

# PQVEZAVA MED RAZMERJEM STABILNIH IZOTOPOV QGLJIKA V BRANIKI IN QKQLJSKIMI DEJAVNIKI

Linkage between stable carbon isotopic ratios in tree-rings and environmental factors

*Povzetek:* V prispevku so podane osnove teorije izotopske sestave rastlinskega tkiva. Predstavljeni so glavni dejavniki, procesi, ki vplivajo na razmerje stabilnih ogljikovih izotopov v branikah dreves, ter korekcije, kojih je potrebno opraviti pred nadaljnjo analizo izotopske kronologije. Na študiji primera je prikazan klimatski signal kronologije  $\delta^{13}\text{C}$  in njegov potencial za rekonstrukcijo temperatur v širšem prostorskem okviru.

*Ključne besede:*  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$ , dendroekologija, izotopska frakcionacija, klimatski signal, Picea abies, smreka, stabilna ogljikova izotopa

*Abstract:* In this article the basic of isotope theory of plant tissue is described. The emphasis is on the main factors and processes, which influence the stable carbon isotopic ratios in tree-rings and on the corrections, which have to be applied before further analysis of stable carbon isotope chronology. In the case study the climate signal in  $\delta^{13}\text{C}$  chronology and its spatial climate reconstruction potential is shown.

*Key words:*  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  dendroecology, isotope fractionation, climate signal, Picea abies, spruce, stable carbon isotopes

## UVOD

Drevesa so stalni in najdlje živeči element krajine, ki vzkljujejo ter nato na istem mestu rastejo tudi več stoletij, morda celo tisočletij. V tem času se bolj ali manj intenzivno odzivajo na biotske in abiotske dejavnike, ki delujejo v njihovi okolici (McCarroll in Loader, 2005). Iz okoliške atmosfere in talne vode privzemajo osnovne elemente ter iz njih preko številnih kompleksnih procesov vsako leto proizvedejo novo plast lesa, ki jo imenujemo branika. Informacije, ki jih hrani branika (širina, gostota, izotopska sestava ...) se iz leta v leto spreminjajo v skladu z razmerami v katerih je branika nastala. Morda največji potencial dreves za ekološke študije predstavlja prav vsakoletno arhiviranje osnovnih gradnikov organske snovi (ogljika, kisika in vodika) iz okolja v les ter selektivno vgrajevanje teh

elementov v branike. Selektivnost drevesa pri privzemanju snovi iz okolja se izraža v variacijah v izotopski sestavi branike. Izotopske kronologije predstavljajo arhiv podatkov za rekonstrukcijo klime in okoljskih razmer v preteklosti, tudi v obdobjih pred instrumentalnimi meritvami (McCarroll in Loader, 2004). Izotopska zgradba branike je pri rekonstrukciji okoljskih razmer pomemben podatek, ki dopolnjuje informacijo, ki je vsebovana v ostalih parametrih branike (širina, maksimalna gostota kasnega lesa ...). V prispevku predstavljamo:

- osnovne predpostavke teorije ogljikovih izotopov in glavne procese, ki vplivajo na izotopsko razmerje v rastlinskem tkivu,
- korekcije izotopskih kronologij zaradi spremenjene koncentracije in sestave  $\text{CO}_2$  v atmosferi ter
- primer študije klimatskega signala v kronologiji ogljikovih izotopov v branikah smreke in njegov potencial za klimatsko rekonstrukcijo v širšem prostorskem okviru.

Gozdarski inštitut Slovenije, Večna pot 2, SI-1000 Ljubljana, Slovenija,  
e-pošta: polona.hafner@gozdis.si

\* Gozdarski inštitut Slovenije, Večna pot 2, SI-1000 Ljubljana, Slovenija,  
e-pošta: tom.levanic@gozdis.si

## IZOTOPI

Izotopi so atomi istega elementa, ki imajo v jedru enako število protonov (Z), med seboj pa se razlikujejo po različnem številu nevtronov (N) in različni atomski masi, ki je seštevek števila protonov in nevtronov ( $A=Z+N$ ). V periodnem sistemu vsi izotopi enega elementa zasedajo isto mesto, na kar nakazuje tudi njihovo ime (iz grščine: *isos* = enak, *topos* = mesto) (Dawson in Brooks, 2001). Izotope ločimo na stabilne in nestabilne oz. radioaktivne izotope. Prvih poznamo okoli 300, radioaktivnih pa preko 1200. Radioaktivni izotopi se med seboj razlikujejo po različnih hitrostih razpada, medtem ko stabilni izotopi ne razpadajo, a se izotopska sestava elementov kljub temu spreminja (Pezdič, 1999).

Vsi trije glavni kemični gradniki lesa (ogljik 50 %, vodik 6 % in kisik 44 %) so v naravi zastopani z več kot enim stabilnim izotopom. Kemične značilnosti izotopov oz. molekul, ki vsebujejo različne izotope posameznega elementa, so glede na klasično kemijsko definicijo enake. To v veliki meri drži, vendar pa z uporabo občutljivih merilnih instrumentov lahko opazimo drobne razlike v kemijskih in fizikalnih lastnostih t.i. izotopskih molekul (spojine, ki so sestavljene iz molekul z različnimi izotopi istega elementa) in so posledica razlik v njihovi masi. Pojav, ki povzroča te razlike, imenujemo izotopska frakcionacija. Frakcionacija se pojavi pri prehajanju spojine skozi različna agregatnega stanja (voda v tekočem stanju preide v stanje vodne pare) oziroma v drugo spojino (anorganski  $\text{CO}_2$  se veže v spojino organske snovi - rastlinsko tkivo), pojavi pa se lahko tudi kot razlika v izotopski sestavi dveh spojin kot posledica težnje po kemijskem ali pa fizikalnem ravnotežju (Mook, 2000). Fizikalne in kemične lastnosti izotopskih spojin so odvisne predvsem od mase izotopov, ki spojino sestavljajo. Razlike med lažjimi in težjimi izotopi se kažejo v različnih hitrostih kemijskih reakcij ter v različni energiji kemijskih vezi (Mook, 2000). Za težji izotop je značilna manjša reaktivnost, večja gostota in viskoznost ter višje tališče in vrelišče. Razlike med lažjimi in težjimi izotopi se kažejo tudi v različnih hitrostih kemijskih reakcij. Pri transportnih procesih, kot so difuzija, izparevanje, kondenzacija in migracija ionov, lažji izotopi hitreje prehajajo iz enega mesta na drugo (Pezdič, 1999). Za možnost primerjave relativnih izotopskih meritev sta bila za določanje izotopske sestave ogljika, kisika in vodika sprejeta dva standarda. V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) se uporablja za določevanje vrednosti izotopske sestave kisika in vodika v vodi, oksidih in ogljikovodikih, V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite Americana) pa za določevanje vrednosti izotopske sestave ogljika in kisika v karbonatih ter ogljika v organski snovi. Izotopsko sestavo določene snovi podajamo v promilah (‰) kot odklon od sprejetega standarda

za določen element. Tako majhna enota je sprejeta zato, ker je absolutna zastopanost izotopov posameznega elementa navadno manjša od 1 %. (Pezdič, 1999).

Relativno vrednost izotopske sestave oz. razmerja stabilnih izotopov označujemo z grško črko delta ( $\delta$ ) in jo podajamo kot relativni odklon od mednarodno določenega standarda. Za njen izračun uporabljamo enačbo 1

$$^3\text{C} \left( \frac{R_{\text{vzorec}}}{R_{\text{st}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{enačba 1}),$$

kjer je  $R$  razmerje med težjim ( $^{13}\text{C}$ ) in lažjim ( $^{12}\text{C}$ ) izotopom v vzorcu in standardu. Po definiciji je vrednost  $\delta$  standarda enaka 0%. Pozitivna  $\delta$  nakazuje, da vsebuje vzorec v primerjavi s standardom več težjega izotopa, medtem ko bolj negativna vrednost pomeni večjo vsebnost lažjega izotopa v vzorcu (Dawson in Brooks, 2001). Z vrednostjo izotopske sestave lahko podajamo tudi izmenjavo izotopov med zrakom ( $R_a$ ) in rastlino ( $R$ ) (enačba 2) (Treydte in sod., 2001):

$$A = (R_a - R_f) / R_f \sim 5^{13}\text{C}_a - 5^{13}\text{C}_f \quad (\text{enačba 2}),$$

kjer  $5^{13}\text{C}_a$  predstavlja izotopsko sestavo zraka in  $5^{13}\text{C}_f$  izotopsko sestavo rastlinskega tkiva.

### STABILNA OGLJIKOVA IZOTOPA V BRANIKAH DREVEV

Izotopska razmerja posameznih elementov v braniki se močno razlikujejo od njihovih razmerij v atmosferskem  $\text{CO}_2$ , ki je vir v rastlino vgrajenega ogljika. Drevesa tako niso le pasivni zbiratelji elementov, saj je izotopska sestava posameznih elementov v braniki posledica odziva dreves na okoljske razmere v času njihovega nastanka (McCarroll in Loader, 2004). Za interpretacijo informacije, ki je vsebovana v izotopski sestavi ogljika, je potrebno poznavanje procesa frakcionacije. Glavni okoljski dejavniki, ki vplivajo na frakcionacijo ogljikovega izotopa v drevesu, so sončno obsevanje, izotopska sestava zraka, zračna vlažnost, temperature, padavine, taljenje snega, vodni status tal, globina in struktura korenin, morfologija listja, hidravlična prevodnost ksilema, recikliranje izdihanega  $\text{CO}_2$  ter razdalja med listi in korenino (McCarroll in Loader, 2004).

### FRAKCIONACIJA OGLJIKOVEGA IZOTOPA

Rastline v procesu fotosinteze iz atmosfere vežejo  $\text{CO}_2$ , ki predstavlja edini vir ogljika za rastlino. Pri tem prihaja do encimatskih in difuznih procesov frakcionacije, ki vodijo do diskriminacije proti  $^{13}\text{C}$ . Trenutno razmerje  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  v  $\text{CO}_2$  v ozračju se odraža v  $5^{13}\text{C}$  in znaša približno -8%. Vrednosti izotopske sestave listih ter lesu so posledica frakcionacije in so v primerjavi z vrednostjo v zraku precej manjše, pri C3 rastlinah variirajo med -21 % in -35 % (Badeck in sod., 2005). Frakcionacija ogljikovih izotopov se med vgra-

jevanjem ogljika iz CO<sub>2</sub> zunanega zraka v listne sladkorje pojavi na dveh točkah - pri difuziji CO<sub>2</sub> skozi listne reže in pri fiksaciji CO<sub>2</sub> (Warren in sod., 2001).

Razločevanje med težjim in lažjim ogljikovim izotopom se najprej pojavi pri prehajanju CO<sub>2</sub> skozi listne reže, skozi katere le-ta iz okoliškega zraka prehaja do kloroplasta. Lažji <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> prehaja na mesto vezave ogljika hitreje in zato CO<sub>2</sub> v listu v primerjavi z zunanjim CO<sub>2</sub> vsebuje manj <sup>13</sup>C. Proces imenujemo frakcionacija pri difuziji in znaša -4,4 ‰ (McCarroll in Loader, 2004). Druga točka frakcionacije nastopi pri fiksaciji CO<sub>2</sub>. Rastline so razvile različne poteke fotosintetske vezave ogljika, kar se odraža v precejšnjih razlikah v vrednosti izotopske sestave ogljika v rastlinskem tkivu. V veliki meri vsa drevesa spadajo med tako imenovane C3 rastline (rastline, pri katerih v procesu fiksacije ogljika kot prvi zaznavni produkt nastane spojina s tremi ogljikovimi atomi) (McCarroll in Loader, 2004). Glavni »krivec« diskriminacije proti <sup>13</sup>C je primarni karboksilacijski encim RuBisCO, ki v procesu fiksacije ogljika raje veže <sup>12</sup>C kot <sup>13</sup>C, glavni vzrok za to diskriminacijo pa je manjša reaktivnost <sup>13</sup>C (Farquhar in sod., 1982). Proces imenujemo frakcionacija pri karboksilaciji, ki je ocenjena na -27 ‰ (McCarroll in Loader, 2004).

#### **UČINKOVITOST IZRABE VODE (WATER USE EFFICIENCY - WUE) IN VREDNOST IZOTOPSKE SESTAVE**

Medtem ko odprte listne reže omogočajo sprejem CO<sub>2</sub> v rastlino, hkrati dopuščajo tudi izhajanje vodne pare iz listov v okolico. Z zapiranjem listnih rež rastlina omejuje izgubo vode, vendar hkrati omejuje tudi sprejem CO<sub>2</sub>. Razmerje med asimiliranim CO<sub>2</sub> in transpiracijo vode se imenuje fotosintetska učinkovitost izrabe vode in predstavlja kvantitativno mero trenutne izmenjave plinov v listu. Vodna para in CO<sub>2</sub> se razlikujeta glede nekaterih osnovnih lastnosti, ki vplivajo na difuzijo plina. Koncentracijski gradient CO<sub>2</sub> med zunanjim zrakom in kloroplastom je manjši kot gradient vodne pare med notranjostjo lista in okoliško atmosfero, dokler se le-ta ne nasiči z vodno paro. Zato se transpiracija vode odvija precej hitreje kot sprejem CO<sub>2</sub>. Vodne molekule so manjše kot molekule CO<sub>2</sub> in lahko hitreje prehajajo skozi listne reže v okoliško atmosfero. Med plinoma pa obstajajo tudi bistvene razlike v poti difuzije, ki je za CO<sub>2</sub> daljša in počasnejša (Larcher, 2001). V sušnih razmerah je za rastlino bolj pomembno omejevanje transpiracije (izgube vode) kot sprejem CO<sub>2</sub>. Zaradi naštetih lastnosti obeh plinov se morajo listne reže bolj zapreti, da omejijo izhajanje vodnih molekul in s tem postanejo bolj nepropustne za CO<sub>2</sub> molekule (Kozłowski in Pallardy, 1997).

Glavni vpliv na <sup>5</sup><sup>13</sup>C sladkorjev v listih in tudi na <sup>5</sup><sup>13</sup>C branike ima razmerje med medcelično (c) in atmosfersko (c<sub>a</sub>)

koncentracijo CO<sub>2</sub> (c/c<sub>a</sub>), ki je posledica stopnje fotosinteze in prevodnosti listnih rež. Farquhar in sodelavci (1982) so za predstavitev izotopske sestave rastline uporabili model:

$$V_{Castina} = \frac{c - a - b - a}{c - a} (c - a) g \quad (c - a \text{ in } a^3),$$

kjer je  $a = -4,4 \%$  (frakcionacija pri difuziji) in  $b = -27 \%$  (frakcionacija pri karboksilaciji). Najboljšo predstavo dobimo z ilustracijo dveh ekstremnih primerov. Ko je  $c$  v primerjavi s  $c_a$  visoka, je prevodnost listnih rež večja od fotosinteze in v tem primeru je karboksilacijska frakcionacija velika, kar se izkazuje v močni diskriminaciji rubisco proti <sup>13</sup>C in manjšimi CO<sub>2</sub>-<sup>13</sup>C vrednostmi. <sup>5</sup><sup>13</sup>C rastlin bi bila v tem primeru približno -38 ‰. Ob zmanjšani prevodnosti listnih rež oz. njihovem zaprtju medcelična koncentracija CO<sub>2</sub> upade, njegovo prehajanje v list pa je onemogočeno. Rastlina bo za fotosintezo porabila ves v listu še prisoten CO<sub>2</sub>, rubisco zmanjša diskriminacijo proti <sup>13</sup>C in ga veže v sladkorje, vrednost <sup>5</sup><sup>13</sup>C naraste. Ob atmosferski vrednosti <sup>5</sup><sup>13</sup>C -8 ‰ bi imelo rastlinsko tkivo s popolnoma zaprtimi listnimi režami hipotetično vrednost <sup>5</sup><sup>13</sup>C -12,4 ‰ (-8 ‰ je <sup>5</sup><sup>13</sup>C atmosferskega CO<sub>2</sub>; -4,4 ‰ je diskriminacija pri prehajanju skozi listne reže).

Najpomembnejši okoljski dejavniki, ki kontrolirajo izotopsko sestavo rastlinskega tkiva (v našem primeru branike) so torej tisti, ki kontrolirajo tudi prevodnost listnih rež ter fotosintezo (McCarroll in Loader, 2004). Vrednost <sup>5</sup><sup>13</sup>C v rastlini je lahko indikator WUE, saj je izotopska diskriminacija funkcija razmerja med medcelično in atmosfersko koncentracijo CO<sub>2</sub>. Če predpostavimo, da je vrednost <sup>5</sup><sup>13</sup>C atmosfere konstantna (-8 ‰), potem izotopska diskriminacija neposredno odseva sezonske spremembe v brani, kjer višja vrednost <sup>5</sup><sup>13</sup>C odgovarja zmanjšani izotopski diskriminaciji in veliki WUE (Leavitt, 1992). Poleg diskriminacije proti <sup>13</sup>C pri difuziji skozi listne reže ter fiksaciji ogljika v kloroplastu je razmerje stabilnih ogljikovih izotopov v različnih rastlinskih tkivih odvisno tudi od sekundarnih biokemičnih reakcij pri premeščanju in pretvorbah produktov fotosinteze (D'Alessandro in sod., 2004).

#### **SPREMENBE KONCENTRACIJE CO<sub>2</sub> V ATMOSFERI IN ORGANSKI SNOVI**

##### **LETNE SPREMENBE**

Sezonski cikel spremenjenih vrednosti razmerja <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C v atmosferi s povišano koncentracijo <sup>13</sup>C v poletnih mesecih se pojavlja zaradi diskriminacije pri prehajanju CO<sub>2</sub> v list in pri fotosintezi. Z letnim merjenjem variiranja <sup>5</sup><sup>13</sup>C atmosferskega CO<sub>2</sub> neposredno nad plastjo krošenj dobimo podatek o učinku spremenjenih vrednosti v atmosferi na razmerje <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C v organski snovi. Dobljeni rezultati so kljub majhnemu številu meritev potrdili dejstvo o manj-

ših vrednostih v zimskem obdobju in višjih v vegetacijski sezoni, saj  $^{13}\text{C}$  v atmosferskem  $\text{CO}_2$  poleti naraste za približno 1 %. Vendar pa ta sprememba  $^{13}\text{C}$  atmosferskega  $\text{CO}_2$  ne razloži porasta vrednosti  $^{13}\text{C}$  mladega listja za 2 % do 3 % ob pojavu listov spomladi. V obdobju med majem in junijem sta trenda  $^{13}\text{C}$  atmosferskega  $\text{CO}_2$  in organske snovi celo popolnoma nasprotna (Helle in Schleser, 2004). Vpliv spremembe koncentracije in izotopske sestave atmosferskega  $\text{CO}_2$  je zato potrebno opazovati skozi daljši časovni okvir.

### **DOLGOROČNE GLOBALNE SPREMEMBE IN POVEZAVA S KLIMATSKIMI DEJAVNIKI**

Pred industrijsko revolucijo je bila ocenjena koncentracija  $\text{CO}_2$  v ozračju na povprečni ravni 280 ppm. Podatki observatorija Mauna Loa na Havajih prikazujejo 19,4 % porast povprečne letne koncentracije  $\text{CO}_2$  v atmosferi med leti 1959 (316 ppm) in 2004 (377 ppm). Med letoma 1997 in 1998 je zabeleženo največje povečanje koncentracije atmosferskega  $\text{CO}_2$  (za 2,9 ppm letno), odkar potekajo meritve. Povprečno letno povečanje sicer znaša 1,4 ppm (Atmospheric carbon, 2008). Mnogo polemik se poraja okoli vprašanja ali so spremembe v atmosferskem  $\text{CO}_2$  zares posledica človekovega delovanja. Enega od odgovorov na to vprašanje nam podajajo meritve izotopske sestave branine (RealClimate, 2008). Fosilna goriva so organskega izvora in torej imajo nižje vrednosti  $^{13}\text{C}$  kot ozračje. Antropogeno pogojena povečana koncentracija  $\text{CO}_2$  zaradi izgorevanja fosilnih goriv se odraža v zmanjšanju vrednosti  $^{13}\text{C}$  zraka za približno 1,5 % od začetka industrializacije, ta trend pa se odseva tudi v branikah dreves (McCarroll in Loader, 2004). Na številnih lokacijah je bil opažen dolgoročni padajoči trend nestandardiziranih izotopskih kronologij. Ta trend lahko odraža naraščajočo koncentracijo atmosferskega  $\text{CO}_2$  (129-360 ppm v zadnjih 100 letih) in je povezan z upadom vrednosti  $^{13}\text{C}$  v organski snovi. Obstajajo pa tudi raziskave, kjer tega trenda ni bilo moč zaznati. Nekateri avtorji odsotnost padajoče vrednosti izotopske sestave  $\text{CO}_2$  in trend razlagajo z različnimi možnimi razlogi, npr. reasimilacijo izdihanega  $\text{CO}_2$  v sestoji (Treydte in sod., 2001).

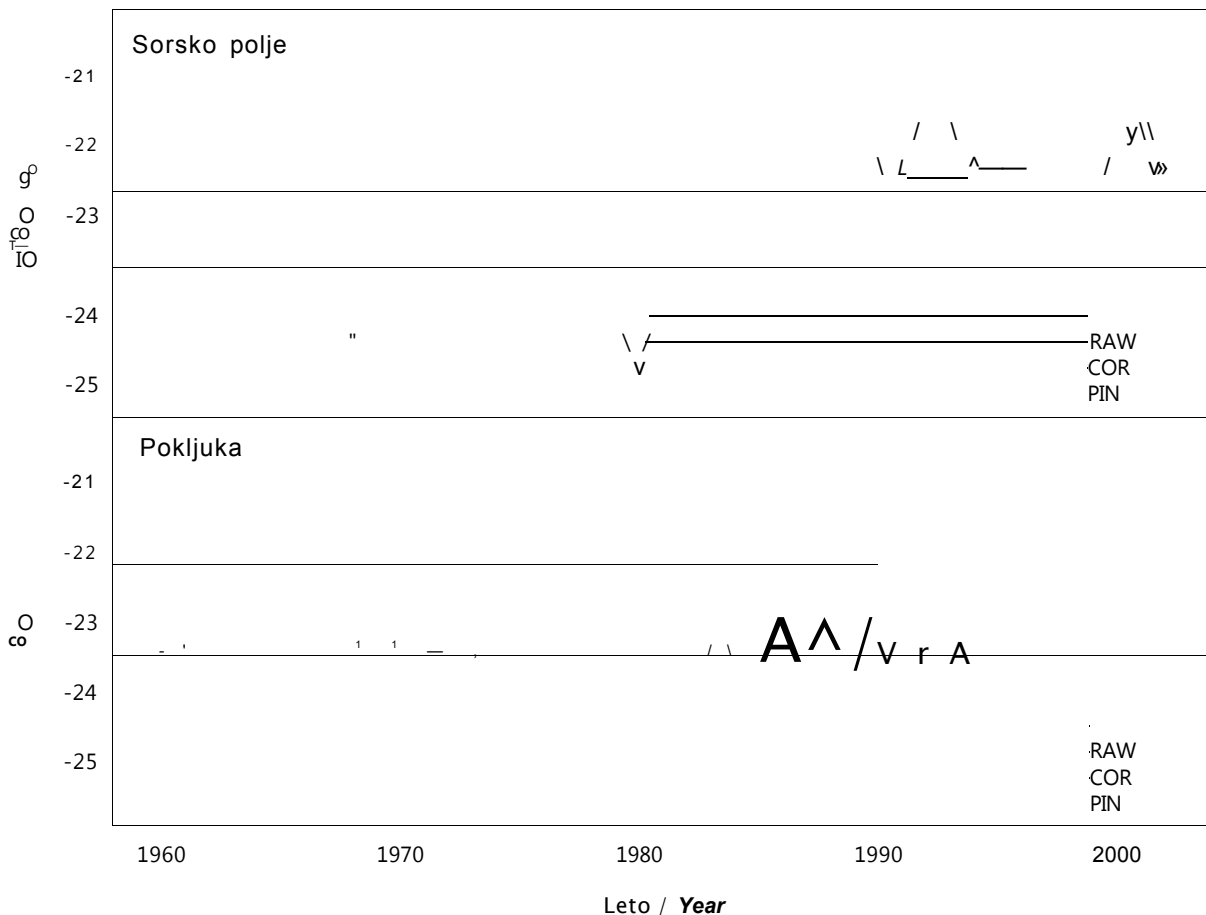
Izotopske kronologije je potrebno pred nadaljnimi analizami standardizirati. Odstranitev trenda, ki je posledica spremenjene koncentracije in izotopske sestave  $\text{CO}_2$  v atmosferi je potrebna zato, ker nas v dendroklimatoloških raziskavah zanima odziv dreves na klimatske dejavnike, ne pa na spremenjeno količino in izotopsko sestavo  $\text{CO}_2$  (Gagen in sod., 2007). Pred nadaljno analizo zato uvedemo dve korekciji surovih (RAW) podatkov. Namen teh dveh korekcij je oceniti, kakšna bi bila  $\delta^{13}\text{C}$  branine, če bi ta nastala v pogojih, kakršni so bili pred industrijsko revolucijo (leto 1850).

Prva korekcija upošteva spremembe v izotopski zgradbi atmosferskega  $\text{CO}_2$ , ki ima zaradi izgorevanja fosilnih goriv nižje  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti. Korekcija je razmeroma preprosta in preračuna izmerjene vrednosti na predindustrijsko izotopsko razmerje ogljika v atmosferi, ki je ocenjeno na -6,4% (Gagen in sod., 2007). Na ta način dobimo korigirano kronologijo (COR). Tudi po odstranitvi vpliva  $\delta^{13}\text{C}$  atmosferskega  $\text{CO}_2$  je pogosto še opazen padajoči trend  $\delta^{13}\text{C}$  branik, ki se ne ujema s klimatskimi spremembami. Verjetna razlaga tega pojava je v fiziološkem odzivu rastlin na povečano c kot neposreden odziv na povišano koncentracijo  $\text{CO}_2$  v atmosferi. Koncentracijo  $\text{CO}_2$  v listu uravnava prevodnost listnih reZ in stopnja fotosinteze. Če je ca stabilna, potem dvig  $\delta^{13}\text{C}$  pomeni zmanjšanje prevodnosti listnih reZ, zvišanje stopnje fotosinteze ali pa kombinacijo obojega. Klimatski dejavniki, ki jih potencialno lahko rekonstruiramo iz  $\delta^{13}\text{C}$  kronologije branik, so torej tisti, ki kontrolirajo prevodnost listnih reZ in stopnjo fotosinteze. Pri tem je nujno upoštevanje tudi značilnosti drevesne vrste, rastišča in klimatskega reZima (McCarroll in Loader, 2004). Na sušnih rastiščih s plitvo plastjo prsti ima glavni vpliv prevodnost listnih reZ in posledično dobimo visoke korelacije med  $\delta^{13}\text{C}$  ter relativno vlažnostjo in padavinami. V bolj vlažnem okolju pa prevladuje vpliv stopnje fotosinteze in višje korelacije s sončnim obsevanjem in temperaturo. S t.i. PIN korekcijo pretvorimo izotopsko razmerje v vrednosti c in nato ocenimo, kakšne bi bile vrednosti c v predindustrijski dobi. Dobimo kronologijo PIN, ki jo uporabimo za vse nadaljne analize (McCarroll in sod., 2009).

### **ŠTUDIJA PRIMERA KLIMATSKEGA SIGNALA V $^{13}\text{C}$ KRONOLOGIJI SMREKE NA SORŠKEM POLJU IN NA POKLJUKI IN NJEGOVA PROSTORSKA DIMENZIJA**

Teoretična izhodišča in modele smo preverili na študiji primera. V nadaljevanju predstavljeni rezultati so bili pridobljeni v okviru raziskovalnega projekta PINE (EVK2-CT-2002-00136) (Levanič in sod., 2008; Hafner in Levanič, 2009). Cilji študije primera so bili preveriti klimatski signal v izotopski kronologiji smreke na nižinskem in visokogorskem rastišču, preveriti njegovo rekonstrukcijsko moč in testirati klimatski signal tudi v širšem prostorskem okviru.

Raziskava je potekala na dveh smrekovih rastiščih, na nižinskem na Sorškem polju (350 m n.m.v.) in na visokogorskem na Pokljuki (1200 m n.m.v.). Nižinsko rastišče na Sorškem polju je za rast smreke sicer dokaj ugodno, je pa v poletnih mesecih podvrženo suši, zaradi tega in zaradi plitvih korenin je smreka podvržena sušnemu stresu in se zelo senzitivno odziva na pomanjkanje padavin. Viskogorsko rastišče smreke na Pokljuki spada med optimalna smrekova rastišča, poletja so relativno hladna in dobro



**Slika 1: RAW, COR in PIN kronologija smreke na Sorškem polju in na Pokljuki ter trend v RAW in PIN kronologiji za obdobje 1960-2002. RAW - osnovna izotopska kronologija, surovi podatki; COR - korigirana kronologija, ki upošteva spremembe izotopske sestave atmosfere; PIN - korekcija, ki upošteva koncentracijo stabilnega izotopa ogljika v predindustrijski dobi.**

preskrbljena s padavinami. Zaradi hladnega rastišča se smreka na Pokljuki pozitivno odziva, s širšo braniko, na nadpovprečno tople poletne mesece. Na vsakem rastišču smo petim drevesom z 12 mm svedrom odvzeli vzorce lesa, ki smo jih analizirali v izotopskem laboratoriju Univerze v Swansea, Wales (VB). Vse meritve razmerja stabilnega izotopa ogljika v branikah so bile izvedene na  $\alpha$ -celulozi, ki smo jo ekstrahirali iz lesa posamezne branike. Meteorološke podatke za korelacijsko in kalibracijsko analizo smo pridobili od Agencije republike Slovenije za okolje (ARSO), za prostorsko analizo pa smo uporabili podatke CRU TS 1.2 meteorološke baze (Mitchell, 2008). V analizi smo se zaradi juvenilnega efekta v izotopski kronologiji omejili samo na obdobje 1960-2002 (Levanič in sod., 2008; Hafner in Levanič, 2009).

Na sliki 1 so prikazane vse tri v uvodnem delu opisane kronologije (RAW, COR in PIN). RAW vrednosti so bolj ne-

gativne in imajo padajoč trend, ki je na Pokljuki bolj izrazit kot na Sorškem polju. Po vpeljavi korekcije zaradi spremenjene izotopske sestave atmosferskega  $\text{CO}_2$  se vrednosti kronologije nekoliko dvignejo. Bolj ko se približujemo sedanjosti, večji vpliv ima korekcija na kronologijo, saj  $\delta^{13}\text{C}$  atmosferskega  $\text{CO}_2$  s približevanjem sedanjosti postaja vedno bolj negativna. Na Sorškem polju se vpliv spremenjene koncentracije  $\text{CO}_2$  pokaže le v zadnjem desetletju. Na Pokljuki pa PIN korekcija vpliva na  $\delta^{13}\text{C}$  branik celotnega analiziranega obdobja. To pomeni, da je odklon  $\delta^{13}\text{C}$  vrednosti v kronologiji na Sorškem polju skoraj popolnoma pojasnjen s spremenjeno  $\delta^{13}\text{C}$  atmosfere, medtem ko je na Pokljuki bolj prisoten tudi vpliv spremenjene koncentracije atmosferskega  $\text{CO}_2$ .

Osnovna korelacijska analiza med klimatskimi podatki in PIN korigirano izotopsko kronologijo pokaže, da na razmerje stabilnih ogljikovih izotopov v braniki najbolj vpli-

vata povprečje julijskih in avgustovskih povprečnih mesečnih temperatur ter vsota mesečnih padavin v juliju in avgustu. Smreke na nižinskem rastišču Sorško polje imajo nekoliko slabši odziv na nadpovprečne temperature v juliju in avgustu in nekoliko močnejši odziv na nadpovprečne količine padavin v juliju in avgustu in obratno, na visokogorskem rastišču Pokljuka se smreke nekoliko močnejše odzivajo na nadpovprečne temperature v juliju in avgustu ter nekoliko šibkeje na nadpovprečne padavine v juliju in avgustu.

Iz slike 2 in 3 je razviden odziv  $^{13}\text{C}$  branik na spremembo temperatur in padavin. Ob porastu temperature vrednost  $^{13}\text{C}$  branik naraste (je manj negativna) in obratno, ob nižjih temperaturah je tudi vrednost  $^{13}\text{C}$  branik nižja (je bolj negativna). Variabilnost v  $^{13}\text{C}$  branik posameznih let je na Sorškem polju bolj izrazita kot na Pokljuki. Smreka na Sorškem polju je zaradi plitvejšega koreninskega sistema, višjih poletnih temperatur in pogostega pomanjkanja padavin v najbolj kritičnih mesecih v sušnem stresu. Zaradi

**Preglednica 1: Vrednosti Pearsonovega korelacijskega koeficienta med PiN korigirano izotopsko kronologijo in klimatskimi podatki za posamezne mesece od aprila do septembra in za različne kombinacije poletnih mesecev od maja do septembra za obe analizirani rastišči - Sorško polje in Pokljuka za obdobje 1960-2002.**

	Temperature		Padavine	
	Sorško polje	Pokljuka	Sorško polje	Pokljuka
Apr	0.26	0.31	0.05	-0.14
Maj	0.50	0.47	-0.09	0.02
Jun	-0.01	0.11	-0.26	0.10
Jul	0.52	0.57	-0.37	-0.40
Avg	0.54	0.62	-0.29	-0.16
Sept	-0.11	-0.09	0.09	0.05
JJ	-	-	-0.47	-0.17
JA	0.61	0.67	-0.51	-0.50
MJ	0.31	0.39	-0.16	0.15
JJA	0.52	0.61	-0.54	-0.31
MJJ	0.53	0.62	-0.54	-0.31
MJJA	0.59	0.65	-0.47	-0.25
MJJAS	0.50	0.56	-0.46	-0.23

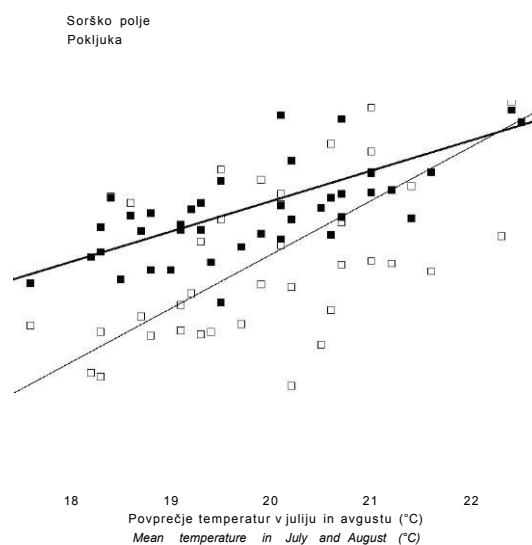
Kombinacija vpremskih parametrov za:

JJ ... junij in julij; JA ... julij in avgust; MJ ... maj in junij; JJA ... junij, julij in avgust; MJJ ... maj, junij in julij; MJJA ... maj, junij, julij in avgust; MJJAS ... maj, junij, julij, avgust in september.

tega se intenzivneje odziva na spremembe okoljskih dejavnikov. Na Pokljuki, kjer so razmere za rast smreke optimalne do suboptimalne, je nizka temperatura omejujoč dejavnik, zato višje temperature ugodno vplivajo na rast, to se vidi tudi iz višjih vrednosti regresijskega koeficienta - preglednica 2.

Padavine so v negativni korelaciji z izotopskimi vrednostmi v branikah. Na sušnejšem rastišču, na Sorškem polju, imajo padavine v rastni sezoni ugoden vpliv na rast drevesa, kar ima za posledico bolj negativne vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  v branikah. Na Pokljuki pa so nadpovprečne padavine večinoma povezane tudi z nekoliko nižjimi temperaturami v rastni sezoni. Naklon regresijske premice je posledično manjši, tako kot tudi korelacija med meteorološkimi parametri in  $\delta^{13}\text{C}$  branik - preglednica 2 in slika 3. Poleg tega pa imajo vrednosti  $\delta^{13}\text{C}$  branik nekoliko manjšo variabilnost in se manj občutljivo odzivajo na okoljske spremembe.

Visoke korelacijske vrednosti med stabilnimi izotopi ogljika v branikah smreke in klimatskimi podatki, nam ob pogoju, da ustrezajo še ostali statistični kriteriji (RE, CE in MSE), omogočajo rekonstrukcijo klime v obdobje pred instrumentalnimi meritvami. Statistični kazalci, ki kažejo robustnost statistične rekonstrukcije klime v preteklosti so RE - »reduction of error statistics« oz. statistika odprave napake (Fritts, 1976) in CE - »coefficient of efficiency« oz. koeficient učinkovitosti (Cook in sod., 1994) v preglednici 3. Tako RE kot CE morata biti večja od nič, da na kronolo-



**Slika 2: Vpliv povprečnih mesečnih temperatur v juliju in avgustu na razmerje stabilnih izotopov ogljika v branikah smrek na Sorškem polju (tanki črta, prazni kvadrati) in Pokljuki (debela črta, polni kvadrati) v obdobju 1960-2002.**

**Preglednica 2: Osnovni parametri regresijskih enačb odvisnosti razmerja stabilnega izotopa ogljika v branih od kombinacije povprečnih mesečnih temperatur v juliju in avgustu ter skupne vsote mesečnih padavin v juliju in avgustu na Sorškem polju in Pokljuki v obdobju 1960-2002. Vsi regresijski koeficienti so visoko značilni - \*\*\***

Lokacija	Parameter	Meseci	r <sup>2</sup>	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>
Sorško polje	Temperature	julij-avgust	0,38	-31,05 ***	0,42 ***
	Padavine	julij-avgust	0,37	-20,22 ***	-0,0061 ***
Pokljuka	Temperature	julij-avgust	0,45	-26,98 ***	0,24 ***
	Padavine	julij-avgust	0,12	21 53 ***	-0,0018 ***

r<sup>2</sup> ... regresijski koeficient / coefficient of determination

b<sub>0</sub> ... presečišče regresijske črte z Y osjo / intercept of the regression curve with Y axis

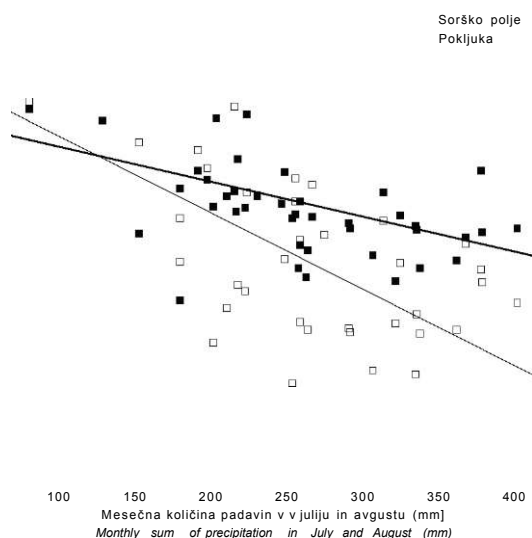
b<sub>1</sub> ... naklon regresijske črte / slope of the regression curve

giji stabilnih ogljikovih izotopov temelječa rekonstrukcija verodostojno prikazuje klimo v obdobju pred instrumentalnimi meritvami. V našem primeru je RE večji od 0. CE statistika ne zadošča kriteriju pozitivne vrednosti, kar glede na relativno kratko kalibracijsko in verifikacijsko obdobje in posledično majhno število stopinj prostosti niti ni presenetljivo in je v skladu z viri (Anonymous, 2006).

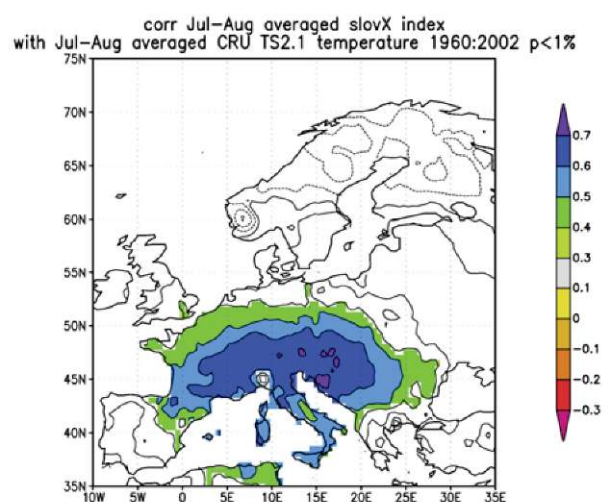
Visoka korelacija s povprečno temperaturo v juliju in avgustu ( $r = 0,61$  na Sorškem polju in  $r = 0,67$  na Pokljuki) in padavinami v juliju in avgustu ( $r = 0,51$  na Sorškem polju in  $r = 0,50$  na Pokljuki) potrjuje možnost razmeroma natančne rekonstrukcije poletnih temperatur v preteklosti

ob predpostavki, da imamo na razpolago daljše obdobje za kalibracijo in verifikacijo (zaradi negativnega CE).

Preizkusili smo tudi rekonstrukcijski potencial izotopskega signala v smrekah s Pokljuke in s Sorškega polja v širšem prostorskem okviru. S pomočjo spletne aplikacije za izračun prostorske statistike (Van Oldenborgh, 1999) smo izračunali korelacije med rekonstruiranim povprečjem julijske in avgustovske temperature ter izmerjenimi meteorološkimi podatki. Rezultati so pokazali, da ima rekonstrukcija povprečnih julijskih in avgustovskih temperatur, ki temelji na razmerju stabilnega izotopa ogljika v branki, ne samo močan lokalni, pač pa tudi zelo močan regionalni signal. Klimatski signal v razmerju ogljikovih izotopov



**Slika 3: Vpliv skupne količine padavin v juliju in avgustu na razmerje stabilnih izotopov ogljika v branih smrek na Sorškem polju (tanka črta, prazni kvadrati) in Pokljuki (debela črta, polni kvadrati) v obdobju 1960-2002.**



**Slika 4: Prikaz prostorske korelacije med rekonstruiranim povprečjem za julijske in avgustovske temperature in izmerjenimi povprečnimi julijskimi in avgustovskimi mesečnimi temperaturami za obdobje 1960-2002 (Van Oldenborgh, 1999). Prikazane so samo značilne korelacije ( $p < 0.01$ ).**

**Preglednica 3: Kalibracijska in verifikacijska statistika izotopskih smrekovih kronologij s Sorškega polja ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Sor}}$ ) in Pokljuke ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pok}}$ ). Tabela prikazuje parametre za kalibracijsko (1982-2002) in verifikacijsko obdobje (1960-1981). Kalibracijo in verifikacijo smo izvedli tudi v obratni smeri.**

	Kalibracija 1982-2002					Kalibracija 1960-1981			
	Pearsonov r	$r_{\text{ver}}^2$	MSE	RE	CE	$r_{\text{ver}}^2$	MSE	RE	CE
$\delta^{13}\text{C}$	0,61	0,30	1,76	0,43	-1,54	0,14	1,97	0,41	-1,01
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Dok}}$	0,67	0,12	1,37	0,55	-0,98	0,20	1,52	0,55	-0,55

v branikah smreke je tako robusten, da tudi na majhnem številu dreves in omejenem številu lokacij temelječe kronologije vsebujejo potencial za rekonstrukcijo klime na širšem prostorskem nivoju (slika 4).

Študija primera je pokazala, da imajo izotopske kronologije zelo kvaliteten in robusten (stabilen) klimatski signal, ki ima poleg lokalnega tudi zelo velik regionalni signal. V primerjavi s kronologijami širin branik ali kronologijami maksimalnih gostot kasnega lesa v braniki je sestava izotopskih kronologij z vidika priprave in analize vzorcev bolj zahtevna in dolgotrajna, vendar je za primerljiv ali boljši klimatski signal potrebnih bistveno manj vzorcev kot za prvi dve kronologiji. Nekaj razlike je tudi v samem klimatskem signalu oziroma odzivu. V primerjavi s kronologijami širin branik, kjer je odziv na klimo vezan predvsem na zgodnje poletne mesece (večinoma maj ali junij), je klimatski odziv v izotopskih kronologijah najpogosteje vezan na pozno poletne mesece (julij in avgust), kar je podobno kot pri kronologijah maksimalnih gostot kasnega lesa.

## LITERATURA

1. **Atmospheric carbon dioxide record from Mauna Loa. (2008)** CDIAC. <http://cdiac.ornl.gov/trends/CO2/sio-mlo.htm> (19.8.2008)
2. **Anonymous (2006)** Surface Temperature Reconstructions for the Last 2,000 Years. Washington, D.C., The National Academies Press, 145
3. **Badeck F.-W., Tcherkez G., Noguéz S., Piel, C. Ghashghaie J. (2005)** Post-photosynthetic fractionation of stable carbon isotopes between plant organs - a widespread phenomenon. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19, 11: 1382-1391
4. **Cook E. R., Briffa K. R., Jones P. D. (1994)** Spatial regression methods in dendroclimatology: a review and comparison of two techniques. *International Journal of Climatology*, 14: 379-402.
5. **D'Alessandro C. M., Guerrieri M. R., Saracino A. (2004)** Comparing carbon isotope composition of bulk wood and holocellulose from *Quercus cerris*, *Fraxinus ornus* and *Pinus radiata* tree rings. *Forest*, 1: 51-57
6. **Dawson T. E., Brooks P. D. (2001)** Fundamentals of Stable Isotope Chemistry and Measurement. V: Stable Isotope Techniques in the Study of Biological Processes and Functioning of Ecosystems. Unkovich, M. (Ur.), Pate, J. (Ur.), McNeill, A. (Ur.), Gibbs, D. J. Dordrecht. 40: 1-18
7. **Farquhar G. D., Leary M. H. O., Berry, J. A. (1982)** On the Relationship between Carbon Isotope discrimination and the Inter-cellular Carbon Dioxide Concentration in Leaves. *Australian Journal of Plant Physiology*, 9: 121-137
8. **Fritts H. C. (1976)** Tree rings and climate. London, New York, San Francisco, Academic Press, 567
9. **Gagen M., McCarroll D., Loader N. J., Robertson I., Jalkanen R., Anchukaitis K. J. (2007)** Exorcising the segment length curse summer temperature reconstruction since AD 1640 using non-detrended stable carbon isotope ratios from pine trees in northern Finland. *The Holocene*, 17: 435-446
10. **Hafner P., Levanič T. (2009)** Stable carbon isotopes in norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) tree rings at two sites in Slovenia. *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 88: 43-52
11. **Helle G., Schleser G. H. (2004)** Beyond CO<sub>2</sub>-fixation by Rubisco - an interpretation of 13C/12C variations in tree rings from novel intra-seasonal studies on broad-leaf trees. *Plant, Cell and Environment*, 27: 367-380
12. **Kozłowski T. T., Pallardy S. G. (1997)** Physiology of Woody Plants. California, London, Academic Press, 411
13. **Larcher W. (2001)** Physiological Plant Ecology. Ecophysiology and Stress Physiology of Functional Groups. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Springer, 511
14. **Leavitt S. W. (1992)** Seasonal <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C changes in tree rings: species and site coherence, and a possible drought influence. *Canadian Journal of Forest Research*, 23: 210-218.
15. **Levanič T., Gričar J., Gagen M., Jalkanen R., Loader N. J., McCarroll D., Oven P., Robertson I. (2008)** The climate sensitivity of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) in the southeastern European Alps. *Trees*, 23: 169-180
16. **McCarroll D., Gagen M. H., Loader N. J., Robertson I., Anchukaitis K. J., Los S., Young G. H. F., Jalkanen R., Kirchhefer A., Waterhouse J. S. (2009)** Correction of tree ring stable carbon isotope chronologies for changes in the carbon dioxide content of the atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 1539-1547
17. **McCarroll D., Loader N. J. (2004)** Stable isotopes in tree rings. *Quaternary Science Reviews*, 23: 771-801
18. **McCarroll D., Loader N. J. (2005)** Isotopes In Tree Rings. V: Isotopes in Palaeoenvironmental Research. Leng M. J., Springer. 67-116.
19. **Mitchell T. (2008)** CRU TS 1.2. <http://www.cru.uea.ac.uk/~timm/index.html> (4.8.2008)
20. **Mook W. G. (2000)** Environmental isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications - Introduction. Theory Methods Review. Mook, W. G., IHP-V. Technical Documents in Hydrology.
21. **Pezdič, J. (1999)** Izotopi in geokemijski procesi. Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Ljubljana, 269
22. **Treydte K., Schleser G. H., Schweingruber F. H., Winiger M. (2001)** The climatic significance of H13C in subalpine spruces (Lotschental, Swiss Alps) - A case study with respect to altitude, exposure and soil moisture. *Tellus*, 53B: 593-611
23. **Van Oldenbourg G. J. (1999)** KNMI Climate explorer. <http://climexp.knmi.nl> (16.3.2010)
24. **Warren C. R., Mcgrath J. F., Adams M. A. (2001)** Water availability and carbon isotope discrimination in conifers. *Oecologia*, 127: 476-486