



STUDIUM AF MASSEUAFHÆNGIGE
ISOTOPEFFEKTER I ATMOSFÆRISKE
OXYGENFORBINDELSER:

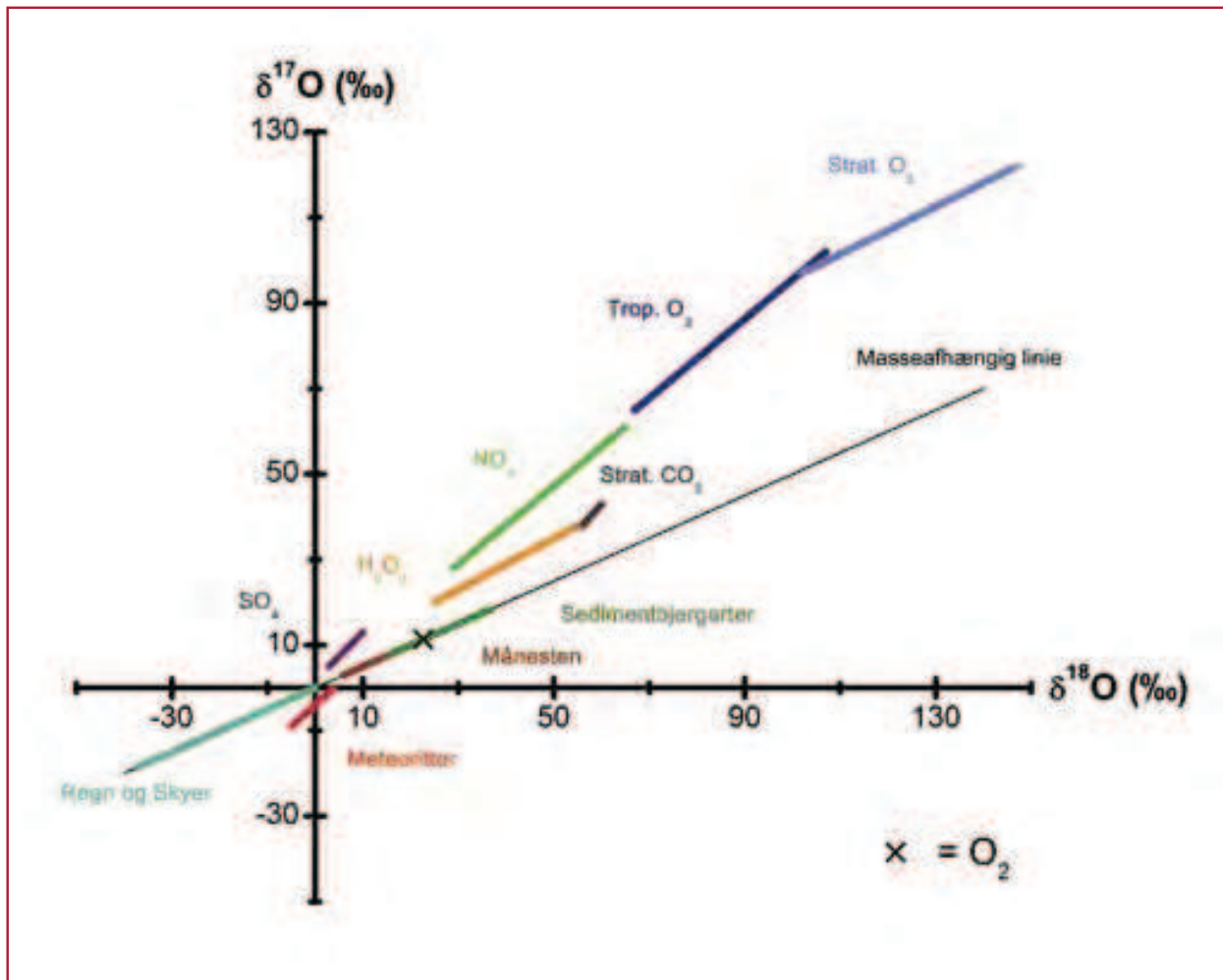
FRA DET MOLEKYLÆRE NIVEAU
TIL GLOBALE KLIMAFORANDRINGER

AF POSTDOC, PH.D., KAREN FEILBERG,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY,
UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY

Den menneskelige påvirkning af jordens atmosfære og de deraf følgende klimaforandringer er et omdiskuteret problem. De seneste 200 år, siden industrialiseringen, er udledningen af kuldioxid (CO_2) samt en række andre stoffer i atmosfæren blevet kraftigt forøget fra industri, landbrug og så videre. De såkaldte drivhusgasser, CO_2 , CH_4 , N_2O , H_2O og andre, bidrager til jordens varmebalance og bevirker, at vi har den livsnødvendige overfladetemperatur. Ændringerne i deres koncentrationer og dermed i varmebalancen viser sig at have vidtrækkende konsekvenser. Senere har indførelsen af drivgasserne ført til en udledning af halogenholdige forbindelser til atmosfæren, hvor man ved at de bidrager til at nedbryde ozon (O_3) i stratosfæren. Dette har ført til det velkendte ozonhul over Antarktis. Man har siden ved hjælp af Montreal protokollen med held kunnet reducere udslippet af disse gasser, hvilket har bremset den negative udvikling for ozonlaget.

Et af de vigtigste redskaber til at studere effekterne af miljøpåvirkninger i atmosfæren er store atmosfæremodeller, der forsøger at inkorporere alle fysiske og kemiske mekanismer i atmosfæren: kemi, nedbør, vind, indstråling, transport for så præcist som muligt at modellere effekterne af ændringer i koncentrationerne af forskellige stoffer i atmosfæren. Sådanne modelberegninger danner basis for blandt andet anbefalingerne i rapporterne om globale klimaforandringer fra FN's Klimapanel (IPCC). Kvaliteten af modelresultaterne afhænger helt af præcise data for kilder og de feedback-mekanismer, der styrer koncentrationer af drivhusgasser, klimaforandringer og deraf følgende ændringer i koncentrationer. Det kræver nøjagtig viden om størrelsen og lokaliteten af udslipsskilder, samt viden om hvordan disse har ændret sig over tid.

En metode til at spore drivhusgassernes kilder er at udnytte det faktum, at mange vigtige sporgasser i atmosfæren har en unik isotopsammensætning. Mange af drivhusgassernes kilder har en unik isotopsignatur, og de processer stofferne gennemgår i atmosfæren kan ændre forholdet mellem de forskellige isotoper i molekylerne. For eksempel har kulstofholdige stoffer, der stammer fra fossile brændsler som olie og kul, et relativt lavt indhold af ^{13}C og intet indhold af ^{14}C , og dette lave indhold vil man kunne observere i CO_2 -prøver og dermed konstatere hvor de stammer fra. CO_2 fra planter har derimod en helt anden signatur. Målinger af isotopsammensætningen af forskellige stoffer er også et vigtigt redskab til at studere atmosfærens udvikling over tid. Ved at studere indholdet af ^{18}O i is fra iskerneboringer



kan man sige noget om temperaturen på det tidspunkt prøven stammer fra, idet fordampningsprocessen påvirker isotopsammensætningen afhængigt af temperaturen. Ligeledes kan man studere isotopsammensætningen i drivhusgasserne CH_4 , N_2O og CO_2 opsamlet i luftbobler i iskerner og dermed opnå viden om tidligere koncentrationer og kilder til disse.

Isotopsammensætningen af et molekyle påvirker molekylets fysiske egenskaber såsom masse og nulpunktsenergi. Disse ændringer påvirker molekylets reaktionshastigheder og fotolysehastigheder, hvilket ændrer isotopfordelingen i forhold til stoffets kilder i både reaktanter og produkter. Dette giver sporgasser som O_3 , CO_2 , CH_4 , N_2O og CO i atmosfæren en unik isotopsignatur i oxygen, der sammen med kilde-signaturen benyttes til at spore deres kilder, og hvilke processer de har gennemgået. Oxygen på jorden består af 99.762% ^{16}O , 0.2% ^{18}O og 0.038% ^{17}O . Generelt er isotopeffekten masseafhængig, således at berigelsen af ^{17}O relativt til ^{18}O er bestemt af den rela-

FIGUR 1.

Forholdet mellem ^{17}O og ^{18}O er masseafhængigt i blandt andet atmosfærisk O_2 , regnvand og i bjergarter på jorden og månen. Disse falder på en linie med hældning 0.52 målt i forhold til en isotopstandard. En del atmosfæriske oxygenforbindelser udviser dog et udsædvanligt indhold (d) af ^{17}O og ^{18}O , der falder uden for den masseafhængige linie. Det samme er observeret for primitive meteoritter. Kilde: M. Thiemens, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 34, 217-262 (2006).

tive masseforskel mellem isotoperne og vil falde på en linie med en hældning på 0,52 (FIGUR 1). Men for visse stoffer, bl.a. O₃ og CO₂, ser man effekter der afviger fra dette princip og i nogle tilfælde er usædvanligt store. Målinger på atmosfærisk O₃ har vist store og omtrent ækvivalente berigelser på omkring 10 % i ¹⁷O og ¹⁸O relativt til den atmosfæriske ilt, som det dannes fra. Dette er usædvanligt, da man normalt ville forvente en lille negativ masseafhængig berigelse i størrelsesordenen 1-2‰ ud fra masseforskellen alene. For O₃ opstår den usædvanlige, masseafhængige isotopeffekt i ozondannelsesreaktionen, som begynder med dannelsen af oxygenatomer ved fotolyse af O₂ og afsluttes med fjernelser af overskydende reaktionsenergi (M) ved kollision med et tredjelegeme (M):



(1)

En fuld, kvantitativ forståelse af denne usædvanlige effekt på molekylært niveau foreligger endnu ikke, og modeller kan indtil videre ikke reproducere disse observerede berigelser. Ozon spiller en vigtig rolle i stratosfæren hvor det absorberer skadelig UV-stråling, men det er også en kilde til andre reaktive oxygenforbindelser i hele atmosfæren og en vigtig bestanddel af fotokemisk smog. Den usædvanlige isotopsignatur kan udnyttes i atmosfæriske modeller til at beskrive ozonkemien og spore oxygenforbindelser, men det kræver isotop-specifikke reaktionshastighedskonstanter samt kendskab til temperatur- og trykafhængigheden af disse. CO₂ i stratosfæren er ligeledes usædvanligt beriget i ¹⁷O og ¹⁸O i forhold til troposfærisk CO₂. Det antages at isotopberigelsen i O₃ kan overføres til CO₂ og andre stoffer ved kemiske reaktioner, men en fyldestgørende mekanisme for en sådan proces mangler, og modeller kan ikke reproducere isotopberigelserne i atmosfærisk CO₂. En oxygen-signatur for CO₂ vil være et effektivt supplement til ¹³C-signaturen til at spore kilder til CO₂.

Igangværende studier på University of California, Berkeley omhandler temperatur- og trykafhængigheden af ozondannelsesreaktionen. Ozon dannes under kontrollerede forhold i laboratoriet ved forskellige temperaturer og tryk og med forskellige tredjelegemer i reaktionskammeret (jvf. ligning (1)). Det observeres, at de usædvanlige berigelser i ozon reduceres når trykket såvel som temperaturen forøges. Disse data danner basis for empirisk at inkorporere temperatur- og trykafhængighed i en atmosfærisk model, der bruges til at modellere oxygenholdige gasarter i stratosfæren. Hermed kan man opnå en bedre modelbeskrivelse af den usædvanlige berigelse i CO₂. I samarbejde med forskere på Academia Sinica, Taiwan studeres effekten i ozon for to isotop-specifikke systemer, ¹⁶O + ¹⁸O og ¹⁸O + ¹⁶O¹⁶O, ved hjælp af eksperimenter med krydsede molekylstråler. Forskelle mellem disse to systemer vil bidrage til forståelsen af den grundlæggende mekanisme for den usædvanlige isotopeffekt i ozondannelsesprocessen. I sidste ende vil man kunne bruge isotopsignaturen i oxygenforbindelser til at spore disse stoffers vej gennem atmosfæren. Man har med succes udnyttet isotop-signaturer for stoffer som N₂O og CH₄ til at modellere ændringer for disse gasarter, og målet er at O₃ og CO₂ skal beskrives ligeså godt i globale klimamodeller.



FIGUR 1. Isotopsammensætningen af atmosfæriske gasser i den øvre troposfære og i stratosfæren kan måles med spektroskopiske metoder eller ved prøveopsamling med balloner eller fly. På billedet ses NASA's ER-2 forskningsfly som blandt andet bruges til at studere ozon over antarktis. Her er ER-2 på mission over Rocky Mountains. Kilde: www.nasa.gov