975–1999

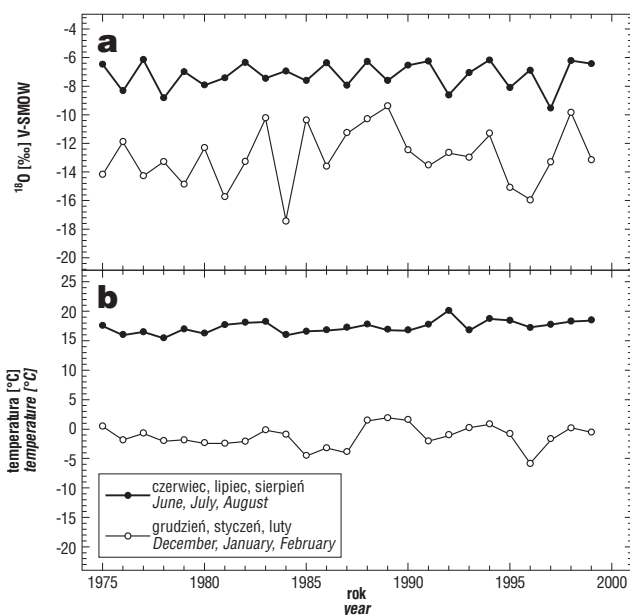
Fig. 3. Long-term monthly mean values of the $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation (a), deuterium excess (b), surface air temperature (c) and precipitation amount (d), recorded at the station Kraków–Wola Justowska between 1975 and 1999

-10,16‰, $\delta^2\text{H} = -70,0\text{‰}$ (d'Obyrn i in., 1997). Zakładając stały współczynnik infiltracji oddzielnie dla miesięcy letnich (kwiecień–wrzesień) i zimowych (październik–marzec), w oparciu o zależności podane przez Grabczaka i in. (1984) oraz cytowane wyżej średnie składki izotopowe opadów i płytkich wód podziemnych, można wyznaczyć udział infiltracji letniej w całkowitej rocznej infiltracji dla rejonu Krakowa. Wynosi on dla analizowanego okresu ok. 40%.



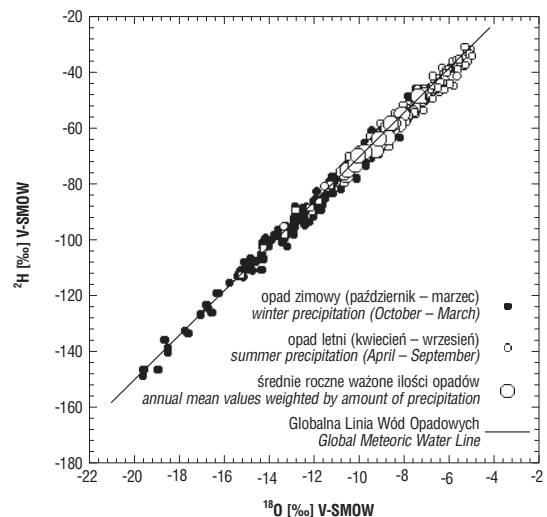
Ryc. 4. Długookresowe trendy $\delta^{18}\text{O}$ w opadach oraz temperatury powietrza, rejestrowane na stacji Kraków–Wola Justowska w okresie 1975–1999 (a), oraz na stacji Wiedeń–Hohe Warte w okresie 1960–1999 (b)

Fig. 4. Long-term trends of the $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation and surface air temperature, recorded at the station Kraków–Wola Justowska between 1975 and 1999 (a) and at the station Vienna–Hohe Warte between 1960 and 1999 (b)



Skład izotopowy wodoru i tlenu w opadach jest silnie skorelowany. W skali globalnej, opady i inne wody pochodzenia meteorycznego układają się na wykresie $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ wzdłuż linii prostej o równaniu $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$, noszącej nazwę Globalnej Linii Wód Meteorycznych — GLWM (Craig, 1961). Lokalnie mogą jednak występować znaczne odstępstwa od tej zależności (Gat & Carmi, 1987; Różański i in., 1993). Na ryc. 6 pokazano wszystkie zmierzone wartości składu izotopowego opadów miesięcznych dla Krakowa. Jak widać grupują się one wokół Globalnej Linii Wód Meteorycznych, z niewielkim przesunięciem na prawo opadów letnich (patrz dyskusja poniżej). Duże punkty na ryc. 6 oznaczają średnie roczne, ważone ilością opadu. Równania linii najlepszego dopasowania dla wartości miesięcznych i średnich rocznych podane zostały w tab. 2.

Położenie punktów pomiarowych względem Globalnej Linii Wód Meteorycznych można scharakteryzować przez podanie tzw. parametru „d”. Parametr ten dla danej próbki opadu jest zdefiniowany jako $d = \delta^2\text{H} - 8\delta^{18}\text{O}$. Na ryc. 3b pokazano sezonowe zmiany wartości parametru d, wyznaczone dla opadów w Krakowie na podstawie długoterminowych średnich wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ w poszczególnych miesiącach. Najniższe wartości parametru d (ok. 7,4 ‰) obserwowane są w czerwcu i lipcu, natomiast maxi-



Ryc. 6. Zależność $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ dla opadów zbieranych na stacji Kraków–Wola Justowska w okresie 1975–1999

Fig. 6. The $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ relationship for precipitation collected at the station Kraków–Wola Justowska between 1975 and 1999

←

Ryc. 5. Długoterminowe zmiany $\delta^{18}\text{O}$ w opadach oraz temperatury powietrza dla warunków letnich i zimowych, rejestrowane na stacji Kraków–Wola Justowska w okresie 1975–1999. Przedstawione są średnie wartości $\delta^{18}\text{O}$ ważone ilością opadów (a), oraz średnia temperatura powietrza (b), odpowiednio dla trzech letnich miesięcy (czerwiec, lipiec, sierpień) oraz trzech zimowych miesięcy (grudzień, styczeń, luty)

Fig. 5. Long-term changes of the $\delta^{18}\text{O}$ and surface air temperature during summer and winter periods, as recorded at the station Kraków–Wola Justowska between 1975 and 1999. Presented are weighted mean values of the $\delta^{18}\text{O}$ (weighing by the amount of precipitation) (a) and average surface air temperature (b) for three summer months (June, July, August) and three winter months (December, January, February)

mum (ok. 9,8‰) występuje we wrześniu i październiku. W pozostałych miesiącach parametr d przyjmuje wartości pośrednie. Sezonowe fluktuacje parametru d są wynikiem sezonowych zmian parametrów charakteryzujących główne źródła pary wodnej dla kontynentu europejskiego, przede wszystkim temperatury powierzchni Oceanu Atlantyckiego w obszarze zwrotnikowym, która osiąga maksimum właśnie we wrześniu i październiku, oraz zmieniającego się sezonowo stopnia odparowania kropli deszczu na drodze od podstawy chmur do powierzchni Ziemi (Różański, 1987).

Podsumowanie

Systematyczne pomiary składu izotopowego opadów prowadzone od przeszło 25 lat w Krakowie reprezentują obecnie jeden z dłuższych ciągów czasowych tego typu danych na terenie kontynentu europejskiego. Wykorzystywane są one, wspólnie z danymi izotopowymi dostępnymi dla innych stacji europejskich, w badaniach dynamiki zmian klimatycznych w ostatnich dziesięcioleciach z wykorzystaniem globalnych modeli cyrkulacji atmosfery (Hoffman i in., 1998; Cole i in., 1999). Dane ze stacji krakowskiej stanowią również cenny materiał referencyjny dla licznych zastosowań metod izotopowych w kraju (Duliński i in., 1995; Różański & Zuber, 2000). Komplet danych izotopowych i meteorologicznych dla stacji krakowskiej jest dostępny na stronie internetowej Zakładu Fizyki Środowiska WFiTJ AGH (www.agh.ftj.edu.pl/zfs/).

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej WFiTJ AGH

Literatura

- BARAŃSKI L. 1976 — Spektrometria masowa trwałych izotopów tlenu, węgla i wodoru dla potrzeb hydrogeologii i geochemii. Raport IFiTJ AGH, 104/I. Kraków.
- COLE J., RIND D., JOUZEL J., WEBB R.S. & HEALY R. 1999 — Climatic controls on interannual variability of precipitation $\delta^{18}\text{O}$: The simulated influence of temperature, precipitation amount and vapour source region. *J. Geophys. Res.*, 104: 1387–1399.
- CRAIG H. 1961 — Isotopic variation in meteoric waters. *Science*, 133: 1702–1703.
- DANSGAARD W. 1964 — Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16: 436–468.
- D'OBYRN K., GRABCZAK J. & ZUBER A. 1997 — Mapy składów izotopowych infiltracji holocenijskiej na obszarze Polski. [In:] *Współcz. Probl. Hydrogeol.*, J. Górski i E. Liszkowska (red.), 8: 331–333.
- DONEY S.C., GLOVER D.M. & JENKINS W.J. 1992 — A model function of the global bomb tritium distribution in precipitation. *J. Geophys. Res.*, 97(C4): 5481–5492.
- DULIŃSKI M., FLORKOWSKI T., GRABCZAK J. & ZUBER A. 1995 — Zastosowanie metod izotopów naturalnych (tryt, radiowęgiel, izotopy trwałe) w problematyce wód podziemnych i powierzchniowych w Polsce. Kraj. Symp. pt. Technika jądrowa w przemyśle, medycynie, rolnictwie i ochronie środowiska. Warszawa 24–27 kwietnia 1995. Wyd. Pol. Tow. Nukleon., Warszawa: 219–225.
- FLORKOWSKI T. 1986 — Sample preparation for hydrogen isotope analysis by mass spectrometry. *Freiberger Forschungshefte*, C417: 160–163.
- FLORKOWSKI T. & GRABCZAK J. 1973 — Scyntylnacyjne pomiary naturalnego trytu w próbkach wody. Raport ITJ AGH, 36/I. Kraków.
- FLORKOWSKI T. & GRABCZAK J. 1975 — System for enrichment and liquid scintillation counting of low level tritium in water. *Nukleonika*, 20: 275–280.
- FLORKOWSKI T. & GRABCZAK J. 1977 — Some experimental and methodological aspects of tritium enrichment and liquid scintillation counting of water samples. [In:] *Low Radioactivity Measurements and Applications*, (red.) P. Povinec & S. Usacev. Slov. Ped. Naklad., Bratislava: 147–152.
- GAT J.R. & CARM I. 1987 — Effect of climate changes on the precipitation patterns and isotopic composition of water in a climate transition zone: Case of the Eastern Mediterranean Sea area. [In:] *The Influence of Climatic Variability on the Hydrologic Regime and Water resources*. IAHS Publ., 168: 513–523.
- GRABCZAK J. & RÓŻAŃSKI K. 1982 — Some remarks on temperature effects in low-level liquid scintillation counting of tritium and ^{14}C . [In:] *Low Radioactivities '80*. Physics and Applications, 8. P. Povinec (red.). Veda Publ. House, Bratislava: 311–319.
- GRABCZAK J., KUC T., RÓŻAŃSKI K. & FIEDOROWICZ J. 1983 — Routine tritium determination in water samples by gas proportional counting. *Freiberger Forschungshefte*, C388: 169–178.
- GRABCZAK J., MAŁOSZEWSKI P., RÓŻAŃSKI K. & ZUBER A. 1984 — Estimation of the tritium input function with the aid of stable isotopes. *Catena*, 11: 105–114.
- HEBERT D. 1990 — Technogenic tritium in central European precipitation. *Isotopenpraxis*, 26: 592–595.
- HOFFMAN G., WERNER M. & HEIMANN M. 1998 — The water isotope module of the ECHAM Atmospheric General Circulation Model — A study on time scales from days to several years. *J. Geophys. Res.*, 103: 16871–16896.
- IAEA, 1969, 1970, 1971, 1973, 1975, 1979, 1983, 1986, 1990, 1994 — World survey of isotope concentrations in precipitation. Technical Report Ser. Vol. 69, 117, 129, 147, 165, 192, 226, 264, 311, 371. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.
- IAEA 1992 — Statistical treatment of data on environmental isotopes in precipitation. Technical Report Ser., 331. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- JACOB H. & SONNTAG CH. 1991 — An 8-year record of the seasonal variation of ^2H and ^{18}O in atmospheric water vapour and precipitation in Heidelberg, Germany. *Tellus*, 43B: 291–300.
- LUCAS L.L. & UNTERWEGER M.P. 2000 — Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium. *Jour. Resear. Nat. Inst. Stand. Technol.*, 105.
- RÓŻAŃSKI K. 1975 — Diffusion effects and phosphorescence of samples in liquid scintillation counting. *Nukleonika*, 20: 1067–1077.
- RÓŻAŃSKI K. 1986 — D, ^{18}O and ^3H in atmospheric water vapour and precipitation collected at Cracow station during the time period: June 1981–December 1984. Raport IFiTJ 202/I, Kraków.
- RÓŻAŃSKI K. 1987 — Izotopy trwałe tlenu i wodoru w atmosferycznej części cyklu hydrologicznego. *Zesz. Nauk. Akad. Gór.-Hut.*, 1098, *Fizyka*, 10: 1–100.
- RÓŻAŃSKI K., SONNTAG CH. & MÜNNICH K.O. 1982 — Factors controlling stable isotope composition of modern European precipitation. *Tellus*, 34: 142–150.
- RÓŻAŃSKI K., DULIŃSKI M. & RZEPKA J. 1987 — D and ^{18}O analysis of milligram water samples. *Appl. Radiat. Isot.*, 38: 713–716.
- RÓŻAŃSKI K., GONFIANTINI R. & ARAGUS-ARAGUAS L. 1991 — Tritium in the global atmosphere: distribution patterns and recent trends. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.*, 17: 532–536.
- RÓŻAŃSKI K., ARAGUAS-ARAGUAS L. & GONFIANTINI R. 1992 — Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science*, 258: 981–985.
- RÓŻAŃSKI K., ARAGUAS-ARAGUAS L. & GONFIANTINI R. 1993 — Isotopic patterns in modern global precipitation. [In:] *Climate Change in Continental Isotopic Records*. Geophysical Monograph, 78, American Geophysical Union, Washington DC: 1–37.
- RÓŻAŃSKI K. & ZUBER A. 2000 — Wody infiltracji glacialnej w Europie — mit czy rzeczywistość. *Prz. Geol.*, 48: 796–803.
- SONNTAG CH., RÓŻAŃSKI K., MÜNNICH K.O. & JAKOB H. 1983 — Variations of deuterium and oxygen-18 in continental precipitation and groundwater and their causes. [In:] *Variations in the Global Water Budget*, (red.) A. Street-Perrot i in. Reidel Publishing Company: 107–124.
- UNTERWEGER M.P., COURSEY B.M., SCHIMA F.J. & MANN W.B. 1980 — Preparation and calibration of the 1978 National Bureau of Standards tritiated-water standards. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 31: 611–617.
- YURTSEVER Y. & GAT J. 1981 — Atmospheric waters. *Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*, (red.) J.R. Gat & R. Gonfiantini. Techn. Rep. Ser. No. 210, IAEA, Vienna: 103–142.