

UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE FIZICĂ



Rezumatul Tezei Doctorale

**STUDIUL UNOR PROCESE DE MEDIU UTILIZÂND
CA TRASOR IZOTOPUL NATURAL DEUTERIU**

Ing. Romulus-Horațiu PUȘCAȘ

Conducător științific
Prof.dr. Viorica SIMON

Cluj-Napoca

2014

CUPRINS

	Pag.
Introducere	3
Terminologie	5
1. ASPECTE TEORETICE	7
1.1. Fraționarea izotopică a apei în natură	7
1.1.1. Procesul de evaporare	7
1.1.1.1. Evaporarea în condiții staționare	7
1.1.1.1.1. Factorul de fracționare izotopică α	7
1.1.1.1.2. Legea lui Rayleigh	8
1.1.1.2. Evaporarea în condiții nestacionare	8
1.1.2. Procesul de condensare	8
1.1.2.1 Condensarea izotermă dintr-o cantitate limitată de vapori	8
1.1.2.2. Condensarea în regim nestacionar	8
1.2. Efecte izotopice asociate apei în ciclul său natural	9
2. METODOLOGIE EXPERIMENTALĂ	9
2.1. Determinarea raportului izotopic	10
2.1.1. Spectrometru de masa (IRMS)	10
2.1.2. Analizor de izotopi din apa lichidă (LWIA)	10
3. INTERPRETAREA REZULTATELOR	11
3.1. Scala de timp	12
3.2. Scala spațială	12
3.3. Domeniul de variație a conținutului izotopic din precipitații	13
3.4. Corelații ale valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$	13
3.4.1. Covarianța valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$	13
3.4.2. Relația cu temperatura	14
4. IZOTOPII STABILI AI APEI ÎN STUDIUL PROCESELOR DE MEDIU. REZULTATE ȘI DISCUȚII	14
4.1. Studiul izotopic al precipitațiilor locale	14
4.1.1. Studiul conținutului izotopic al $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ în precipitațiile căzute la Cluj-Napoca în perioada 2009-2012	15
4.1.1.1. Seria de timp a valorilor $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ pentru perioada 2009-2012	16
4.1.1.2. Corelația perechilor de valori $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ pentru perioada 2009-2012	17
4.1.1.3. Corelația valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ cu temperatura pentru perioada de timp 2009-2012 .	21
4.1.1.4. Corelația valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ cu cantitatea de precipitații pentru perioada de timp 2009-2012	24
4.2. Studiul conținutului de deuteriu din precipitațiile căzute la Cluj-Napoca în perioada 1975-2012 ..	27
4.2.1. Conținutul de deuteriu $\delta^2\text{H}$ din evenimentele de precipitații	28
4.2.2. Seria de timp a valorilor medii ponderate $\delta^2\text{H}$ din precipitații	33
4.2.2.1. Medii lunare	33
4.2.2.2. Medii anuale	41
4.3. Corelația valorilor $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ din umiditatea atmosferică cu precipitațiile locale	45
5. CONCLUZII	52
Bibliografie selectivă.....	58
Lucrări științifice publicate în reviste de specialitate	62
Paricipări la conferințe științifice internaționale	63

Cuvinte cheie: precipitații, izotopii apei, deuteriu, modelul Rayleigh, evapotranspirație.

INTRODUCERE

Orice distribuție a apei în spațiu și timp care alterează bilanțul hidrologic al apelor de suprafață, umidității solului și încărcările apelor subterane conduce la ajustări socio-economice cu implicații asupra activității umane. De aceea cunoașterea parametrilor care pot modifica distribuția spațio-temporală a bilanțului hidrologic are importanță științifică și practică.

Circulația apei în natură este studiată de meteorologie, hidrologie și hidrogeologie. Legătura circuitului natural al apei cu biosfera este făcută de meteorologie, știința solului, biologie, agricultură. Dezvoltarea tehnicilor nucleare a pus la dispoziția cercetătorilor un ansamblu de instrumente de analize specifice -analize izotopice- cu ajutorul cărora se pot valida informațiile din domeniul circuitului apei în natură obținute cu tehnicile non-nucleare și se pot obține noi informații care nu pot fi depistate cu metodele clasice ale științelor mai sus amintite.

Cantitățile de izotopi stabili ai hidrogenului și oxigenului din apele naturale nu sunt constante. Înțelegerea modului în care compoziția izotopică a apei în ciclul său natural este afectată de fenomenele de fracționare izotopică (evaporare, condensare, difuzie, schimb izotopic) nu ar fi fost posibilă fără progresele realizate în analitica izotopilor care au permis măsurarea cu mare precizie a modificărilor mici în concentrația izotopilor hidrogenului și oxigenului din moleculele de apă. Tehnica izotopilor de mediu utilizează variațiile izotopice stabilite în ape de către procesele naturale, care determină o marcă izotopică a apei la scară planetară. Această marcă izotopică naturală nu poate fi controlată de om, ci numai măsurată și utilizată pentru înțelegerea și interpretarea unor probleme din domeniul științelor naturii.

Metoda de studiu utilizată este cea a traserilor izotopici naturali stabili ai apei. Metoda prezintă avantajul tehnicilor cu traseri și în plus aduce avantajele traserilor naturali: sunt ieftini, fiind puși la dispoziție de natură, sunt non-poluanti, non-invazivi, nu perturbă mediul și nu sunt limitați în spațiu și timp ca utilizare, fiind ideali pentru studiul ecosistemelor.

Tehnicile izotopice aplicate în domeniul științelor naturii s-au dezvoltat în ultimii 40 de ani în diferite variante în laboratoarele avansate din Europa și America. Agenția Internațională de Energie Atomică de la Viena dispune de un departament de hidrologie izotopică ce promovează programe internaționale [1].

În țara noastră preocupări legate de utilizarea deuteriului ca traser natural au apărut în cadrul Colectivului de Abundențe Izotopice Naturale de la ITIM Cluj-Napoca. În 1965 dr. Blaga Liviu a abordat problema distribuției izotopice a hidrogenului în zăcămintele de hidrocarburi [2, 3, 4]. Ulterior studiile s-au orientat spre probleme de hidrologia și hidrogeologia zăcămintelor de ape minerale [5] și geotermale [6], a lacurilor de importanță balneoclimaterică [7, 8], a infiltrării apei în sol [9].

În anii 1992-2008 studiile de hidrologie izotopică s-au orientat către ecosisteme [10, 11, 12] deoarece metoda de marcare naturală se pretează cel mai bine la astfel de sisteme.

Interpretarea analizelor izotopice este eficientă și oferă informații de valoare asupra proceselor care se desfășoară în natură numai dacă rezultatele obținute din probele colectate în câmpul experimental sunt de calitate. Pentru a obține calitate este necesar să se respecte toate procedurile de colectare și stocare a probelor, de preparare în vederea analizelor izotopice și efectuarea de măsurători a rapoartelor izotopice pe echipamente performante. Metoda clasică de analiza a rapoartelor izotopice este spectrometria de masă (IRMS), care s-a îmbunătățit continuu ca tehnică de analiză. Mai nou a început să se dezvolte și metoda spectroscopiei de absorbție cu laser-diodă acordabilă (TDLAS), pentru măsurarea rapoartelor izotopice din apă.

Lucrarea este structurată în 5 capitole.

Capitolul 1 prezintă principiile teoretice care stau la baza fenomenului de marcare izotopică naturală a apelor. Sunt analizate procesele staționare și nestaționare de fracționare izotopică ce determină existența procesului de marcare izotopică naturală a apei precum și efectele izotopice induse de aceste fenomene în circuitul natural al apei. Sub acest aspect procesele de fracționare izotopică și distribuția spațio-temporală a izotopilor hidrogenului și oxigenului-18 este importantă pentru înțelegerea și interpretarea rezultatelor privitoare la inputul de apă în diferite rezervoare a sistemului legat de ciclul natural al apei.

În **capitolul 2** este prezentată metodologia experimentală, precum și două variante de determinare a raportului izotopic.

Capitolul 3 este destinat modulului de interpretare a rezultatelor analizelor izotopice din precipitații și a corelațiilor cu diferiți parametri fizici.

Capitolul 4 prezintă detaliat studiul conținutului izotopic al deuteriului și oxigenului-18 în precipitațiile căzute la Cluj-Napoca în perioada 2009-2012, corelații cu diferiți parametri fizici precum și o analiză comparativă a datelor de conținut izotopic din perioada 1975-2008 cu datele din perioada 1975-2012 pentru a se vedea cum sunt influențate datele de conținut izotopic din precipitațiile locale de încălzirea globală din ultimii ani.

Concluziile sunt prezentate în **capitolul 5** iar partea bibliografică studiată este prezentată în încheiere urmată de lista de lucrări publicare și participarea la conferințe.

TERMINOLOGIE

Izotopii stabili ai hidrogenului (^1H - protiu și ^2H – deuteriu, D) și ai oxigenului (^{16}O , ^{17}O și ^{18}O) dau naștere la 9 izotopologi ai apei, cu mase moleculare cuprinse între 18 (cel mai ușor izotopolog - H_2^{16}O) și 22 (cel mai greu izotopolog - $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$).

În natură abundența izotopologilor care conțin mai mult decât unul dintre izotopii grei (^2H , ^{17}O sau ^{18}O) este neglijabilă, ceea ce reduce numărul componentelor importante la patru: $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ și $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$, iar dacă luăm în considerare valorile abundențelor izotopice medii pentru hidrogen și oxigen (**Tabelul 1**), speciile izotopice de interes se reduc la trei: $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ și $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$.

Tabelul 1. Abundența medie a izotopilor stabili ai hidrogenului și oxigenului.

	Izotopul	Abundența (%)
Hidrogen	^1H	99,985
	^2H	0,0155
Oxigen	^{16}O	99,759
	^{17}O	0,037
	^{18}O	0,204

Abundența unei specii izotopice (concentrația izotopică) este definită ca numărul de atomi ai izotopului considerat raportat la numărul total de atomi ai elementului considerat. Exemplul pentru izotopii hidrogenului:

$$c_{^2\text{H}}(\%) = \frac{[^2\text{H}]}{[^1\text{H}+^2\text{H}]} * 100 \quad \text{și} \quad c_{\text{H}}(\%) = \frac{[^1\text{H}]}{[^1\text{H}+^2\text{H}]} * 100$$

$$c_{^2\text{H}}(\text{ppm}) = \frac{[^2\text{H}]}{[^1\text{H}+^2\text{H}]} * 10^6 \quad \text{și} \quad c_{\text{H}}(\text{ppm}) = \frac{[^1\text{H}]}{[^1\text{H}+^2\text{H}]} * 10^6$$

iar pentru apă:

$$c_{^2\text{H}}(\%) = [^2\text{H}_2\text{O}](\%) = \frac{[^2\text{H}^1\text{HO}]}{[^2\text{H}^1\text{HO}]+[^1\text{H}_2\text{O}]} * 100$$

Raportul izotopic (fracția izotopică) într-o specie moleculară este definit ca raportul dintre abundența izotopului rar (greu) la abundența izotopului abundent (ușor) din acea specie, Ex. hidrogenului în apă:

$$^2R_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[^1\text{H}^2\text{HO}]}{[^1\text{H}_2\text{O}]} = \frac{c_{^2\text{H}}}{1 - c_{^2\text{H}}}$$

datorită abundențelor naturale foarte mici ale deuteriului.

Abundența izotopică poate fi exprimată în unități δ (‰ - promil) ca raportul dintre variația fracției izotopice probă - standard și fracția izotopică a standardului:

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{proba}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} * 1000 = \left(\frac{R_{\text{proba}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) * 1000$$

Pentru conținutul izotopic dintr-o specie moleculară notațiile δ trebuie să fie urmate de simbolul izotopului urmărit și de standardul utilizat. Ex: $\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$.

Pentru conținutul izotopic al apei se utilizează următoarele standarde distribuite de IAEA (International Atomic Energy Agency) Viena:

- V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) preparat din apă de ocean distilată care are următoarele valori a rapoartelor izotopice:

$$\gt \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 0 \text{ ‰} \qquad \delta^2\text{H}_{\text{SMOW}} = 0 \text{ ‰}$$

- pentru apa izotopică foarte sărăcită se utilizează standardul SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation)

$$\gt \delta^{18}\text{O}_{\text{SLAP}} = -55.50 \text{ ‰ V-SMOW} \qquad \delta^2\text{H}_{\text{SLAP}} = -428.0 \text{ ‰ V-SMOW}$$

- la valori intermediare se utilizează standardul GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation)

$$\gt \delta^{18}\text{O}_{\text{GISP}} = -24.78 \text{ ‰ V-SMOW} \qquad \delta^2\text{H}_{\text{GISP}} = -189.5 \text{ ‰ V-SMOW}$$

Procesul de fracționare izotopică între două specii moleculare este cuantificat cu ajutorul factorului de fracționare izotopică care se definește ca raportul fracțiilor izotopice a celor două specii moleculare:

$$\alpha_{1-2} = \frac{R_1}{R_2} = \frac{(\text{greu}/\text{usor})_{\text{specia 1}}}{(\text{greu}/\text{usor})_{\text{specia 2}}} = \frac{\frac{[{}^2\text{H}]}{[{}^1\text{H}]_1}}{\frac{[{}^2\text{H}]}{[{}^1\text{H}]_2}}$$

În procesul de evaporare al apei factorul de fracționare izotopică este definit ca raportul dintre abundența relativă a deuteriului dintr-o fază (*l*) la abundența relativă a deuteriului în cealaltă fază (*v*):

$$\alpha_{l-v} = \frac{R_l}{R_v} = \frac{\frac{[{}^1\text{H}^2\text{HO}]_l}{[{}^1\text{H}_2\text{O}]_l}}{\frac{[{}^1\text{H}^2\text{HO}]_v}{[{}^1\text{H}_2\text{O}]_v}} \quad \text{sau} \quad \alpha_{v-l} = \frac{R_v}{R_l} = \frac{\frac{[{}^1\text{H}^2\text{HO}]_v}{[{}^1\text{H}_2\text{O}]_v}}{\frac{[{}^1\text{H}^2\text{HO}]_l}{[{}^1\text{H}_2\text{O}]_l}} \Rightarrow \alpha_{l-v} = \frac{1}{\alpha_{v-l}}$$

Când $\alpha > 1$ faza *l* (lichid) este îmbogățită în izotopul greu, iar dacă $\alpha < 1$ faza *l* este sărăcită în izotopul greu. În general efectul izotopic este mic $\alpha \approx 1$, și din acest motiv se utilizează mărimea ε (îmbogățirea), aceasta fiind deviația de la 1 a factorului de fracționare. Concentrarea ($\varepsilon > 0$) sau sărăcirea ($\varepsilon < 0$) izotopului greu în faza 1 (lichid) relativ la faza 2 (vapori).

$$\varepsilon_{1-2} = \alpha_{1-2} - 1 = \frac{R_1}{R_2} - 1 \quad \text{și} \quad \varepsilon_{1-2} = \frac{-\varepsilon_{2-1}}{1 + \varepsilon_{2-1}} \approx -\varepsilon_{2-1}$$

Deoarece ε este un număr mic, se exprimă în general în ‰. Exemplu: $\varepsilon = 0.005$ este definit ca 5‰.

Pentru transformarea de fază utilizând simbolul *l* pentru lichid, *v* pentru vapori și *st* pentru standard avem relațiile:

$$\varepsilon_{l-v} = \alpha_{l-v} - 1 = \frac{R_l}{R_v} - 1 \quad \text{și} \quad \varepsilon_{l-v} = \frac{-\varepsilon_{v-l}}{1 + \varepsilon_{v-l}} \approx -\varepsilon_{v-l} \Rightarrow \alpha_{l-v} = \frac{R_l}{R_v} = \frac{\delta_l + 1000}{\delta_v + 1000}$$

$$\varepsilon_{l-v} = \alpha_{l-v} - 1 = \frac{R_l / R_{st} - R_v / R_{st}}{R_v / R_{st}} = \frac{(\delta_l + 1) - (\delta_v + 1)}{\delta_v + 1} = \frac{\delta_l - \delta_v}{\delta_v + 1} \approx \delta_l - \delta_v \Rightarrow \delta_v = \delta_l - \varepsilon_{l-v}$$

1. ASPECTE TEORETICE

1.1. FRAȚIONAREA IZOTOPICĂ A APEI ÎN NATURĂ.

Fenomenul prin care se induc diferențe în conținutul de izotopi ai elementelor moleculelor, având ca și consecință modificări în proprietățile fizice și în comportarea chimică a moleculelor, este definit ca fracționare izotopică. În timpul fracționării izotopice, izotopii grei și ușori se partiționează diferit între doi compuși sau faze.

Fracționarea izotopică are loc deoarece energia de legătură a fiecărui izotop este ușor diferită, izotopii mai grei având legături mai puternice și viteze de reacție mai mici. Diferența între energiile de legătură și vitezele de reacție sunt proporționale cu diferența de masă dintre izotopi.

Lucrarea de față prezintă studiul efectelor izotopice ale apei în natură, cu referire specială la izotopii stabili ai hidrogenului și speciile $^1\text{H}_2\ ^{16}\text{O}$ și $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$.

1.1.1. Procesul de evaporare

Fracționarea izotopică are loc în orice reacție termodinamică datorită diferențelor în vitezele de reacție pentru diferite specii moleculare. Rezultatul este o concentrație disproportționată a unui izotop față de altul într-o parte a reacției. Fracționarea izotopică este cuantificată cu ajutorul mărimii α . Pentru fracționarea la echilibru mărimea α este o cantitate termodinamică ce nu depinde de drumul sau mecanismul de desfășurare a reacțiilor, ci numai de diferențele între energiile reactanților.

Factorul de fracționare definit ca raportul dintre conținutul de izotop greu din cele două faze depinde de temperatură. O aproximare generală a expresiei pentru factorul de fracționare în funcție de temperatură se poate scrie astfel:

$$\alpha = Ae^{B/T}$$

unde coeficienții A și B nu depind de temperatură dar conțin cantități independente de temperatură (masă și frecvență de vibrație). La temperaturi ridicate contribuțiile energiilor de translație și rotație devin importante și echilibrează contribuția energiei de vibrației la fracționarea izotopică, astfel că la temperaturi ridicate $\alpha \cong 1$ și efectele izotopice tind către zero la temperaturi mari.

1.1.1.1. Evaporarea în condiții staționare

1.1.1.1.1. Factorul de fracționare izotopică α

Factorul de fracționare la evaporarea și condensare apei se definește ca raportul dintre valorile concentrației unui izotop înainte și după fracționare, depinde de temperatură și de viteza reacției care determină fracționarea. Primele determinări a valorilor α au fost efectuate în 1933 [13] și 1935 [14] obținându-se următoarele formule:

$$\alpha_{2H} = 0,86 \times \exp(130/RT) \quad \alpha_{18O} = 0,987 \times \exp(13/RT)$$

Valorile α_{2H} cele mai cunoscute se datoresc lui Merlivat (1963) [15].

1.1.1.1.2. Legea lui Rayleigh

Schimbarea concentrației componentului greu izotopic într-un sistem de două faze va fi considerată în relație cu evaporarea izotermă din cantitatea inițială de apă. Vaporii sunt transportați continuu din sistem și procesul are loc atât de încet încât virtual există echilibru la suprafața celor două faze. Relațiile evaporării Rayleigh cu notațiile δ devin:

$$R_l = R_{l_0} F^{\left(\frac{1}{\alpha_{l-v}} - 1\right)} \quad R_v = R_{l_0} \cdot \frac{1 - F^{\frac{1}{\alpha_{l-v}} - 1}}{1 - F}$$

$$\delta_v = (\delta_{l_0} + 1000) \frac{1 - F^{\frac{1}{\alpha_{l-v}} - 1}}{1 - F} - 1000 \quad \delta_l = (\delta_{l_0} + 1000) F_l^{\frac{1}{\alpha} - 1} - 1000$$

1.1.1.2. Evaporarea în condiții nestaționare

Toate rezultatele obținute pe baza presupunerii condițiilor de echilibru reprezintă o aproximare mai mult sau mai puțin bună a proceselor reale naturale. Ele sunt strict adevărate doar în procese infinit de lente, care se desfășoară în condiții foarte clar delimitate (controlate). Ca proces de fracționare izotopică, evaporarea a fost studiată și din punct de vedere nestaționar deoarece procesele naturale nu au loc la echilibru în plus intervenind factori cinetici care modifică mult valoarea lui α din procesul de evaporare Rayleigh [16-24].

1.1.2. Procesul de condensare

1.1.2.1 Condensare izotermă dintr-o cantitate limitată de vapori

Precipitațiile se formează prin condensarea umidității din atmosferă după un proces Rayleigh și îndepărtarea lor imediat după formarea distilatului. Precipitațiile sunt îmbogățite izotopic comparativ cu vaporii din care provin, dar compoziția lor izotopică devine progresiv sărăcită în izotopii grei ai apei pe măsură ce procesul de condensare evoluează, tinzând către valoarea concentrațiilor izotopice inițiale ale vaporilor din care provin. Primele fracțiuni ale descărcării unui nor sunt mai îmbogățite în izotopii grei ai apei comparativ cu ultimele fracțiuni ale condensului.

1.1.2.2. Condensarea în regim nestaționar

Condensarea izotermă nu are loc niciodată în atmosferă. Orice formare de precipitații este cauzată de diferite tipuri de procese de răcire. Nu se poate utiliza compoziția izotopică a cantității de precipitații căzute ca un indicator al temperaturii de condensare deoarece compoziția izotopică a precipitațiilor este funcție de mai mulți

parametrii care acționează deodată, se întrepătrund și se influențează unul pe celălalt, astfel că în final compoziția izotopică reprezintă procesele fizico-chimice care au loc cu fracționare izotopică în globalitate.

În absența unor date adecvate asupra comportării deuteriului în condiții atât de complicate este necesar să se folosească o imagine oarecum exagerat de simplificată a evenimentelor meteorologice pentru a examina acceptabilitatea teoriei fizice a fracționării izotopice.

1.2. EFECTE IZOTOPICE ASOCIATE APEI ÎN CICLUL SĂU NATURAL

Ca instrument de studiu în hidrologie și climatologie izotopii de mediu au captat interesul lumii științifice pentru aplicabilitatea lor practică. Lumea științifică s-a adunat în grupuri de lucru pentru contribuții științifice la cunoașterea schimbărilor globale de climă care au loc. Organisme internaționale sub patronajul IAEA-Viena colectează date de la stațiile GNIP (**G**lobal **N**etwork for **I**sotopes in **P**recipitation) relativ la compoziția izotopică a precipitațiilor [25]. Cum compoziția izotopică a precipitațiilor depinde de locul și condițiile de formare a acestora și de istoria călătoriei lor, precipitațiile prezintă o distribuție izotopică în spațiu și timp în acord cu efectele izotopice cauzate de procesele discutate mai sus. Efectele cauzate de procesele de evaporare – condensare pot fi grupate după scala la care își exercită acțiunea:

1. Global
 - a. Efectul de latitudine
 - b. Efectul continental
2. Local
 - a. Efectul de altitudine
 - b. Efectul sezonier
 - c. Efectul de cantitate

2. METODOLOGIA EXPERIMENTALĂ

Corelarea și interpretarea analizelor izotopice este cu atât mai bună și oferă informații de mare valoare științifică asupra proceselor care se desfășoară în natură numai dacă rezultatele obținute din probele colectate în câmpul experimental sunt de calitate. Pentru a obține calitate este necesar să se respecte toate procedurile de colectare și stocare a probelor, de preparare în vederea analizelor izotopice și efectuarea de măsurători a rapoartelor izotopice pe echipamente performante. Metoda clasică de analiza a rapoartelor izotopice este spectrometria de masă (IRMS), care s-a îmbunătățit continuu ca tehnică de

analiză. Mai nou a început să se dezvolte și metoda spectroscopiei de absorbție cu laser-dioda acordabilă (TDLAS), pentru măsurarea rapoartelor izotopice din apă.

2.1. DETERMINAREA RAPORTULUI IZOTOPIC

2.1.1. Spectrometrul de masă (IRMS)

Măsurătorile de *concentrație a deuteriului* s-au efectuat cu un spectrometru de masă de Thomson THN 202 (tip CEA Saclay, Franța) de tip Nier (**Fig. 1**) și este specializat pentru determinări de concentrație a deuteriului la valori naturale [26]. Din punct de vedere principial spectrometrul de masă se bazează pe devierea și separarea particulelor încărcate electric la deplasarea perpendiculară pe liniile de forță ale unui câmp de inducție magnetică și are aceleași blocuri funcționale ca și orice alt spectrometru de masă.

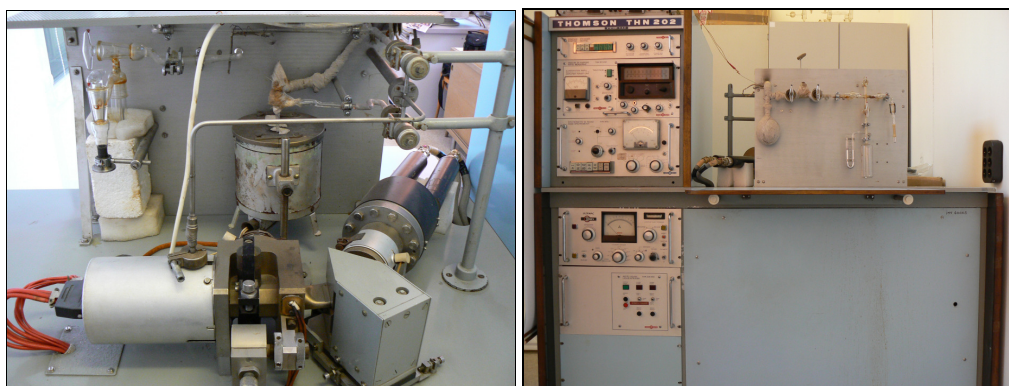


Fig. 1. Spectrometrul de masa Thomson THN 202.

2.1.2. Analizorul de izotopi din apa lichidă (LWIA)

Probele măsurate cu Spectrometru de Masă Thomson THN 202 au fost măsurate comparativ cu Analizorul de izotopi din apa lichidă (LWIA) de la Los Gatos Research (LGR) de tipul DLT-100 (**Fig. 2**).

Acest analizor utilizează spectroscopia laser de absorbție utilizând ca principiu de funcționare Legea lui Beer, care poate fi exprimată astfel:

$$\frac{I_0}{I_\nu} = e^{-SL\chi P \phi_\nu}$$

unde I_ν reprezintă intensitatea transmisă prin mostră la frecvența ν , I_0 este intensitatea laser (de referință) anterioară traversării celulei, P este presiunea gazului, S este intensitatea de absorbție a probei tranzitate, L este lungimea drumului optic, χ este proporția de amestec, și ϕ_ν este funcția de formă liniară a tranziției la frecvența ν .

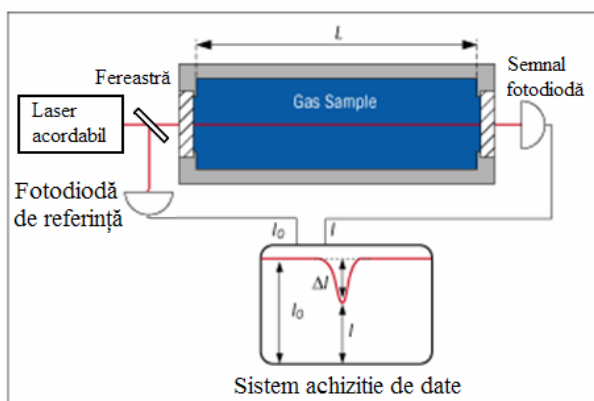


Fig. 2. Schema spectroscopiei de absorbție laser. [27].



Fig. 3. Analizorul de izotopi din apa lichidă.

Analizorul de izotopi din apa lichidă furnizează măsurători pentru $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ și D/H din mostrele de apă lichidă, cu o mare precizie. Prin dotarea analizorului cu un autoinjector este permisă derularea măsurătorilor pe termen lung fără intervenția utilizatorului (Fig. 3). Precizia măsurătorilor pentru analizorul de izotopi din apa lichidă DLT-100 este de 0,6‰ (0,15 ppm) pentru D/H și de 0,2‰ (0,1 ppm) pentru $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

3. INTERPRETAREA REZULTATELOR

Măsurătorile concentrației izotopilor stabili ai hidrogenului și oxigenului din probe de apă (ape naturale sau ape extrase din diferite materiale - plante, sucuri, roci, materiale organice) constituie baza de date care ajută la obținerea de informații științifice noi sau care să valideze informațiile vechi obținute cu metodele clasice. Legat de conținutul izotopic din apă, întrebările care se pun cercetătorilor sunt:

1. Cum și de ce variază valorile conținutului izotopic în apă în cadrul ciclului său natural: periodic, aleatoriu, după ce legi?
2. Care este distribuția în timp și spațiu a conținutului izotopic în apa de pe Pământ?
3. Care este magnitudinea și modelul de variație a modificărilor compoziției izotopice a apei într-un sistem natural din hidrosferă, biosferă, litosferă?
4. Care și cât de mari sunt interacțiile dintre componentele unui sistem natural care contribuie la modificarea compoziției izotopice a apei?
5. Care este timpul de răspuns între interacții?

Considerațiile teoretice dau răspuns la prima întrebare: de ce și cum variază compoziția izotopică într-un proces fizic la care participă apa (evaporare, condensare, sublimare, difuzie, percolare și infiltrare, transpirație, schimb izotopic, convecție termică, amestecare). Următoarele întrebări își găsesc răspuns în informațiile obținute în cercetări bazate pe măsurători a compoziției izotopice din probe de apă colectate în situ corelate cu alți parametri care caracterizează procesul sau locația.

În principiu, trebuie analizate următoarele aspecte:

1. variația în timp a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ măsurate;
2. variația în spațiu a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ măsurate;
3. domeniul de variație al valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ măsurate;
4. corelații ale valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ și corelațiile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ cu alți parametri.

În ciclul natural al apei, precipitațiile constituie input pentru multe sisteme naturale, iar apa din circuitul sau natural constituie vectorul principal purtător al poluanților în natură. De aceea, în studiul izotopic al apei naturale, studiul izotopic al precipitațiilor este primul pas în cercetări, iar abordarea teoretică este făcută numai pentru procesele care modifică esențial conținutul izotopic al precipitațiilor. Cu datele de conținut izotopic din precipitații se pot obține informații legate de legătura dintre precipitații, ca input, apa stocată în diferite rezervoare ale unui sistem natural și apa output din sistemul considerat (ex. din sistemul atmosferă - sol - plante).

Metodologia de interpretare a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ măsurate din probe de ape ține seama de cerințele de bază care trebuie îndeplinite pentru studiile de mediu.

3.1. SCALA DE TIMP

Distribuția în timp a valorilor măsurate este dată de scala de timp aleasă. Scala de timp este aleasă în funcție de frecvența măsurătorilor care trebuie să fie adecvate scopului urmărit în cercetare, iar durata de timp trebuie să acopere desfășurarea întregului proces care controlează fluxul de apă.

Pentru studiul proceselor și componentelor din ciclul natural al apei prin metode izotopice, durata minimă de studiu pentru date preliminare este de un an și jumătate, perioada care să acopere un ciclu meteoric complet, iar pentru un studiu complet care cuprinde rezultate preliminare, verificare și validare a rezultatelor și modelelor elaborate perioada ideală a măsurătorilor este de 4 ani.

3.2. SCALA SPAȚIALĂ

Scala spațială aleasă ne dă distribuția în spațiu a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ măsurate din probe de ape naturale care au răspândire continuă (unidimensional -pe verticală sau orizontală-, bidimensional în reprezentare 2D și/sau tridimensional în reprezentare 3D). Pentru alegerea celei mai potrivite scale spațiale este necesar ca măsurătorile să fie făcute pe probe colectate într-o selecție reprezentativă de puncte de probare ecosisteme (punctele de colectare să fie dependente unul de altul, dar valorile pot avea heterogeneitate spațială) și să se identifice scala spațială maximă unde condițiile de omogenitate sunt constante (conceptul de volum elementar reprezentativ) care va fi aria de colectat probe. Scala

spațială trebuie aleasă în funcție de întinderea procesului studiat, de întinderea în spațiu a efectelor unor perturbații (evenimente extreme), de precizia măsurărilor (ex.: nu se va putea pune în evidență efectul datorat altitudinii în compoziția izotopică a oxigenului 18 din precipitații dacă se fac măsurători cu o precizie de $\pm 0,1\%$ din probe de precipitații luate la intervale de 100m și efectul este altitudine este de $0,15\%/100m$).

3.3. DOMENIUL DE VARIAȚIE A CONȚINUTULUI IZOTOPIC DIN PRECIPITAȚII

Ca input principal de apă în sol, precipitațiile au compoziția izotopică diferită în funcție de aria de proveniență a masei de aer umed, de fenomenele care au loc de-a lungul traiectoriei de mișcare a masei de aer umed și de temperatura de condensare. Datorită proceselor de fracționare izotopică, valorile δ^2H și $\delta^{18}O$ din precipitații variază atât temporal cât și spațial la scară globală, regională și locală. Semnătura izotopică a precipitațiilor este cea care stă la baza studiilor izotopice ale ciclului apei în natură. Din datele de conținut izotopic al precipitațiilor înregistrate pe termen lung la stațiile racordate la rețeaua GNIP-IAEA Viena, domeniul de variație al evenimentelor de precipitații pentru deuteriu este $-450\% < \delta^2H < +100\%$, respectiv $-50\% < \delta^{18}O < +50\%$, pentru oxigen-18, iar pentru valorile medii multi-anzuale domeniul de variație al deuteriului este $-271,7\% < \delta^2H < 32,6\%$ respectiv $-35,5\% < \delta^{18}O < 2,8\%$ pentru oxigen-18 [28].

3.4 CORELAȚII ALE VALORILOR δ^2H ȘI $\delta^{18}O$

3.4.1. Covarianța valorilor δ^2H și $\delta^{18}O$

Conținutul izotopic al precipitațiilor este dictat în primul rând de fracționarea izotopică la evaporare și condensare. Conținutul izotopic al precipitațiilor și covarianța valorilor δ^2H și $\delta^{18}O$ reflectă originea masei de apă din nori, altitudinea, latitudinea, apropierea de coastele marine, regimul de precipitații, dinamica masei de aer, într-un cuvânt istoria precipitațiilor căzute. Variația temperaturii cu latitudinea, altitudinea, sezonul și factorii geografici (depărtarea sau apropierea de zonele marine) conduce la variabilități a conținutului izotopic din precipitații. În plus regimul pluviometric, dinamica masei de aer și orografia contribuie suplimentar la fracționările izotopice.

Craig [29] și Dansgaard [30] au găsit o relație liniară între valorile $\delta^{18}O$ și δ^2H din precipitațiile monitorizate în stații de pe întreg globul și care au fost arondate AIEA Viena. Dreapta de regresie a corelației δ^2H - $\delta^{18}O$ se numește dreapta lui Craig sau Global Meteoric Water Line (GMWL) și are panta de 8 și interceptia de 10.

$$\delta^2H = 8 \delta^{18}O + 10$$

Dreapta de corelație a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ pentru o singură locație se numește Local Meteoric Water Line (LMWL) și poate fi semnificativ diferită de GMWL. Astfel, pentru precipitațiile care au suferit evaporări puternice sau amestecări cu fronturi evaporate puternic, linia LMWL are valori între 2 și 5 și intersectează linia meteorica globală la valoarea compoziției izotopice neevaporate.

3.4.2. Relația cu temperatura

Dansgaard [30] în analiza sa clasică a prezentat relația empirică între mediile anuale ale $\delta^{18}\text{O}$ din precipitații și temperatura aerului de suprafața locală, derivată din datele adunate în timpul primilor 3 ani de operare a rețelei IAEA/WMO. Relația a fost dezvoltată pentru stațiile costale cu latitudini nordice medii și mari. Panta acestei relații este $0,69\text{‰} / ^\circ\text{C}$ pentru $\delta^{18}\text{O}$ și $5,6\text{‰} / ^\circ\text{C}$ pentru δD .

În principiu, trei tipuri diferite de relații izotop-temperatură pot fi derivate din baza de date a rețelei IAEA/WMO: (1) relația spațială între mediile pe termen lung (anuale) ale $\delta^{18}\text{O}$ (δD) din precipitații și temperatura aerului de suprafață pentru diferite stații; (2) relația temporală dintre schimbările pe termen scurt (sezoniere) ale $\delta^{18}\text{O}$ (δD) și temperatura pentru o singură stație sau pentru un grup de stații, și (3) relația temporală între schimbările pe termen lung (multianuale) ale $\delta^{18}\text{O}$ (δD) și temperatura pentru o anumită locație.

4. IZOTOPII STABILI AI APEI ÎN STUDIUL PROCESELOR DE MEDIU. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Determinările concentrației izotopilor stabili ai apei stau la baza multor aplicații în cercetarea proceselor și fenomenelor care se desfășoară în ciclul natural al apei. Studiile de transport a apei în ciclul său natural utilizând ca trăsori naturali izotopii stabili ai hidrogenului și oxigenului au la bază determinări a concentrațiilor izotopice din probe de precipitații, precipitațiile fiind unul din inputurile principale de apă în diferite rezervoare de apă din componentele ciclului natural al apei. Ca și constituenți integrali în moleculele de apă, izotopii de mediu ^2H , T, ^{18}O , sunt trăsori ideali ai mișcării apei, pentru că ei sunt foarte sensibili la stresul ambiental și la reacțiile care au loc în natură, iar răspunsul izotopic timp/spațiu al sistemelor naturale la orice modificare este foarte prompt. Din punctul de vedere al circuitului apei, ^2H și ^{18}O sunt trăsori ideali, îndeplinind toate caracteristicile impuse unui trasor.

4.1. STUDIUL IZOTOPIC AL PRECIPITAȚIILOR LOCALE

Din punct de vedere geografic, municipiul Cluj-Napoca este situat în cadrul Culoarului Someșului Mic, zonă situată la contactul a trei mari unități geografice: Câmpia

Transilvaniei, Podișul Someșan și Munții Apuseni, la altitudine medie de 360 m, fiind intersectat de paralela 46°46' latitudine nordică și meridianul 23°36' longitudine estică.

Situarea geografică este resimțită și în caracteristicile climatice ale orașului. Climatul municipiului Cluj-Napoca este de tip continental moderat, specific regiunilor de deal din nord-vestul țării, cu deosebiri locale rezultate din poziția orașului, aflat la adăpostul Munților Apuseni, și de particularitățile reliefului, care determină modificări substanțiale în procesele ce caracterizează circulația generală a atmosferei.

Demararea măsurătorilor de concentrații izotopice a hidrogenului din precipitațiile locale (la Cluj-Napoca) debutează în anul 1974 de către dr. Liviu Blaga. Până în 1975 cercetările legate de precipitațiile locale s-au efectuat în lipsa unui pluviometru adecvat, urmând ca din 1975 Departamentul de Abundențe Izotopice Naturale din cadrul Institutului de Izotopi Stabili Cluj-Napoca, să dețină și un pluviometru adecvat studiilor. După 1990 cercetările izotopice ale precipitațiilor locale sunt continuate de dr. Feurdean Victor [31, 32, 33] urmând ca autorul tezei să preia baza de date izotopice a precipitațiilor începând cu anul 2009 și astfel studiile să poată fi continuate și completate cu date legate de oxigen 18.

Măsurătorile de conținut izotopic și cantitatea de precipitație se efectuează din fiecare probă colectată din evenimentul de precipitație. Cu valorile înregistrate pentru fiecare eveniment de precipitație ale acestor două mărimi se calculează valorile medii lunare, anuale sau multianuale

Valorile medii ponderate ale conținutului izotopic din precipitații este specific pentru un anumit sezon și pentru o anumită arie unde se resimt aceleași influențe meteorologice (temperatură medie, direcție de mișcare a maselor de aer, umiditate atmosferică).

Trebuie avut în vedere faptul că locația Cluj-Napoca trebuie privit nu ca punct unde se formează precipitațiile ci ca punct de descărcare a precipitațiilor

4.1.1. Studiul conținutului izotopic al $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ în precipitațiile căzute la Cluj-Napoca în perioada 2009-2012

Perioada 2009-2012 cuprinde valorile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ înregistrate în precipitațiile locale, valorile $\delta^2\text{H}$ fiind o continuare a activității demarate în 1975, iar valorile $\delta^{18}\text{O}$ fiind o noutate pentru România.

Scopul studiului este de a prezenta, analiza și discuta datele compoziției izotopice a precipitațiilor locale.

Importanța studiului constă în aceea că informațiile obținute din conținutul izotopic al precipitațiilor furnizează primul pas în înțelegerea completă a inputului de apă în diferite rezervoare a sistemului legat de ciclul natural al apei.

Utilitatea acestui studiu constă în:

1. Crearea unei baze de date izotopice, pentru cercetări fundamentale și aplicative viitoare utilizând traserii izotopici naturali ai apei legate de:
 - a. circulația apei în natură (atmosfera-climatologie, litosferă-hidrologie, hidrogeologie, carstologie, industria extractivă, biosferă-dendrologie, agricultură, silvicultură), pentru verificarea și îmbunătățirea modelelor existente;
 - b. trasabilitatea unor produse agro-alimentare (legume, fructe, vinuri, sucuri de fructe, uleiuri);
 - c. paleoarhive.
2. Integrarea datelor izotopice în baza de date GNIP a Agenției Internaționale de Energie Atomică de la Viena, pentru a se mari gradul de confidență a hărților izotopice pentru zona Transilvania, hărțile fiind realizate prin interpolare.

În principiu, pentru o singură stație, cu datele de conținut izotopic din precipitații se pot obține 3 corelații :

1. relație temporală între schimbările pe termen scurt a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ cu parametrii meteorologici (în principal temperatura și cantitatea de precipitații), din analiza datelor înregistrate pentru fiecare eveniment de precipitație;
2. relație temporală între schimbările pe termen mediu și lung a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ cu temperatura și cantitatea de precipitații, din analiza mediilor datelor înregistrate pe mai mulți ani de monitorizare;
3. corelația spațială a datelor înregistrate, din comparația datelor înregistrate pentru stația studiată și datele din literatură.

În acest context, studiul izotopic al precipitațiilor căzute la Cluj-Napoca urmărește să determine variabilitatea compoziției izotopice a evenimentelor de precipitații și a mediilor lunare, să coreleze aceste variații cu parametrii meteorologici generali, să determine factorii care influențează semnătura izotopică a precipitațiilor, să calculeze relațiile $\delta^2\text{H} - T$, $\delta^{18}\text{O} - T$, să compare valorile cu datele din literatură.

4.1.1.1. Seria de timp a valorilor $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ pentru perioada 2009-2012

Discuțiile pentru seria de timp 2009-2012 (**Fig. 4**) sunt axate pe caracterizarea din punct de vedere a compoziției izotopice a valorilor $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$, pe evidențierea caracterului sezonier a valorilor și a similitudinii între profilele temporale, punerea în evidență a valorilor anormale, a evenimentelor extreme și validarea rezultatelor obținute cu date de la stațiile meteo.

În timpul perioadei de monitorizare (2009-2012) valorile conținutului de deuteriu ($\delta^2\text{H}$) și oxigen 18 ($\delta^{18}\text{O}$) din toate evenimentele de precipitații succesive căzute (**Fig. 4**) sunt cuprinse între:

$$-213,70\text{‰} < \delta^2\text{H} < +15,11\text{‰} \quad \text{respectiv} \quad -28,25\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < +5,76\text{‰}$$

Domeniul valorilor înregistrate se încadrează în domeniul de valori obținute la nivel global pentru un areal continental, situat la distante mari de ocean sau mare.

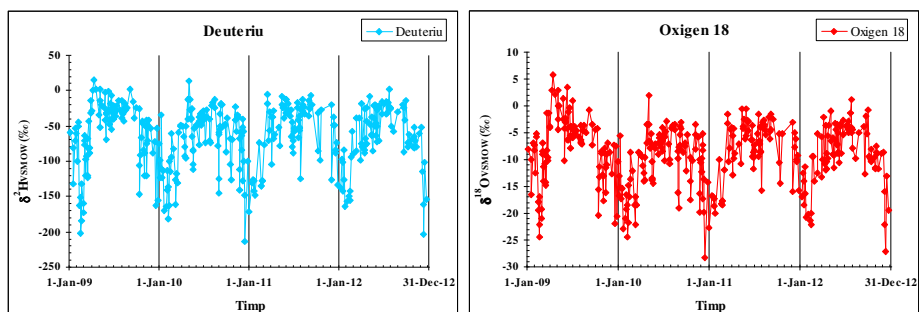


Fig. 4. Seria de timp 2009-2012 a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ din toate evenimentele succesive de precipitații căzute la Cluj-Napoca.

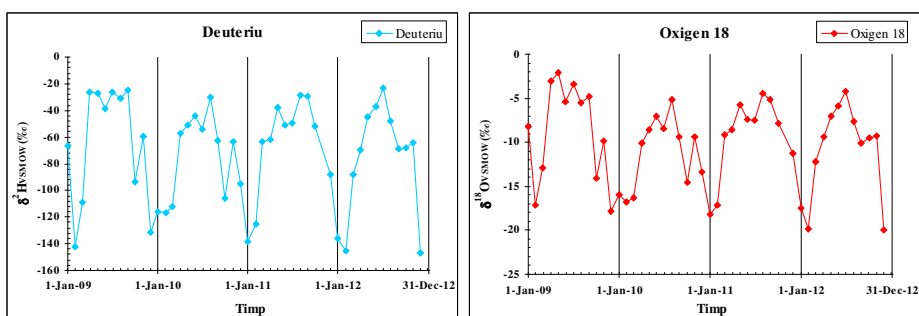


Fig. 5. Seria de timp 2009-2012 a valorilor medii lunare (medie ponderată) $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ din precipitațiile căzute la Cluj-Napoca.

Valorile medii ponderate lunare pentru $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ (**Fig. 5**) sunt cuprinse între:

$$-146,6\text{‰} < \delta^2\text{H} < -23,24\text{‰} \quad \text{respectiv} \quad -19,98\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < -2,16\text{‰}$$

Seriile de timp 2009-2012 a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ (**Fig. 4 ,5**) pun în evidență:

1. caracterul sezonier al valorilor înregistrate: vara valori ridicate, iarna valori scăzute în corelație cu temperatura medie a sezonului. Amplitudinea semnalului izotopic al variației sezoniere este mare, reflectând bine caracterul continental al climei locale.
2. similaritate între profilele $\delta^2\text{H}$ -timp și $\delta^{18}\text{O}$ -timp;
3. variabilități mari a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ de la un eveniment de precipitație la altul, evidențiindu-se câteva cazuri când sau depășit mult variațiile caracteristice unui sezon, aceste cazuri subliniind valorile anormale: valori $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ corespunzătoare sezonului rece înregistrate în precipitațiile de vară și valori $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ corespunzătoare sezonului cald înregistrate în precipitațiile căzute iarna.
4. evenimentele extreme: valori maxime și minime înregistrate.

4.1.1.2. Corelația perechilor de valorilor $\delta^2\text{H}$ – $\delta^{18}\text{O}$ pentru perioada 2009-2012

Cu perechile de valorile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ din evenimentele de precipitații se construiește graficul dreptei de regresie, dreapta denumită de către Craig dreapta apei

meteorice (Meteoric Water Line). Aceasta are pentru fiecare areal alți parametri, fapt pentru care ea se denumește dreapta meteorică locală (Local Meteoric Water Line). Valorile diferite ale parametrilor pun în evidență influența factorilor de mediu locali asupra izotopiei precipitațiilor.

Ecuțiile dreptelor de regresie pentru valorile $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ înregistrate pentru toate evenimentele de precipitații (**Fig. 6**) sunt următoarele:

2009	$\delta^2\text{H}=7,27*\delta^{18}\text{O}-3,0$	$R^2 = 0,9241;$
2010	$\delta^2\text{H}=7,71*\delta^{18}\text{O}+9,0$	$R^2 = 0,9785;$
2011	$\delta^2\text{H}=7,76*\delta^{18}\text{O}+4,5$	$R^2 = 0,9798;$
2012	$\delta^2\text{H}=7,58*\delta^{18}\text{O}+3,6$	$R^2 = 0,9767;$
2009 - 2012	$\delta^2\text{H}=7,45*\delta^{18}\text{O}+2,4$	$R^2 = 0,9571;$

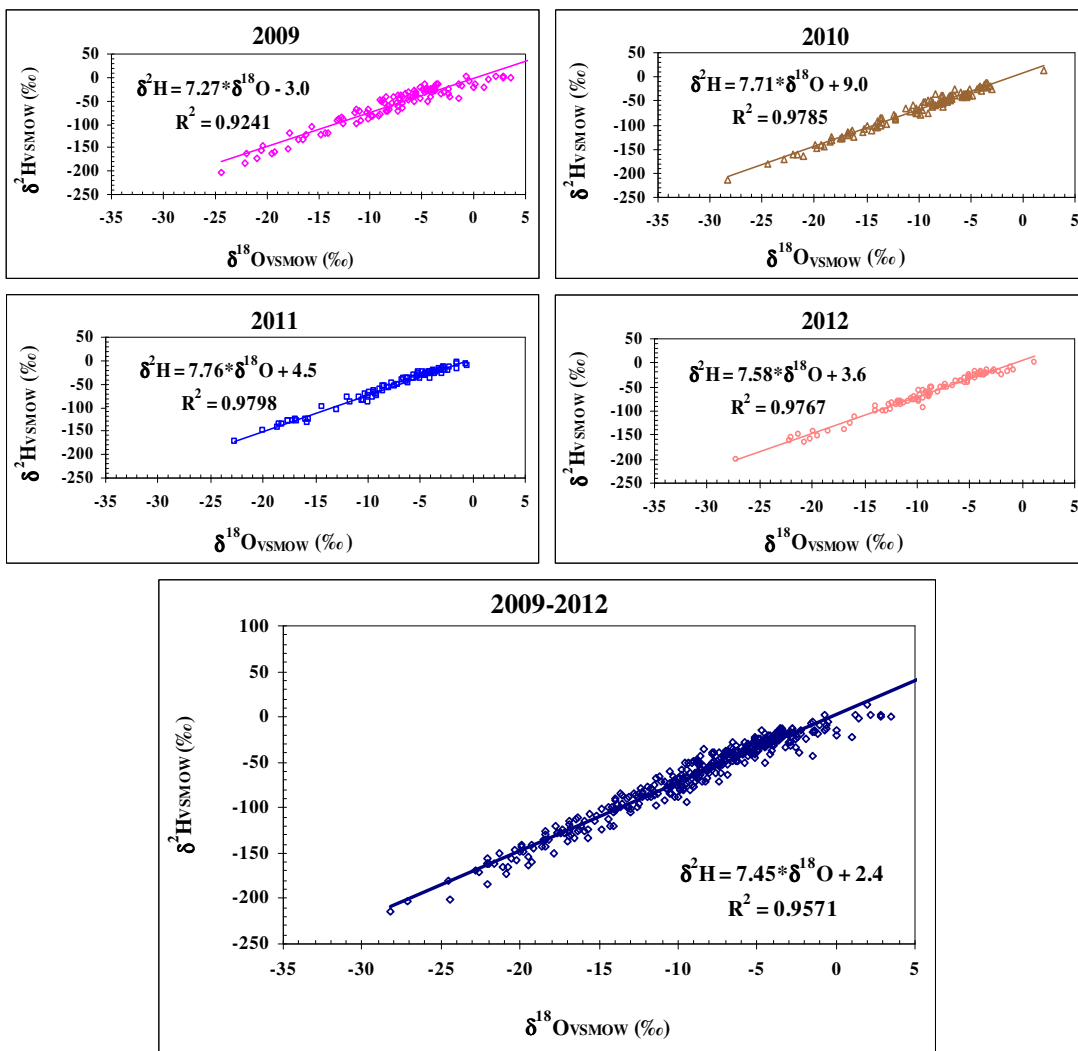


Fig. 6. Corelația perechilor $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ bazate pe evenimentele de precipitații din perioada 2009 - 2012.

Ecuțiile dreptelor de regresie pentru valorile medii lunare (medii ponderate) $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ (Fig. 7) sunt următoarele:

2009	$\delta^2\text{H}=7,62*\delta^{18}\text{O}+1,4$	$R^2 = 0,9491$;
2010	$\delta^2\text{H}=7,83*\delta^{18}\text{O}+12,4$	$R^2 = 0,9860$;
2011	$\delta^2\text{H}=8,06*\delta^{18}\text{O}+9,1$	$R^2 = 0,9937$;
2012	$\delta^2\text{H}=7,98*\delta^{18}\text{O}+9,8$	$R^2 = 0,9947$;
2009 - 2012	$\delta^2\text{H}=7,71*\delta^{18}\text{O}+6,5$	$R^2 = 0,9706$;

Se poate observa că panta dreptelor de regresie pentru perechile de valori $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$, diferă puțin de la un an la altul, iar factorul de corelație între valorile $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ este foarte bun, atât pentru fiecare an individual cât și pentru intervalul de timp 2009-2012.

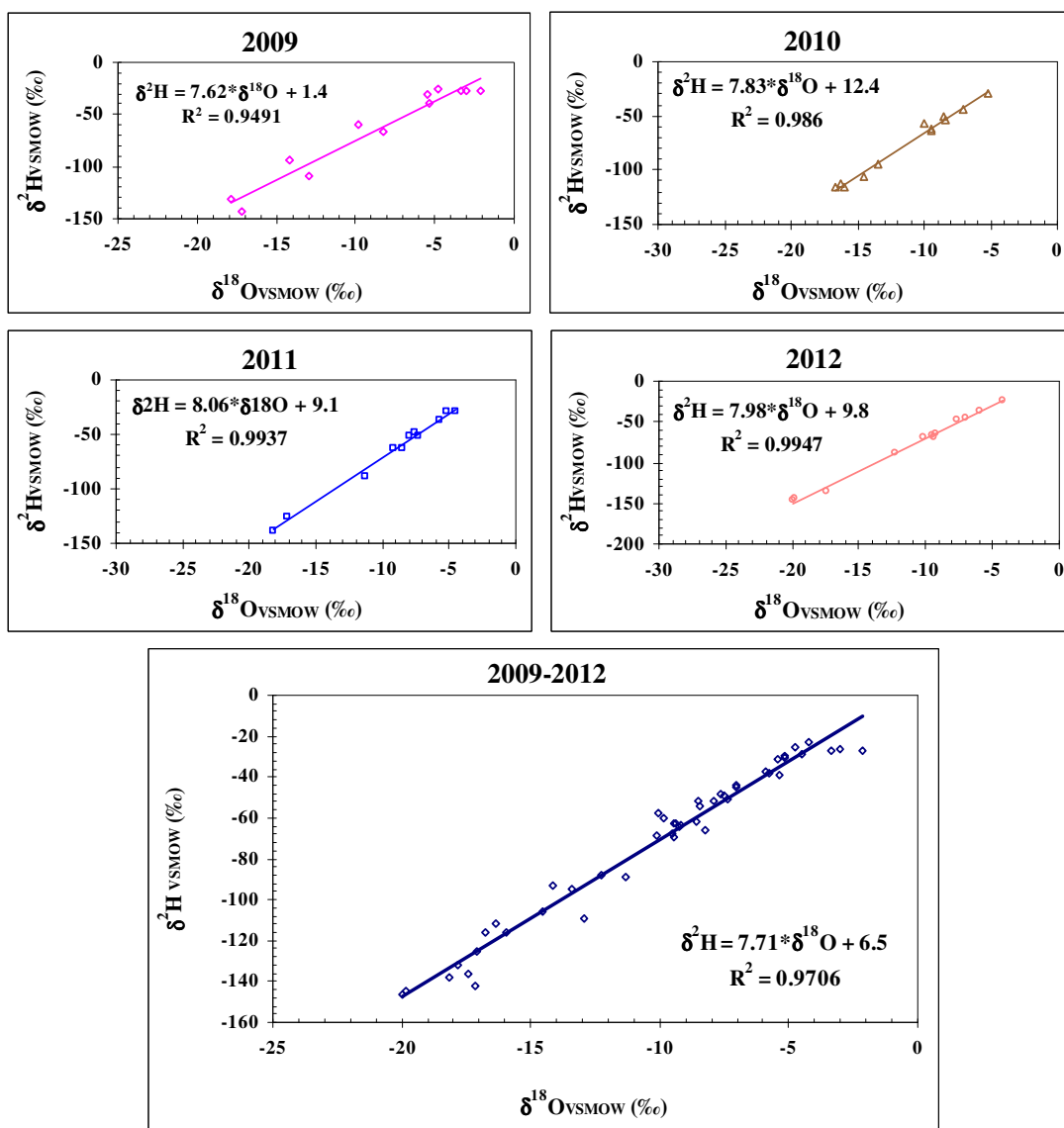


Fig. 7. Corelația perechilor de valori medii lunare $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ pentru perioada de timp 2009 - 2012.

Parametrii dreptelor meteorice locale sunt foarte apropiați de parametrii dreptei meteorice globale –GMWL [30, 34]

$$\delta^2\text{H}=8 * \delta^{18}\text{O}+10$$

În general, parametrii dreptelor de regresie pentru valorile medii ponderate $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ sunt mai mici decât ai dreptelor de regresie calculate pentru valorile $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ din probele individuale (fără a lua în calcul cantitatea de precipitați căzută). Pentru Cluj-Napoca dreptele meteorice locale pentru valorile medii lunare ponderate $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ pentru cei 4 ani monitorizați au valorile pantelor și a intercepțiilor ușor mai mari decât valorile pantelor și intercepției pentru corelațiile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ din toate evenimentele individuale de precipitație, acest lucru fiind datorat faptului că au fost multe evenimente de precipitații cu valori extreme a compoziției izotopice în cantități mici de precipitații căzute (< 2mm). Compoziția izotopică a probelor din cantități mici de precipitații căzute sunt influențate de evaporarea secundară a picaturilor de ploaie însoțită de fracționarea izotopică în timpul căderii picăturilor din nori către suprafața pământului.

Parametrii dreptelor de corelație (dreptele meteorice locale sau LMWL) sunt diferite și dacă se face corelația pe sezoane: cald din Aprilie până în Septembrie și rece din Octombrie până în Martie. Variația parametrilor este datorată cantităților de precipitații care cad în aceste perioade, evaportranspirației și a temperaturii aerului diferite pentru cele două perioade amintite. Ecuțiile pentru perioada monitorizată au pantele și intercepțiile mai mici pentru sezonul cald decât cele pentru sezonul rece (**Fig. 8, 9**).

cald	$\delta^2\text{H}=6,53*\delta^{18}\text{O} - 1,66$ (evenimente)	$\delta^2\text{H}=6,07*\delta^{18}\text{O} - 3,28$ (valori medii)
rece	$\delta^2\text{H}=7,62*\delta^{18}\text{O} + 3,14$ (evenimente)	$\delta^2\text{H}=7,78*\delta^{18}\text{O} + 6,56$ (valori medii)

Panta mai mică și valoarea scăzută a intercepției pentru LMWL calculate pentru sezonul cald se datorează climatului secetos, ploile puține și în cantități mici fiind supuse fenomenului de evaporare secundară, compoziția izotopică a precipitațiilor de vară fiind modificată de evaporarea picăturilor de ploaie de sub stratul de nori în timpul căderii lor pe pământ, fapt înregistrat în special în regiunile călduroase cu condiții aride. În perioada călduroasă, cu precipitații în cantități mici și supuse la fenomene de evaporare suplimentare, coeficienții de corelație ai dreptelor de regresie sunt mai mici decât pentru dreptele de regresie liniară pentru sezonul rece (**Fig. 8, 9**), când precipitațiile sunt abundente și prezintă rar influențe anormale.

Valori similare s-au înregistrat pentru corelațiile valorilor medii ponderate $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ din precipitațiile monitorizate în toate stațiile europene al rețelei GNIP în perioada 1960-1980 [35].

April. - Sept.	$\delta^2\text{H}=(6,0\pm 0,4)*\delta^{18}\text{O}+(-6,3\pm 2,8)$	$R^2 = 0,85$
Oct. - Mart.	$\delta^2\text{H}=(7,6\pm 0,2)*\delta^{18}\text{O}+(6,5\pm 2,1)$	$R^2 = 0,98$

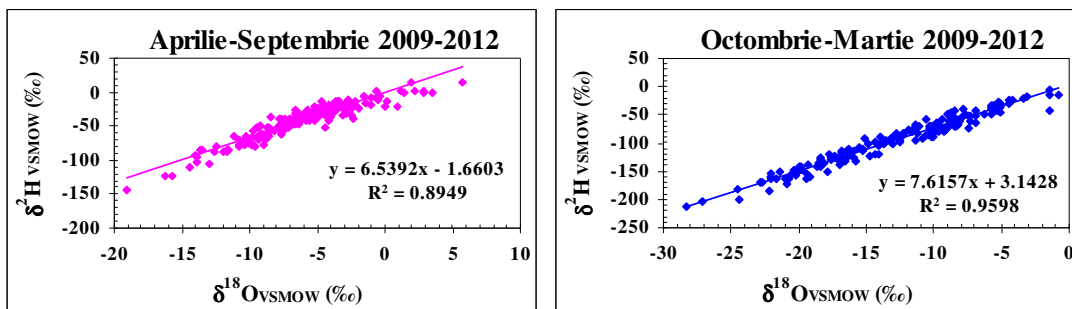


Fig. 8. Corelația valorilor $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ bazată pe evenimente pentru perioada de timp 2009 – 2012 în sezonul cald (stânga) și sezonul rece (dreapta).

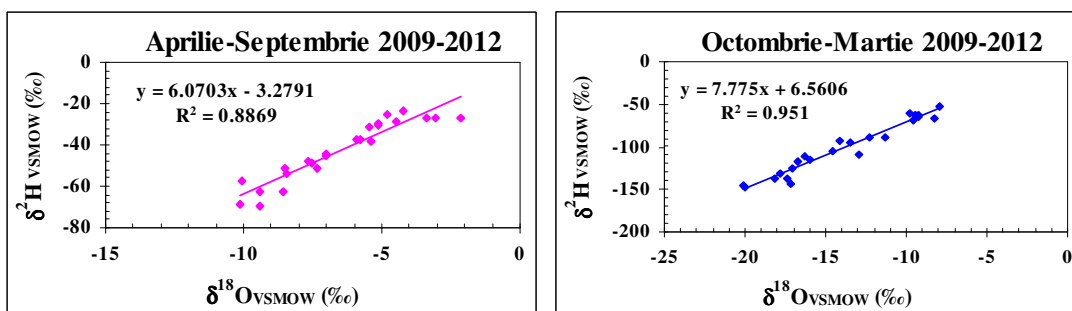


Fig. 9. Corelația valorilor medii lunare $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ pentru perioada de timp 2009 – 2012 în sezonul cald (stânga) și sezonul rece (dreapta).

4.1.1.3. Corelația valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ cu temperatura pentru perioada de timp 2009-2012

Schimbări ale temperaturii aerului de la suprafața pământului reflectă schimbări a maselor de aer, deci există o semnificativă corelație între compoziția izotopică din precipitațiile care cad și temperatura aerului la suprafața pământului [36, 37] cunoscută ca și efectul de temperatură. Reprezentând valorile medii ponderate $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ cu temperatura panta drepte de fitare dă o bună corelație între aceste valori.

Corelația valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ cu temperatura aerului la suprafața solului pentru perioada de timp 2009-2012 reprezentate în **figurile 10** și **11** pentru evenimentele independente de precipitații și în **figurile 12** și **13** pentru valorile medii ponderate Factorul de corelație este satisfăcător pentru valorile pe evenimente (deoarece valoarea temperaturii utilizată este temperatura medie pe 24 de ore și nu pe intervalul când are loc evenimentul de precipitație) iar pentru valorile medii lunare este bun, deoarece temperatura utilizată în corelații este temperatura medie a unei luni și evenimentele de precipitații au loc cu o frecvență aleatorie și numărul de evenimente diferă atât de la o lună la alta cât și de la un an la altul. Această neuniformitate numărului evenimentelor de precipitații face ca în unele luni să avem un număr mare de evenimente iar în altele să avem un număr mic de evenimente (ex.: un singur eveniment) pentru o singură valoare a temperaturii. Faptul că temperatura utilizată în corelații este temperatura medie a unei luni și care nu corespunde în totalitate temperaturii aerului la suprafața pământului la momentul la care s-a produs condensarea vaporilor de apă din masele de aer, corelația cu cei doi izotopi este doar

satisfăcătoare pentru valorile pe evenimente iar pentru valorile medii lunare factorul de corelație este bun pentru valorile înregistrate la Cluj-Napoca. Datele folosite pentru temperatura locală la Cluj-Napoca sunt preluate din sursa [38, 39].

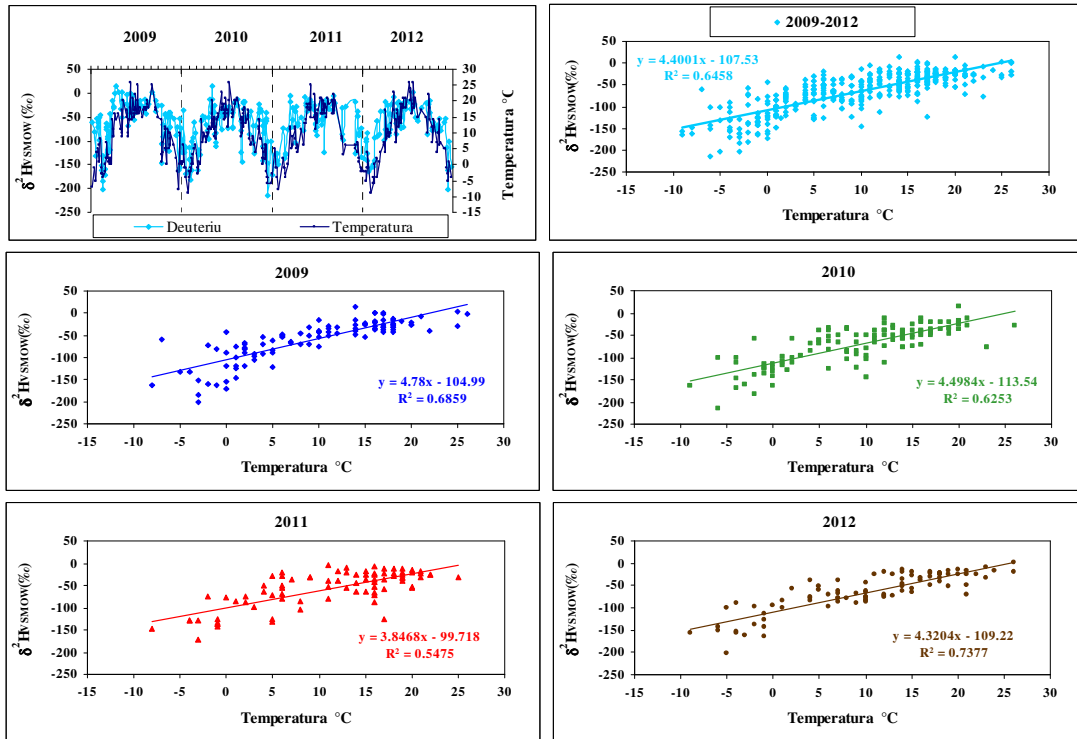


Fig. 10. Corelația $\delta^2\text{H}$ – temperatură pentru evenimentele de precipitații în perioada de timp 2009-2012.

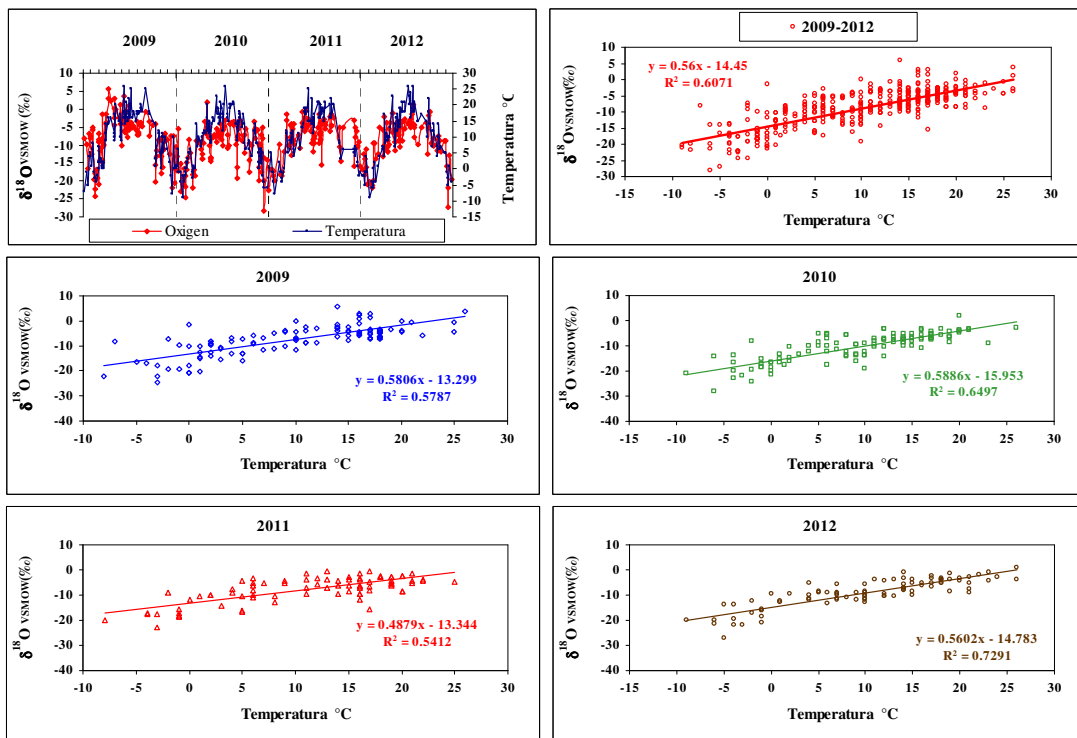


Fig. 11. Corelația $\delta^{18}\text{O}$ - temperatură pentru evenimentele de precipitații în perioada de timp 2009-2012.

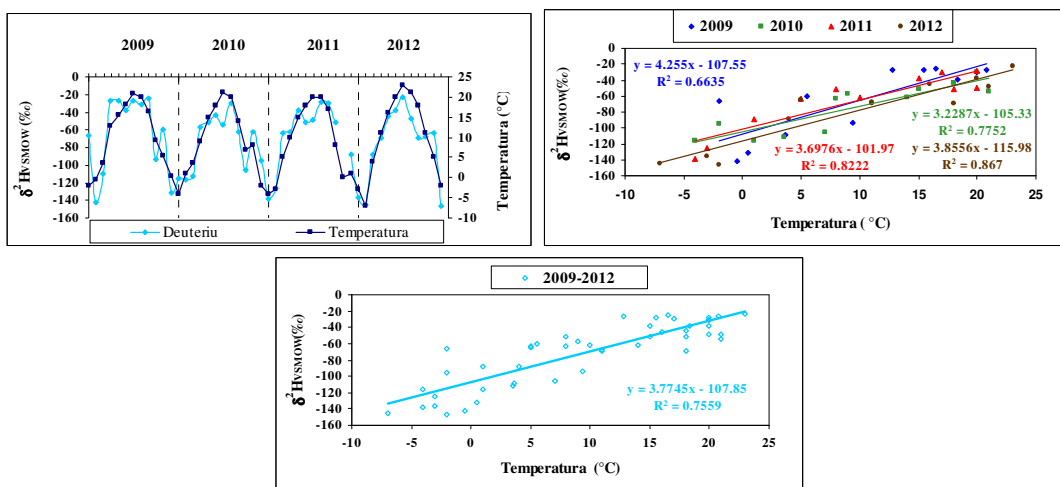


Fig. 12. Corelația valorilor medii lunare pentru $\delta^2\text{H}$ cu temperatura medie lunară pentru perioada 2009-2012.

Ecuțiile dreptelor de regresie pentru valorile medii lunare $\delta^2\text{H}$ – temperatură (**Fig. 12**):

2009	$\delta^2\text{H}=4,26*\text{T}-107,55$	$\text{R}^2 = 0,6635;$
2010	$\delta^2\text{H}=3,23*\text{T}-105,33$	$\text{R}^2 = 0,7752;$
2011	$\delta^2\text{H}=3,70*\text{T}-101,97$	$\text{R}^2 = 0,8222;$
2012	$\delta^2\text{H}=3,86*\text{T}-115,98$	$\text{R}^2 = 0,8670;$
2009 - 2012	$\delta^2\text{H}=3,77*\text{T}-107,85$	$\text{R}^2 = 0,7559;$

Ecuțiile arată că la o variație a temperaturii de 1°C compoziția izotopică a deuteriului din precipitațiile căzute în Cluj-Napoca diferă cu $3,75\%$.

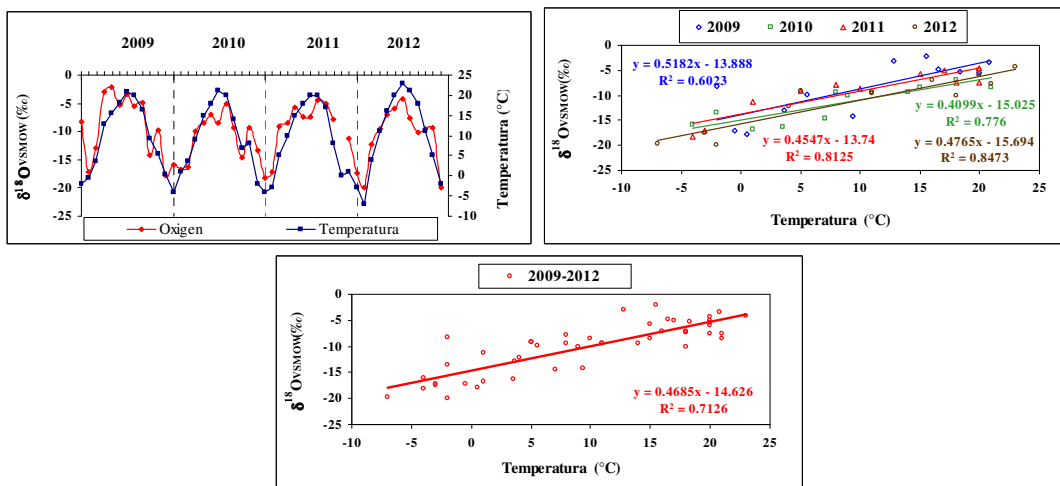


Fig. 13. Corelația valorilor medii lunare pentru $\delta^{18}\text{O}$ cu temperatura medie lunară pentru perioada 2009-2012.

Ecuțiile dreptelor de regresie pentru valorile medii lunare $\delta^{18}\text{O}$ -temperatura (**Fig. 13**):

2009	$\delta^{18}\text{O}=0,52*\text{T}-13,888$	$\text{R}^2 = 0,6023;$	medii lunare
2010	$\delta^{18}\text{O}=0,41*\text{T}-15,025$	$\text{R}^2 = 0,7760;$	medii lunare
2011	$\delta^{18}\text{O}=0,45*\text{T}-13,740$	$\text{R}^2 = 0,8125;$	medii lunare
2012	$\delta^{18}\text{O}=0,48*\text{T}-15,694$	$\text{R}^2 = 0,8473;$	medii lunare
2009 - 2012	$\delta^{18}\text{O}=0,47*\text{T}-14,626$	$\text{R}^2 = 0,7126;$	medii lunare

Se poate concluziona că la o variație a temperaturii de 1°C compoziția izotopică a oxigenului -18 din precipitațiile căzute în Cluj-Napoca diferă cu 0,46‰ [40].

4.1.1.4. Corelația valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ cu cantitatea de precipitații pentru perioada 2009-2012

În general, pentru precipitațiile căzute la Cluj-Napoca între valorile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ versus cantitatea de precipitații nu există nici o corelație (Fig. 14, 15, 16).

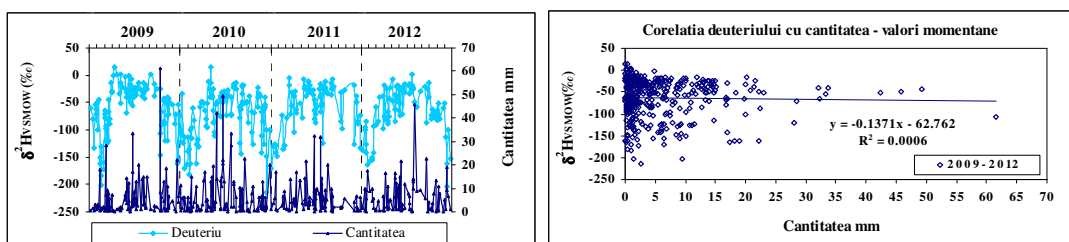


Fig. 14. Corelația valorilor $\delta^2\text{H}$ - cantitatea de precipitații bazate pe evenimentele de precipitații pentru perioada 2009-2012.

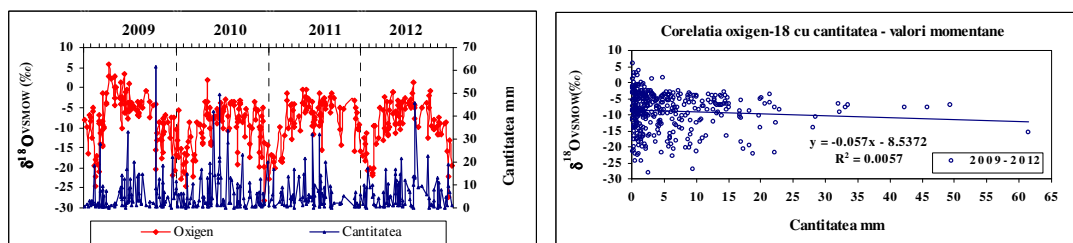


Fig. 15. Corelația valorilor $\delta^{18}\text{O}$ - cantitatea de precipitații bazate pe evenimentele de precipitații pentru perioada 2009-2012.

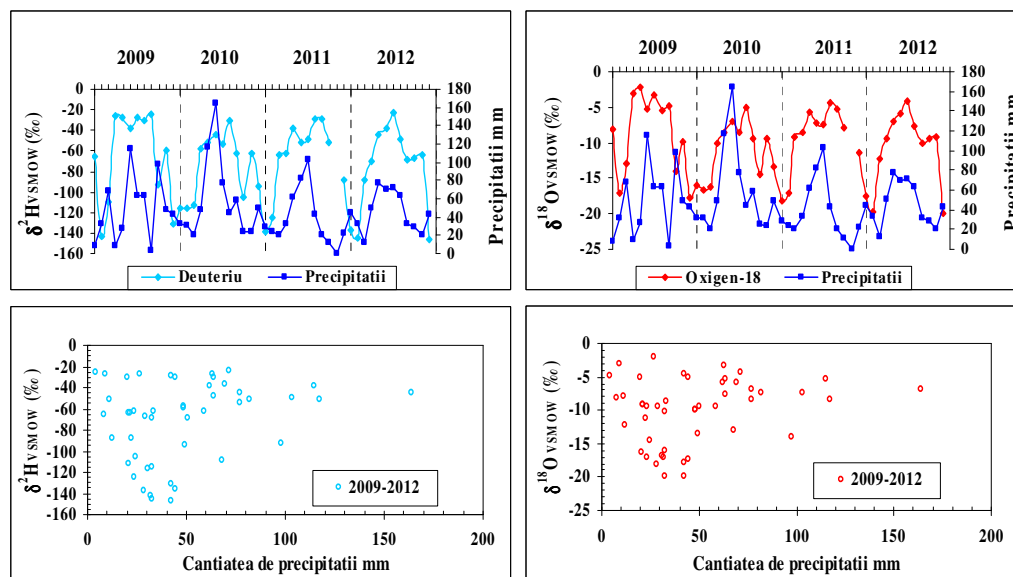


Fig. 16. Corelația valorilor medii lunare $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ cu cantitatea de precipitații pentru perioada 2009-2012.

Lipsa corelației între valorile compoziției izotopice ($\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^2\text{H}$) și cantitatea de precipitații este frecvent raportată în literatură [41].

Tabelul 2. Valorile domeniului de variație a valorilor $\delta^2\text{H}$.

	Pe evenimente		Medii lunare		Medii lunare multianuale		Medii anuale	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
2009-2012	-213,70	15,11	-146,60	-23,24	-132,36	-34,44	-69,40	-58,45
Estimare Hărți [42]			-102	-30	-102	-30	-78	-54

Tabelul 3. Valorile domeniului de variație a valorilor medii lunare multianuale pentru $\delta^2\text{H}$ (‰).

	Date înregistrate 2009-2012		Date estimate din [43]	
	minim	maxim	minim	maxim
Ianuarie	-138,26	-66,16	-102	-78
Februarie	-145,03	-116,40	-102	-78
Martie	-112,03	-63,33	-78	-54
Aprilie	-69,48	-26,57	-78	-54
Mai	-51,25	-27,23	-78	-54
Iunie	-51,19	-37,48	-54	-30
Iulie	-53,86	-23,24	-54	-30
August	-48,13	-28,59	-54	-30
Septembrie	-68,91	-25,04	-78	-54
Octombrie	-105,86	-51,99	-78	-54
Noiembrie	-64,30	-59,84	-102	-78
Decembrie	-146,60	-88,49	-102	-78

Tabelul 4. Valorile medii lunare multianuale pentru $\delta^2\text{H}$ (‰) pentru perioada 2009-2012.

	Date înregistrate 2009-2012	Date estimate din [42] (valoare mediană a intervalului)	Date estimate din [43]
Ianuarie	-114,15	-90	-80
Februarie	-132,26	-90	-79
Martie	-93,27	-66	-63
Aprilie	-53,91	-66	-56
Mai	-40,29	-66	-46
Iunie	-42,83	-42	-44
Iulie	-38,28	-42	-36
August	-34,44	-42	-38
Septembrie	-46,49	-66	-46
Octombrie	-79,78	-66	-53
Noiembrie	-62,38	-90	-70
Decembrie	-115,46	-90	-78

Tabelul 5. Valorile $\delta^2\text{H}$ în precipitațiile căzute la latitudinea 46° , longitudinea 23° , altitudinea 360 m: (CLUJ - NAPOCA) media anuală pe termen lung.

	$\delta^2\text{H}$ (‰, V-SMOW)
2009-2012	-71,32
Estimare [42]	-66,00
Estimare [43]	-54,00

Tabelul 6. Valorile domeniului de variație a valorilor $\delta^{18}\text{O}$.

	Pe evenimente		Medii lunare		Medii lunare multianuale		Medii anuale	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
2009-2012	-28,25	5,76	-24,26	-3,38	-19,48	-5,69	-10,90	-8,38
Estimare Hărți [42]			-17	-5	-17	-5	-11	-8

Tabelul 7. Valorile domeniului de variație a valorilor medii lunare multianuale pentru $\delta^{18}\text{O}$ (‰).

	Date înregistrate 1975-2012		Date estimate din [42]	
	minim	maxim	minim	maxim
Ianuarie	-18,18	-14,16	-14	-11
Februarie	-24,26	-16,73	-17	-14
Martie	-19,64	-9,19	-11	-8
Aprilie	-10,04	-8,55	-11	-8
Mai	-8,53	-5,75	-8	-5
Iunie	-7,34	-5,37	-8	-5
Iulie	-8,45	-3,38	-8	-5
August	-7,66	-4,47	-8	-5
Septembrie	-10,11	-4,77	-11	-8
Octombrie	-14,56	-7,91	-11	-8
Noiembrie	-9,83	-9,22	-14	-11
Decembrie	-19,98	-11,32	-14	-11

Tabelul 8. Valorile medii lunare multianuale pentru $\delta^{18}\text{O}$ (‰) pentru perioada 2009-2012.

	Date înregistrate 2009-2012	Date estimate din [42] (valoare mediană a intervalului)	Date estimate din [43]
Ianuarie	-16,44	-12,5	-11,3
Februarie	-19,48	-15,5	-11,4
Martie	-14,35	-9,5	-9,2
Aprilie	-9,22	-9,5	-8,3
Mai	-7,06	-6,5	-6,9
Iunie	-6,41	-6,5	-6,5
Iulie	-5,89	-6,5	-5,9
August	-5,69	-6,5	-6,0
Septembrie	-7,36	-9,5	-7,1
Octombrie	-11,53	-9,5	-8,0
Noiembrie	-9,49	-12,5	-10,4
Decembrie	15,65	-12,5	-11,0

Tabelul 9. Valorile $\delta^2\text{H}$ în precipitațiile căzute la latitudinea 46° , longitudinea 23° , altitudinea 360 m: (CLUJ - NAPOCA) media anuală pe termen lung.

	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, V-SMOW)
2009-2012	-10,74
Estimare [42]	-9,5
Estimare [43]	-8,0

Comparând datele din **tabelele 2, 3, 4 și 5** pentru valorile izotopice ale $\delta^2\text{H}$ din precipitațiile căzute la Cluj-Napoca în perioada 2009-2012 se poate observa că față de valorile obținute din estimări, valorile $\delta^2\text{H}$ înregistrate la Cluj-Napoca prezintă un

domeniu de variație mai mare și deplasat către valori mai negative în lunile de iarnă (minimele sunt mai mici, adică precipitații sărăcite izotopic – , iar cele maxime sunt în general mai mari – precipitații îmbogățite izotopic), iar pentru lunile de vară domeniul de variație este mai restrâns și apropiat de valorile estimate. Pentru lunile de tranziție de la cald la rece și invers, domeniile de variație al valorilor $\delta^2\text{H}$ sunt diferite de cele din estimările de pe hărțile izotopice. Valorile medii $\delta^2\text{H}$ înregistrate la Cluj-Napoca sunt mult mai scăzute izotopic în lunile de iarnă, apropiate de valorile estimate în lunile de vară și cu variații spre valori mai mari sau mai mici în lunile de tranziție. Diferențele mari față de estimările pe termen lung din hărți și din programele de calcul [42, 43] din lunile de tranziție sunt datorate instabilităților factorilor meteorologici din ultimii ani: cantități mici de precipitații sau averse puternice cu valori $\delta^2\text{H}$ nespecifice lunii respective, adică într-o lună se schimbă rapid originea fronturilor atmosferice, datorate mișcării maselor de aer în atmosferă [44].

Comparând datele din **tabelele 6, 7, 8 și 9** pentru valorile izotopice ale $\delta^{18}\text{O}$ din precipitațiile căzute la Cluj-Napoca în perioada 2009-2012 se poate observa că față de valorile obținute din estimări în general domeniile de variație al valorilor lunare sunt deplasate către valori negative, valorile minime și maxime sunt mult mai mici (sărăcite izotopic) în lunile sezonului rece și ușor mai scăzute în lunile sezonului cald, Pentru valorile medii lunare $\delta^{18}\text{O}$ din precipitațiile căzute în lunile sezonului rece valorile sunt mai scăzute iar pentru precipitațiile căzute în lunile sezonului cald valorile nu diferă semnificativ față de valorile obținute din estimări.

Diferența între trendul valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ se datorează, cel mai probabil, unui cumul de fenomene: reevaporarea picaturilor de ploaie, schimbul izotopic dintre umiditatea atmosferică locală și picaturile de ploaie care cad din masele de aer umed de la înălțimi, evapotranspirația vegetației, fenomene care se fac simțite mult mai bine pentru deuteriu față de oxigenul 18.

4.2. STUDIUL CONȚINUTULUI DE DEUTERIU DIN PRECIPITAȚILE CĂZUTE LA CLUJ-NAPOCA ÎN PERIOADA 1975-2012

Baza de date primară pentru conținutul de deuteriu din toate evenimentele de precipitații căzute la Cluj-Napoca în perioada 1975-2012 pe care o deținem în cadrul Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare Cluj-Napoca este, pe plan mondial, singura bază de date izotopice ale precipitațiilor cu o continuitate așa de îndelungată pentru una și aceeași locație. Până în 2009 s-au înregistrat numai date ale conținutului de deuteriu din precipitații, din 2009 datorită aparaturii

achiziționate au început să se efectueze și măsurători a conținutului de O-18 din precipitații. În continuare se va face o analiză comparativă a datelor de conținut izotopic din perioada 1975-2008 [45] (2704 de probe analizate) cu datele din perioada 1975-2012 [46] (3092 de probe analizate) pentru a se vedea cum sunt influențate datele de conținut izotopic din precipitațiile locale de încălzirea globală din ultimii ani.

4.2.1. Conținutul de deuteriu $\delta^2\text{H}$ din evenimentele de precipitații

Graficul valorilor $\delta^2\text{H}$ ale tuturor evenimentelor de precipitații, precum și a cantităților de precipitații căzute în perioada 1975-2008 este redat în **figurile 17, 18**, și domeniul de variație a valorilor este:

$$-221,88\text{‰} < \delta^2\text{H} < +65,74\text{‰}$$

Pentru perioada 1975-2012 graficul valorilor $\delta^2\text{H}$ din toate evenimentele de precipitații, precum și a cantităților de precipitații căzute este în **figurile 19, 20**, și domeniul de variație a valorilor este același, în ultimii 4 ani nu s-au înregistrat valori extreme în afara domeniului de variație de mai sus.

Valorile cele mai scăzute pentru concentrația de deuteriu din toate evenimentele de precipitații ($\delta^2\text{H} < -210\text{‰}$) (**Fig. 21**) s-au înregistrat în Martie 1987 ($\delta^2\text{H} = -221,88 \text{‰}$), Noiembrie 1993 ($\delta^2\text{H} = -210,00 \text{‰}$), Februarie 1999 ($\delta^2\text{H} = -211,29 \text{‰}$) și Decembrie 2010 ($\delta^2\text{H} = -213,70 \text{‰}$).

Valorile cele mai ridicate pentru concentrația de deuteriu din toate evenimentele de precipitații ($\delta^2\text{H} > 50\text{‰}$) s-au înregistrat în Octombrie 1976 ($\delta^2\text{H} = 65,74\text{‰}$), August 1985 ($\delta^2\text{H} = 50,33\text{‰}$), Iulie 1993 ($\delta^2\text{H} = 53,86\text{‰}$), Mai 2006 ($\delta^2\text{H} = 54,70\text{‰}$).

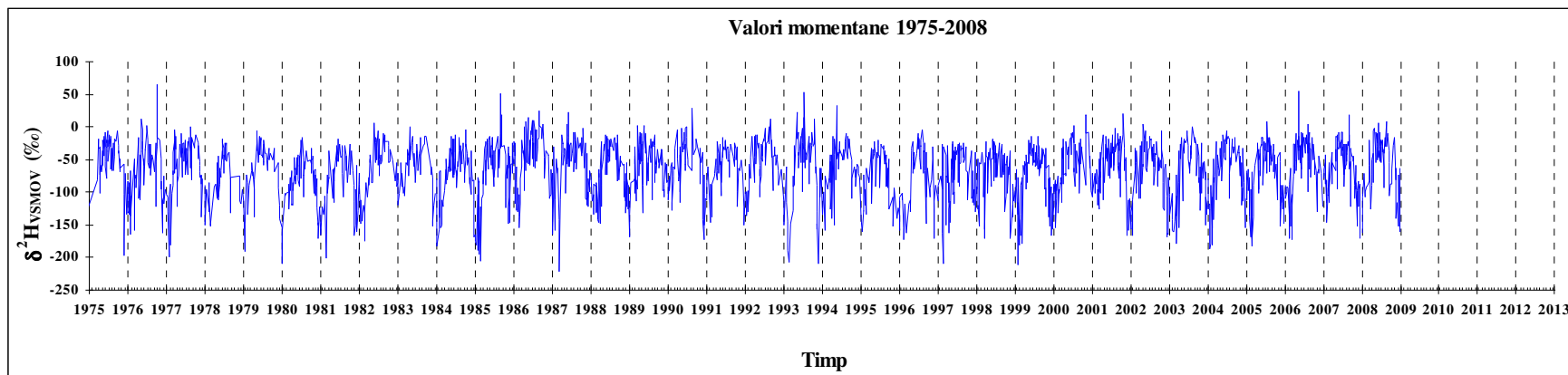


Fig. 17. Seria de timp a valorilor $\delta^2\text{H}$ din toate evenimentele de precipitații căzute la Cluj-Napoca în perioada 1975-2008.

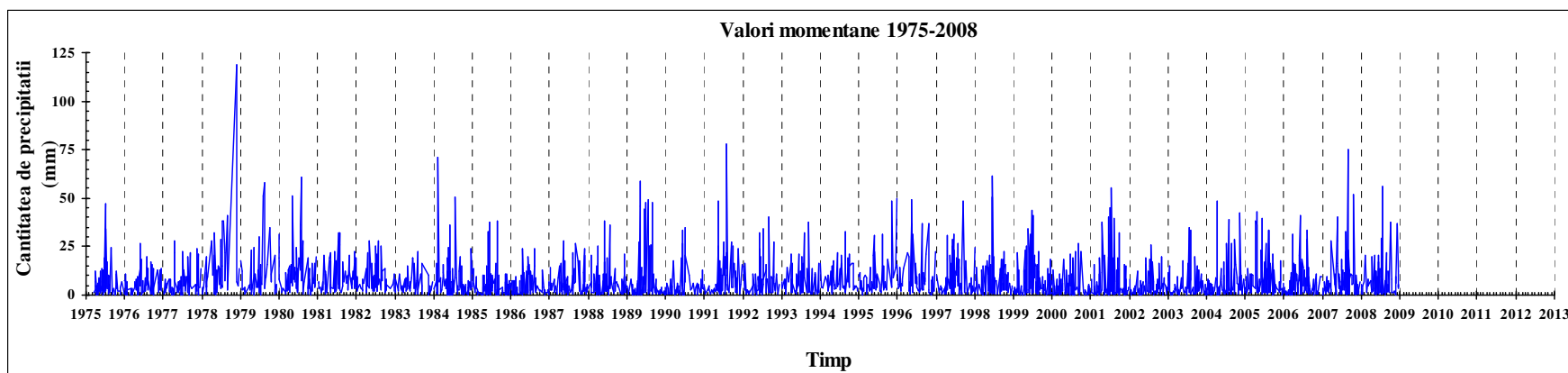


Fig. 18. Seria de timp a cantităților de precipitații pentru toate evenimentele de precipitații căzute la Cluj-Napoca în perioada 1975-2008.

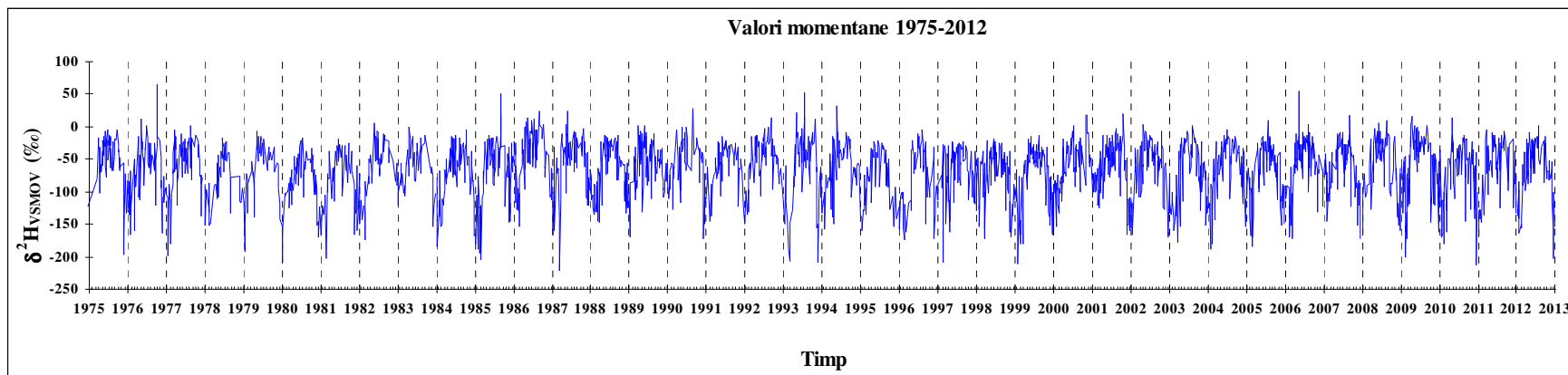


Fig. 19. Seria de timp a valorilor $\delta^2\text{H}$ din toate evenimentele de precipitații căzute la Cluj-Napoca în perioada 1975-2012.

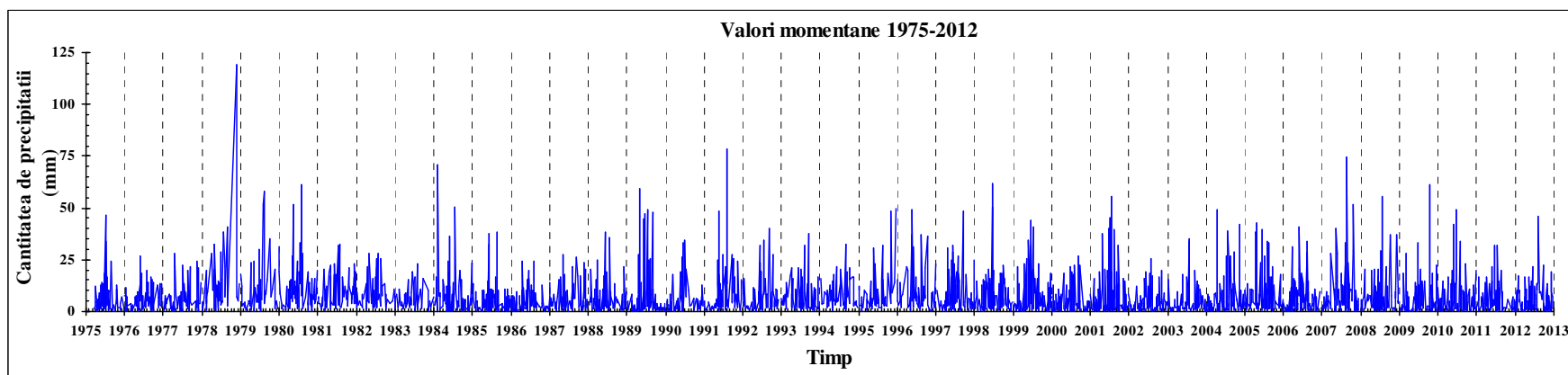


Fig. 20. Seria de timp a cantităților de precipitații pentru toate evenimentele de precipitații căzute la Cluj-Napoca în perioada 1975-2012.

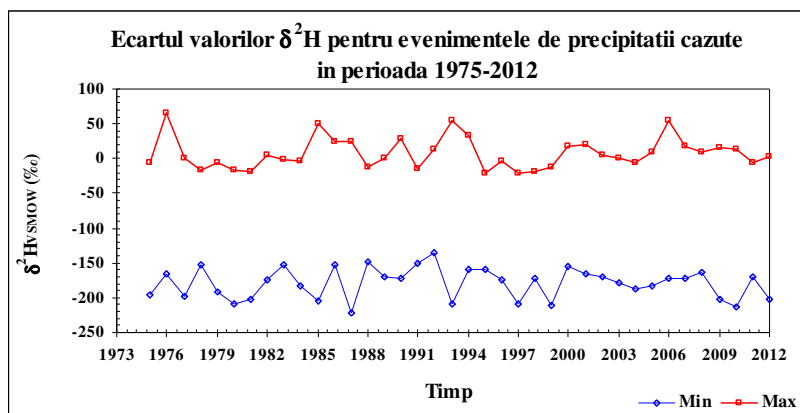


Fig. 21. Valorile $\delta^2\text{H}$ minime și maxime înregistrate în evenimentele de precipitații anuale în perioada 1975-2012.

Anii pentru care diferența între valoarea maximă $\delta^2\text{H}$ și valoarea minimă $\delta^2\text{H}$ a fost mai mare de 200‰ au fost: 1976 (231,12‰), 1985 (255,52‰), 1987 (245,57‰), 1990 (200,31‰), 1993 (263,87‰), 2006 (227,80‰), 2009 (217,01‰), 2010 (227,37‰), 2012 (205‰). Se remarcă faptul că, în seria de timp 1975-2012, în 3 ani din ultimii patru s-au înregistrat diferențe mari între valorile extreme, acest lucru subliniind creșterea frecvenței de apariție a evenimentelor extreme meteorologice. Seria de timp 1975-2012 a valorilor $\delta^2\text{H}$ din toate evenimentele de precipitații căzute evidențiază și anii cu diferențe mai mici dintre valorile extreme (1978, 1983, 1988, 1991, 1992, 1995, 1998), când $\Delta(\delta^2\text{H}) < 150$ ‰.

După 1990 frecvența de apariție a evenimentelor de precipitații extreme a crescut, astfel înregistrându-se tot mai multe valori $\delta^2\text{H}$ anormale perioadei de colectare a precipitațiilor. După 1990 schimbările globale de climă (**Fig. 22**) s-au evidențiat în variații ale temperaturii globale și locale și acestea s-au reflectat foarte bine în valorile conținutului de deuteriu din precipitații pentru anii 1991-1995 (**Fig. 23**).

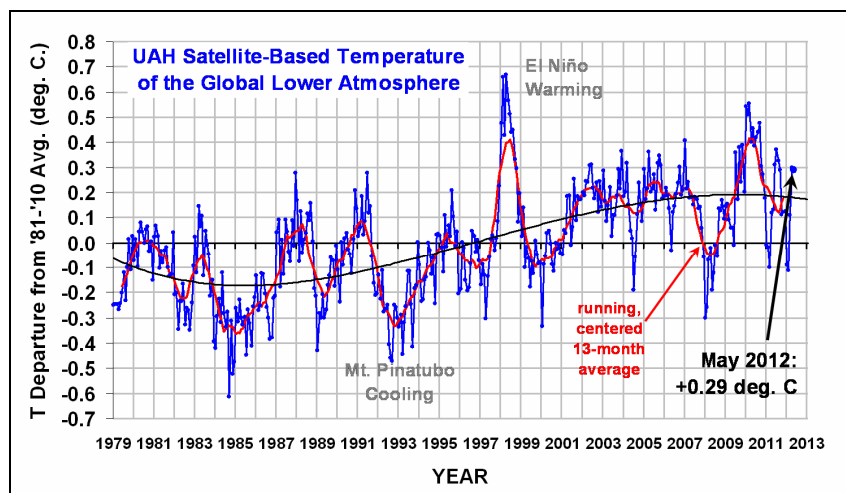


Fig. 22. Variația temperaturii medii anuale globale din atmosferă. [47].

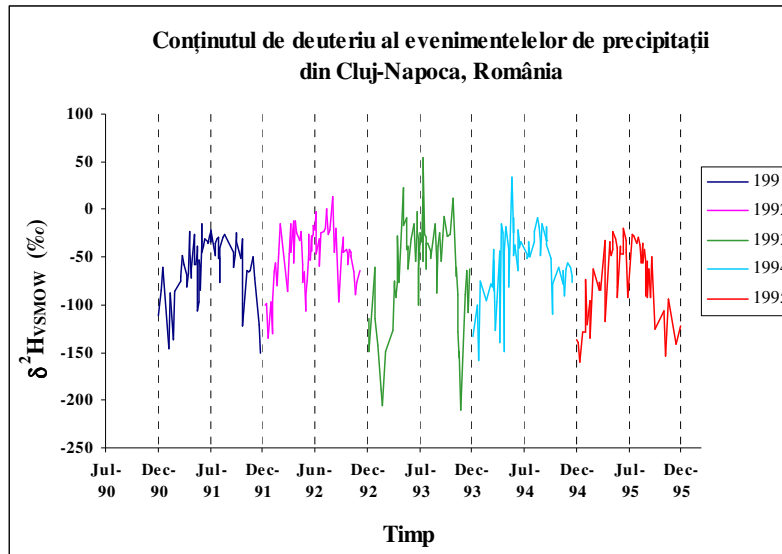


Fig. 23. Valorile $\delta^2\text{H}$ din evenimentele de precipitații căzute la Cluj-Napoca în perioada 1991-1995.

Precipitații cu valori $\delta^2\text{H}$ caracteristice sezonului rece au căzut în sezonul cald, dar și precipitații cu valori $\delta^2\text{H}$ ridicate, caracteristice sezonului cald au fost înregistrate în sezonul rece.

Corelația dintre conținutul de deuteriu din precipitații și cantitatea de precipitații pentru toate evenimentele din perioada 1975-2012 este dată în Fig. 24. Diagrama arată că pentru precipitațiile locale nu există corelație, efectul de cantitate nu se pune în evidență.

Corelația $\delta^2\text{H}$ -temperatură pentru toate evenimentele din perioada 1975-2012 nu s-a putut face din motive de determinare corectă a temperaturii aerului în perioada evenimentului de precipitație.

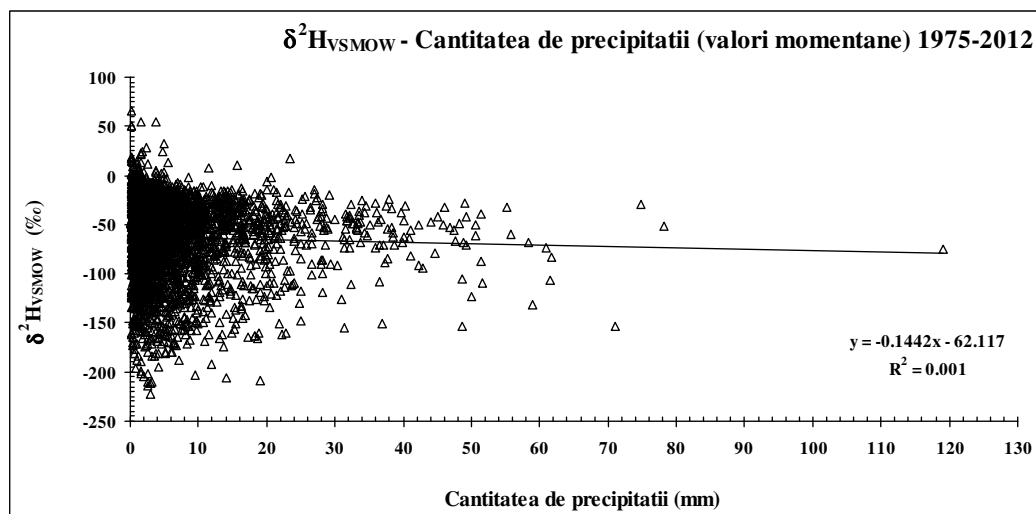


Fig. 24. $\delta^2\text{H}$ -cantitate de precipitație pentru perioada 1975-2012.

4.2.2. Seria de timp a valorilor medii ponderate $\delta^2\text{H}$ din precipitații

4.2.2.1. Medii lunare

Domeniul de variație al valorilor medii lunare ponderate $\delta^2\text{H}$ pentru perioada 1975-2008 sunt cuprinse între: $-183,89\text{‰} < \delta^2\text{H} < -3,90\text{‰}$

Pentru perioada 1975-2012 domeniul mediilor lunare ponderate este același, ultimii 4 ani nu au influențat domeniul de variație al mediilor lunare ponderate $\delta^2\text{H}$ (**Fig. 25**)

Domeniul de variație al valorilor medii lunare $\delta^2\text{H}$ are magnitudine diferită pentru fiecare lună a anului: amplitudinea de împrăștiere a mediilor $\delta^2\text{H}$ este mică în lunile de vară și mare în lunile sezonului rece și de tranziție între sezoane. (**Tabelul 10**)

Tabelul 10. Valorile medii lunare extreme si variabilitatea valorilor înregistrate pentru concentrația de deuteriu din precipitațiile locale căzute în perioada 1975-2012.

Luna	Valoare minimă $\delta^2\text{H}(\text{‰})$	Valoare maximă $\delta^2\text{H}(\text{‰})$	Valoarea ecartului $\delta^2\text{H}(\text{‰})$	Variabilitatea σ
Ianuarie	-169,02	-61,61	107,41	26,66
Februarie	-183,89	-55,50	128,39	27,36
Martie	-161,85	-35,86	125,99	27,02
Aprilie	-117,95	-26,58	91,37	21,16
Mai	-84,95	-24,50	60,45	17,84
Iunie	-64,95	-12,89	52,06	13,08
Iulie	-91,07	-25,94	65,13	13,56
August	-60,89	-18,28	42,61	10,86
Septembrie	-95,25	-3,90	91,35	20,57
Octombrie	-126,22	-12,58	113,64	26,42
Noiembrie	-141,51	-7,61	133,90	23,87
Decembrie	-141,91	-54,93	86,98	22,58

Din **tabelul 10** și graficul din **Fig. 25** se observă o variabilitate și o variație mică a concentrației de deuteriu pentru lunile Iunie, Iulie și August, ceea ce indică o constantă a provenienței fronturilor de precipitații. Lunile de tranziție între sezoanele cu valori extreme Aprilie, Mai și Septembrie au variabilitate moderată a concentrației de deuteriu din precipitații, iar lunile aparținând sezonului rece (Ianuarie, Februarie, Martie, Octombrie, Noiembrie și Decembrie) au o variabilitate mare a concentrației de deuteriu. Variabilitatea mare a concentrației de deuteriu în lunile aparținând sezonului rece (**Fig. 25**) indică faptul că în zona adiacentă punctului de colectare a precipitațiilor sunt fronturi de precipitații din direcții diferite, influențe net diferite, cea de N-V (zona de nord a Oceanului Atlantic) cu valori mici ale deuteriului și cea de S-V (zona mediteraneană) cu valori mari a concentrației deuteriului.

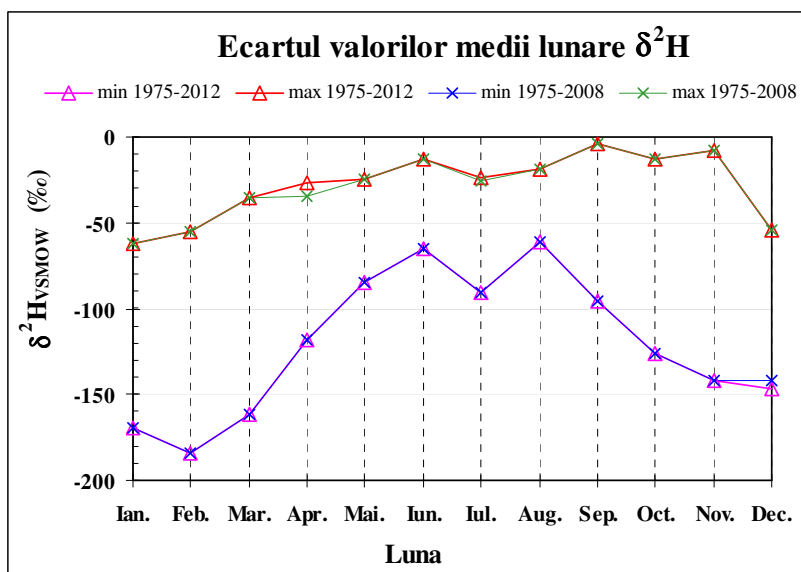


Fig. 25. Domeniul de variație al valorilor medii lunare $\delta^2\text{H}$ pentru precipitațiile căzute la Cluj-Napoca.

Anul 2009 din ultimii 4 ani monitorizați a fost anul care a extins domeniul de variație al valorilor medii lunare pentru lunile Aprilie, Iulie și Decembrie. Astfel, pentru toată perioada monitorizată, valorile medii $\delta^2\text{H}$ de $-26,57\text{‰}$ a lunii Aprilie 2009 și de $-23,24\text{‰}$ a lunii Iulie 2009 au ridicat limita superioară a domeniului de variație a mediilor lunare pentru luna Aprilie și Iulie, iar media lunară a lunii Decembrie 2009 de $\delta^2\text{H} = -146,6\text{‰}$ a coborât limita inferioară a domeniului de variație (Fig. 25).

Domeniul de variație al valorilor medii lunare multianuale $\delta^2\text{H}$ pentru perioada 1975-2008 sunt cuprinse între:

$$-119,31 \text{‰} < \delta^2\text{H} < -45,55\text{‰}$$

Pentru perioada 1975-2012 domeniul de variație al mediilor lunare multianuale este:

$$-121,05 \text{‰} < \delta^2\text{H} < -45,00\text{‰}$$

Pentru valorile medii lunare multianuale $\delta^2\text{H}$, domeniul de variație pe intervalul 1975-2012 este ușor mai mare. Ultimii 4 ani au contribuit la deplasarea limitei inferioare a domeniului spre valorile negative mai mult decât deplasarea limitei superioare spre valorile pozitive. În lunile calde $\delta^2\text{H}$ are valori ușor mai ridicate, în lunile reci $\delta^2\text{H}$ are valori mai coborâte (Fig. 26), ceea ce înseamnă din punct de vedere fenomenologic că, în zona Clujului, influențele meteorologice din zonele reci au fost preponderente și mai intense față de cele din zonele calde.

Graficele mediilor lunare multianuale (Fig. 26, 27, 28) și seriile de timp a valorilor medii lunare (Fig. 29, 30, 31) evidențiază foarte bine efectul sezonier al valorilor $\delta^2\text{H}$, temperaturii și cantității de precipitații, cu valori ridicate în lunile sezonului cald și valori scăzute în lunile sezonului rece. Mediile lunare multianuale pentru $\delta^2\text{H}$, temperatură și

cantităților de precipitații nu variază esențial pentru cele două intervale de timp (1975-2009 și 1975-2012).

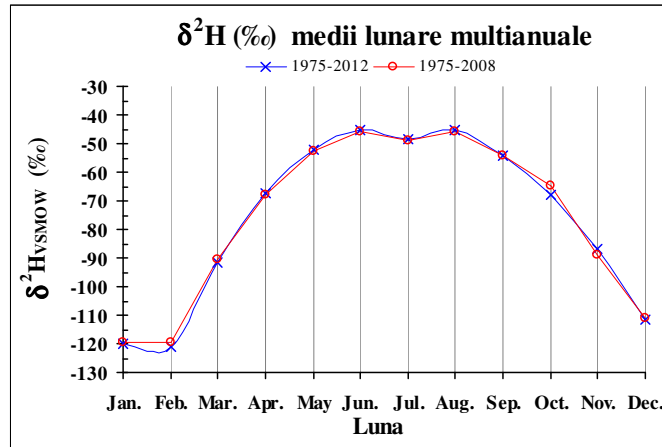


Fig. 26. Valorile $\delta^2\text{H}$ pentru mediile lunare multianuale înregistrate în precipitațiile din perioada 1975-2008 și 1975-2012.

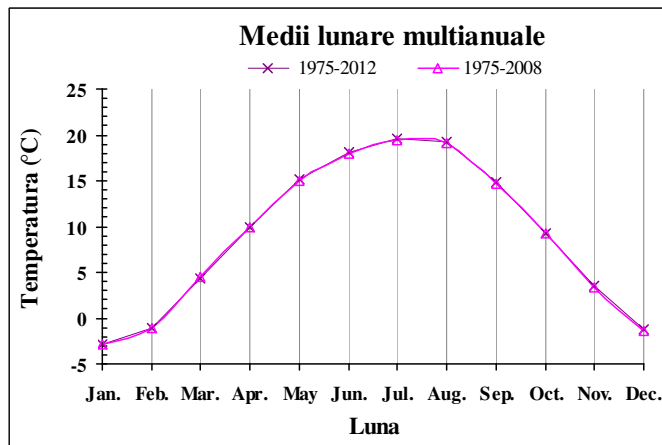


Fig. 27. Mediile lunare multianuale ale temperaturii pentru perioada 1975-2008 și 1975-2012.

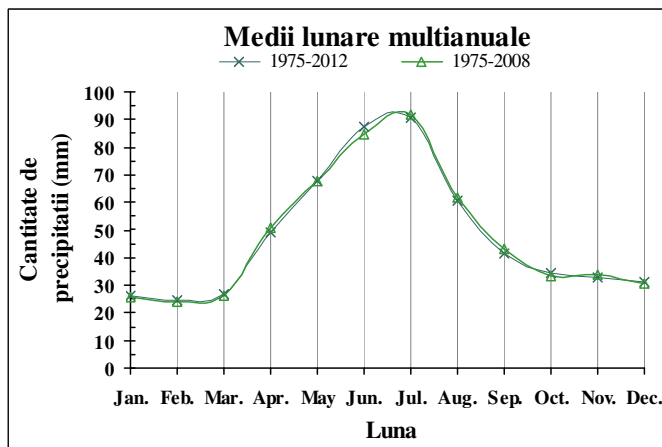


Fig. 28. Medii lunare multianuale ale cantității de precipitații pentru perioada 1975-2008 și 1975-2012.

Seriile de timp a valorilor medii lunare (**Fig. 29, 30, 31**) pun în evidență lunile și anii în care mediile lunare prezintă valori anormale, adică diferențele dintre mediile lunare și mediile multianuale sunt mari.

Sucesiunea de valori maxime și minime urmărește succesiunea cald-rece a anotimpurilor. Profilele seriilor de timp (**Fig. 29, 30**) evidențiază faptul că mediile lunare a $\delta^2\text{H}$ din precipitații nu urmăresc întotdeauna evoluțiile mediilor lunare ale temperaturii locale, acest lucru fiind datorat cel mai probabil ponderii mari a evenimentelor extreme (furtuni, gheață, averse puternice, cantități foarte mici de precipitații în perioade caniculare, ploi în luni de iarnă). Fenomenele extreme au de obicei și valori $\delta^2\text{H}$ extreme și nu sunt de obicei corelate cu temperatura locală fiind datorate mai degrabă perturbării curenților atmosferici, dar contribuie la mediile lunare ponderate $\delta^2\text{H}$.

Pentru mediile lunare $\delta^2\text{H}$, în sezonul rece, seriile de timp (**Fig. 29**) prezintă, cu o ciclicitate de câțiva ani, valori minime extreme situate mult sub media lunară multianuală. De regulă, cele mai joase minime lunare $\delta^2\text{H}$ corespund iernilor mai reci decât de obicei, cu intervale de timp (mai lungi sau mai scurte) în care temperaturile au fost foarte coborâte. Față de valorile lunare multianuale $\delta^2\text{H}$, precipitațiile din sezonul rece mult sărăcite în deuteriu din ian.'80, ian.'85, dec.'91- ian.'92, feb.'93, dec.'99-ian.'00, ian.'02, feb.'03, ian.'04, ian.'11 și feb.'12 corespund lunilor cu temperaturi medii mai joase decât media multianuală, aceste precipitații prezentând valori $\delta^2\text{H}$ preponderent corelate cu temperatura locală de condensare. S-au înregistrat minime $\delta^2\text{H}$ mult sub media multianuală și în alți ani, însă temperatura medie locală nu a fost mai coborâtă decât media multianuală (ian.'81, feb.'84, ian.'89, mar.'96, feb.'99, feb.'09), valorile $\delta^2\text{H}$ fiind preponderent datorate descărcărilor maselor de aer umed de proveniență polară.

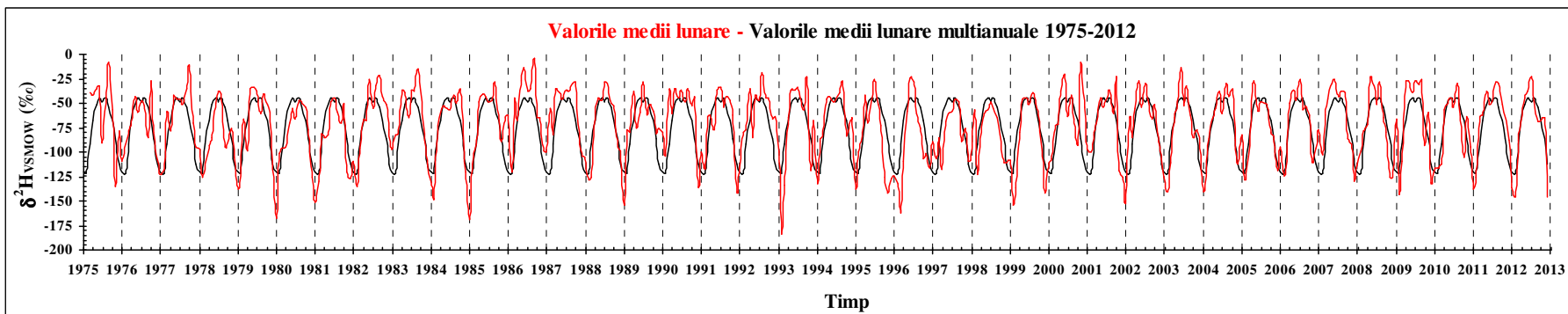


Fig. 29. Valorile $\delta^2\text{H}$ medii lunare ponderate comparativ cu valorile medii ponderate multianuale pentru perioada 1975-2012.

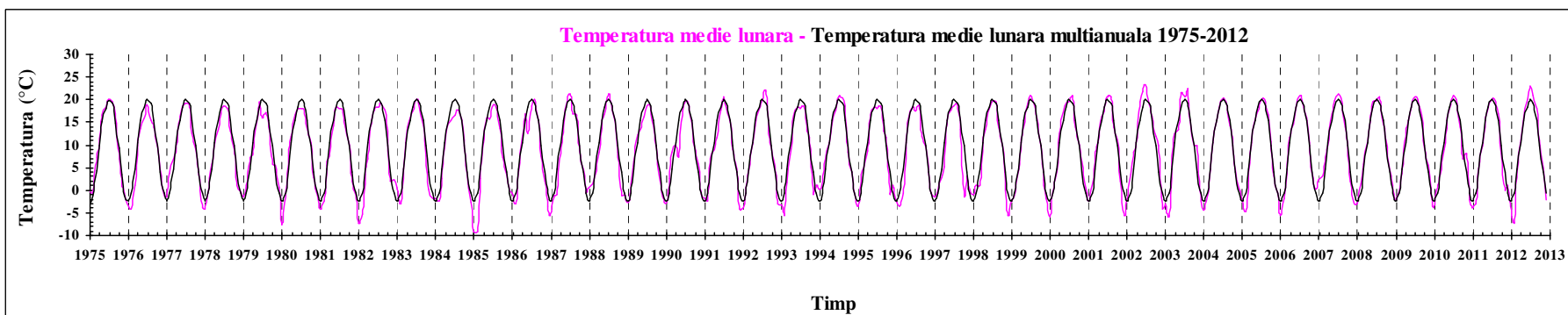


Fig. 30. Valorile temperaturii medii lunare comparativ cu valorile medii lunare multianuale pentru perioada 1975-2012.
(Date puse la dispoziție de la stația meteo din Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară Cluj-Napoca și [38, 39]).

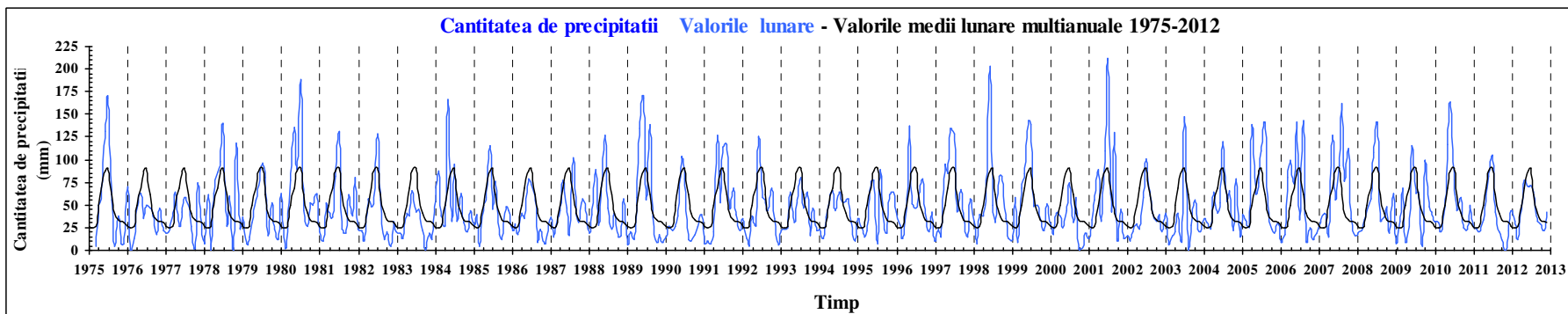


Fig. 31. Valorile cantității de precipitații lunare comparativ cu valorile medii lunare multianuale pentru perioada 1975-2012.

Mediile lunare $\delta^2\text{H}$ de iarnă cu cele mai ridicate valori și care urmăresc evoluția temperaturii corespund iernilor '82/'83, '89/'90, '96/'97, '97/'98, '00/'01, '06/'07. În aceste ierni influențele polare au fost minime.

Mediile lunare $\delta^2\text{H}$ pentru lunile sezonului cald prezintă variații de magnitudini diferite față de mediile multianuale. Valorile medii lunare $\delta^2\text{H}$ pentru lunile de vară mai mari decât media multianuală și în corelație cu temperatura lunară sunt înregistrate în anii cu cele mai călduroase luni Iulie care au fost în anii 1987, 1988, 2002, 2007, 2012, cele fără o clară corelație în perioada 1991-1996, care a prezentat variații mari ale temperaturii la nivel global (**Fig. 22**), iar după anul 2008 mediile lunare $\delta^2\text{H}$ pentru sezonul cald au fost în general mai mari decât mediile multianuale, fapt care a și dus la o ușoară creșterea a mediei multianuale a lunilor de vară pentru perioada 1975-2012, față de media multianuală a perioadei 1975-2008.

Pentru lunile de vară, mediile lunare $\delta^2\text{H}$ care prezintă valorile cele mai apropiate sau mai mici față de mediile multianuale sunt înregistrate în anii cu valori ale temperaturii aproape de mediile multianuale (cel mai frecvent sub aceste valori) și cu cantități de precipitații mult mai mari decât media multianuală (verile ploioase din anii 1975, 1978, 1980, 1981, 1984, 1989, 1997, 1998, 1999, 2001). Pentru aceste perioade efectul de cantitate este evident, față de restul perioadei monitorizate.

În ultimii 4 ani ai seriei de timp mediile lunare $\delta^2\text{H}$ pentru sezonul cald au fost mai mari față de media multianuală, dar, cauzele acestor valori nu sunt datorate temperaturilor locale de condensare a umidității aerului, ci mai degrabă fenomenelor care au provocat mișcări ale maselor de aer cald și umed dinspre bazinul mediteranean spre partea continentală de NE a Europei. În această perioadă fenomenele extreme meteorologice au avut frecvența mai mare și variabilitate mare a intensității evenimentelor de precipitații, cu rezultatul că $\delta^2\text{H}$ din precipitații nu a urmărit strict corelația cu temperatura.

Vladimir Petoukhov [44] explică mecanismul evenimentelor extreme și al perioadelor prelungite de căldură sau de frig ca fiind datorat încălzirii globale, care nu este uniformă pe Terra. Creșterea temperaturii în zonele polare amplifică pierderile de zăpadă și gheață care reduc diferențele de temperatură între regiunea Arctică și Europa, ceea ce afectează fluxul de aer în jurul planetei, a cărui forță motrice este tocmai diferența de temperatură.

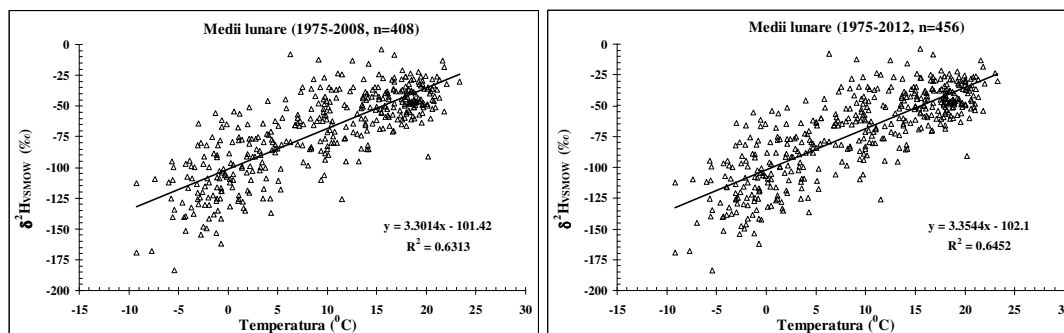


Fig. 32. Corelația valorilor medii lunare $\delta^2\text{H}$ –temperatură pentru două perioade de timp.

- Pantele dreptelor de regresie ne indică o schimbare de la valori mai mari de 4,5‰ / °C la ~1‰ / °C pentru temperaturile medii locale ale aerului mai joase de 5°C respectiv mai mari de 15°C. Pantele mai mari în lunile cu temperaturile mai scăzute sunt datorate unui grad mai mare de precipitare a umezelii atmosferice [36] și o substanțială contribuție de zăpadă care este acompaniată la formare de un efect de fracționare izotopică al cărui factor de fracționare izotopică este mai mare la temperaturi joase comparativ cu cel de la temperaturile de peste 10°C.
- Corelația $\delta^2\text{H}$ - temperatură (**Fig. 32**) pentru toate valorile medii lunare (408 sau 456 perechi de valori) este bună, valoarea pantei este 3,30‰ / °C pentru perioada 1975-2008 și 3,35‰ / °C pentru perioada 1975-2012, pante apropiate de valoarea teoretică de $\Delta\delta^2\text{H}/\Delta T=3\text{‰}/^\circ\text{C}$ [48]. Rezultatele pentru precipitațiile căzute la Cluj-Napoca sunt foarte apropiate de valorile înregistrate pe termen lung pentru precipitațiile căzute în regiunea centrală a Elveției pentru care s-a găsit $\delta^2\text{H} = 3.27 * T - 102.7$ [49] față de rezultatele din această lucrare $\delta^2\text{H} = 3.35 * T - 102.1$, perioada investigată de noi cuprinzând date și după anul 2000 față de datele raportate pentru Elveția.
- Pentru toată perioada analizată (**Fig. 32**) ultimii 4 ani au contribuit la o creștere ușoară a pantei și a coeficientului de corelație pentru dreapta de regresie $\delta^2\text{H}$ – Temperatură a valorilor medii lunare.

Corelația mediilor lunare multianuale (**Fig. 33**) pune în evidență faptul că la scală mare de timp valorile mediate atenuează variațiile proceselor și mărește considerabil coeficientul de corelație. Panta dreptei de regresie este ușor mai mare decât a mediilor lunare și nu diferă semnificativ pentru cele două perioade de timp. Coeficienții de corelație sunt apropiați de 1, o corelație aproape perfectă.

Graficele din **figurile 33 și 34** pun în evidență o corelație pozitivă între mediile lunare $\delta^2\text{H}$ și cantitatea de precipitații, în acord cu configurația seriilor de timp (**Fig. 29, 31**) și a mediilor lunare multianuale (**Fig. 26, 28**) pentru $\delta^2\text{H}$ și cantitatea de precipitații.

Pentru mediile lunare multianuale coeficienții de corelație ai dreptei de regresie $\delta^2\text{H}$ - cantitatea de precipitații sunt mari, în comparație cu ai dreptei de regresie pentru valorile medii lunare. Pentru Cluj-Napoca, areal cu climă temperat continentală, nu se evidențiază efectul de cantitate (**Fig. 35**).

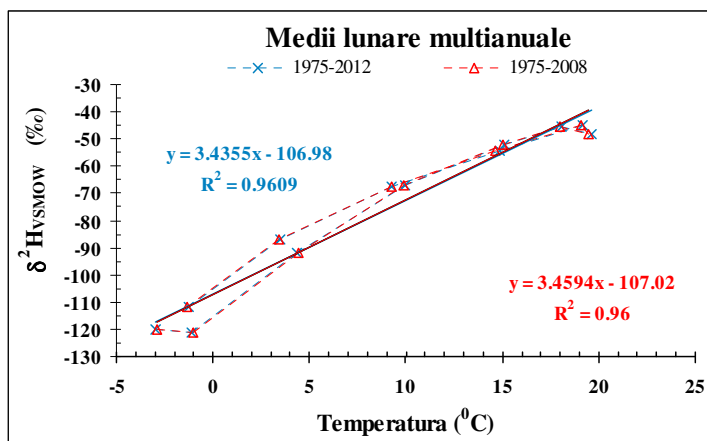


Fig. 33. Corelația mediilor lunare multianuale $\delta^2\text{H}$ –temperatură pentru două perioade de timp.

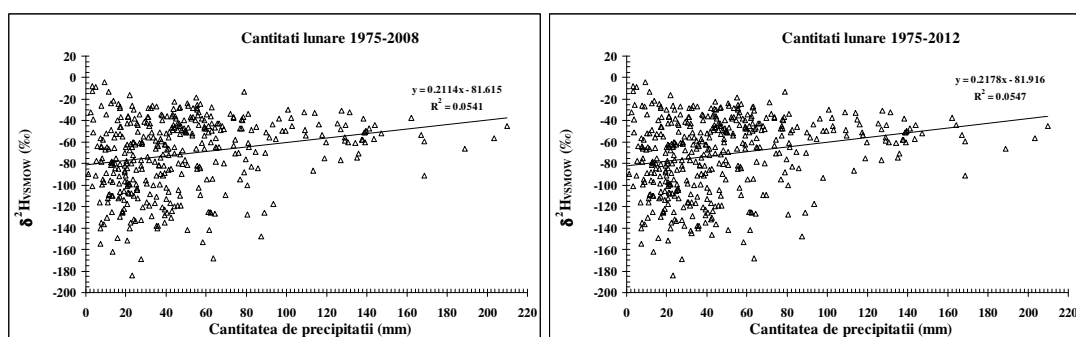


Fig. 34. Corelația valorilor medii lunare $\delta^2\text{H}$ –cantitate de precipitații pentru două perioade de timp.

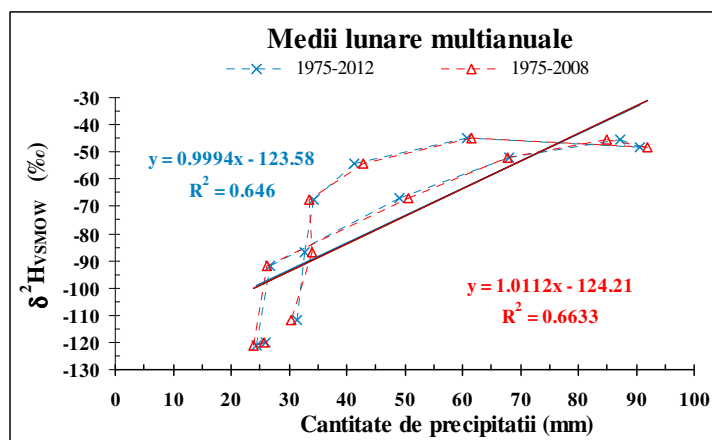


Fig. 35. Corelația mediilor lunare multianuale $\delta^2\text{H}$ –cantitate de precipitații pentru două perioade de timp.

4.2.2.2. Medii anuale

Valorile mediilor anuale ale conținutului de deuteriu din precipitații, temperaturii și cantității de precipitații căzute la Cluj-Napoca sunt reprezentate în **figurile 36, 37 și 39**, iar corelațiile dintre acești parametri în **figurile 40 și 41**. Toate graficele din **figurile 36, 37, și 39** pun în evidență un trend ușor crescător al valorilor medii anuale pentru $\delta^2\text{H}$, cantitate de precipitații, și temperatură, dar variațiile de la un an la altul au un caracter aleatoriu.

Domeniul de variație al valorilor medii anuale $\delta^2\text{H}$ pentru perioada 1975-2008 sunt cuprinse între: $-85,59\text{‰} < \delta^2\text{H} < -45,52\text{‰}$

iar domeniul de variație al mediilor anuale $\delta^2\text{H}$ este același, în ultimii 4 ani mediile anuale $\delta^2\text{H}$ având o variație mică în jurul valorii $-64,55\text{‰}$.

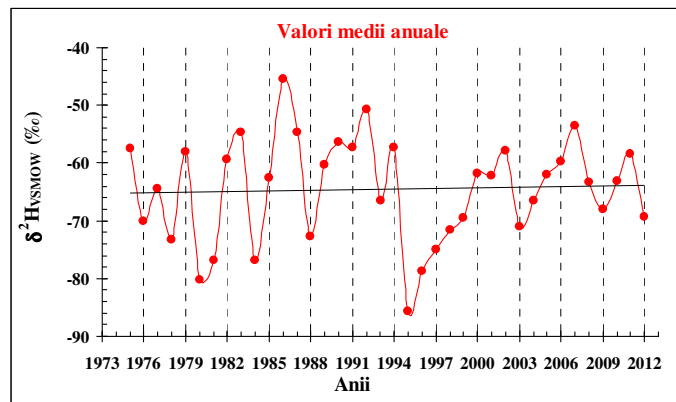


Fig. 36. Mediile anuale pentru $\delta^2\text{H}$ din precipitațiile căzute la Cluj-Napoca în perioada 1975-2012.

O valoare medie anuală $\delta^2\text{H}$ mare ne arată că anul respectiv a fost un an cu precipitații provenite preponderent din zone unde temperatura de evaporare a apei este mai ridicată și/sau temperaturi locale mai ridicate decât normal, iar un an cu valori $\delta^2\text{H}$ medii anuale mai coborâte ne arată că în anul respectiv au fost un an cu precipitații provenite preponderent din zone unde temperatura de evaporare a apei este mai mică și/sau temperaturi locale mai coborâte decât în mod normal.

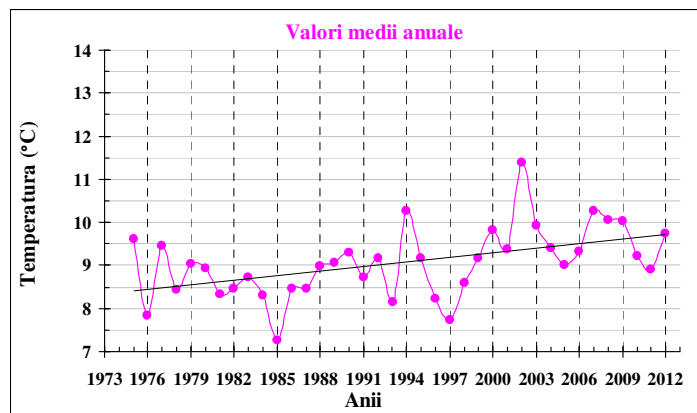


Fig. 37. Temperatura medie a anului pentru Cluj-Napoca.

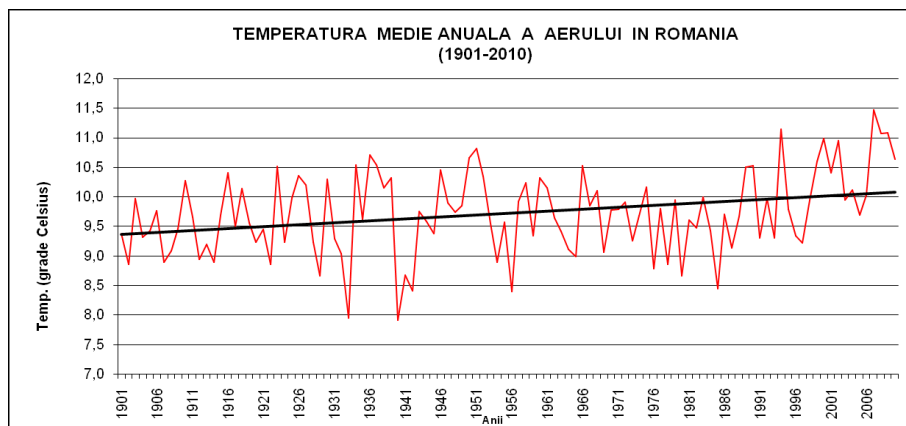


Fig. 38. Temperatura medie a anului pentru România [50].

Din **figurile 37 și 38** se poate vedea că pentru perioada 1975-1988 am avut alternanțe de ani mai călduroși cu ani mai răcoroși dar cu o tendință generală constantă. Pentru perioada 1988-1992 variațiile de la un an la altul au fost minore cu o ușoară tendință de încălzire. În perioada 1992-1997 am avut din nou o alternanță a anilor mai călduroși cu ani mai mulți răcoroși, dar de această dată apare o tendință generală de răcire destul de accentuată. Din anul 1997 până în 2002 nu mai avem alternanța anilor mai călduroși cu ani mai răcoroși dar apare o tendință destul de puternică de încălzire continuă, apoi anul 2003 variațiile temperaturii anuale sunt mai reduse și au tendința de încălzire.

Din punct de vedere al cantității de precipitații căzute în intervalul de timp 1975-2012 (**Fig. 39**) se poate observa că până în anul 1991 există o alternanță de ani cu precipitații mai însemnate cantitativ (peste 500 mm) și ani mai secetoși 1983, 1986 și 1990 a căror medie nu depășește 378 mm. Perioada de 4 ani (1992-1995) este un interval de timp în care media anuală a precipitațiilor se menține aproape constantă și la nivel scăzut. Din 1996 revine alternanța de ani cu precipitații slab cantitativ și ani cu cantități medii mai însemnate cantitativ cu o ușoară tendință de creștere a cantității medii anuale de precipitații. Anul 2011 face parte din seria anilor cu precipitații cantitativ scăzute (448,3 mm). Valoarea medie multianuală a cantității de precipitații pe intervalul de timp 1975-2012 este de 572,57 mm.

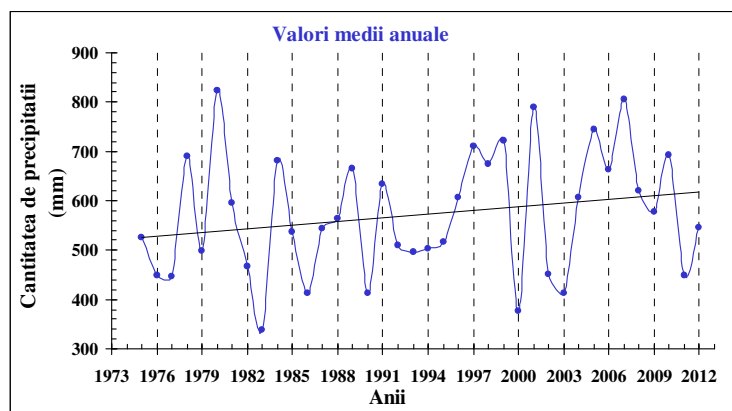


Fig. 39. Cantitățile de precipitații anuale căzute la Cluj-Napoca.

Între valorile medii anuale $\delta^2\text{H}$ și temperatură, respectiv valorile medii anuale $\delta^2\text{H}$ și cantitatea de precipitații nu este corelație (Fig. 40, 41).

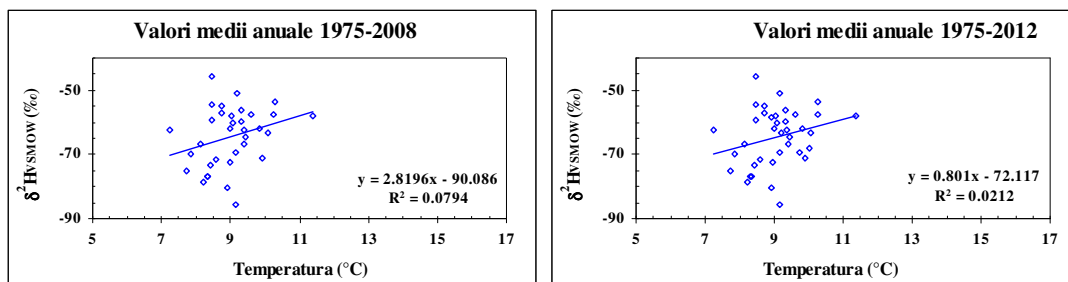


Fig. 40. Relația între $\delta^2\text{H}$ și temperatură pentru valorile medii anuale.

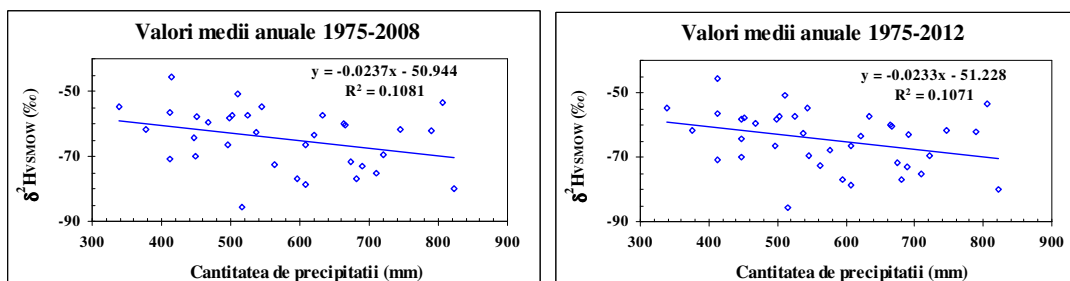


Fig. 41. Relația între valoarea medie anuală $\delta^2\text{H}$ și cantitatea lunară de precipitații anuală.

Pentru ca o astfel de bază de date să poată fi folosită pentru prognozele climatice pe perioade medii (perioade de câteva luni până la un an) este necesară găsirea unor criterii riguroase de stabilire a similitudinii cu anii precedenți. De asemenea este necesar să se poată stabili care este ciclicitatea precisă a factorilor climatici majori. Scopul unor astfel de baze de date este tocmai de a pune la dispoziția cercetătorilor imaginea de ansamblu a evoluției climatice trecute, de a se găsi criterii clare de similitudine și de ciclicitate. În momentul când aceste deziderate vor fi îndeplinite atunci vom avea și instrumentele eficiente pentru prognoze climatice care să acopere perioade de circa un an și care să aibă un grad ridicat de certitudine.

Tabelul 11. Valorile domeniului de variație a valorilor $\delta^2\text{H}$.

	Pe evenimente		Medii lunare		Medii lunare multianuale		Medii anuale	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
1975-2012	-221,88	65,74	-183,89	-3,90	-121,05	-45,00	-85,59	-45,52
Estimare Hărți [42]			-102	-30	-102	-30	-78	-54

Tabelul 12. Valorile domeniului de variație a valorilor medii lunare multianuale pentru $\delta^2\text{H}$ (‰).

	Date înregistrate 1975-2012		Date estimate din [42]	
	minim	maxim	minim	maxim
Ianuarie	-169,02	-61,61	-102	-78
Februarie	-183,89	-55,50	-102	-78
Martie	-161,85	-35,86	-78	-54
Aprilie	-117,95	-26,58	-78	-54
Mai	-84,95	-24,50	-78	-54
Iunie	-64,95	-12,89	-54	-30
Iulie	-91,07	-23,24	-54	-30
August	-60,89	-18,28	-54	-30
Septembrie	-95,25	-3,90	-78	-54
Octombrie	-126,22	-12,58	-78	-54
Noiembrie	-141,51	-7,61	-102	-78
Decembrie	-146,60	-54,53	-102	-78

Tabelul 13. Valorile medii lunare multianuale pentru $\delta^2\text{H}$ (‰) pentru perioada 1975-2012.

	Date înregistrate 1975-2012	Date estimate din [42] (valoare mediană a intervalului)	Date estimate din [43]
Ianuarie	-120,03	-90	-80
Februarie	-121,05	-90	-79
Martie	-91,62	-66	-63
Aprilie	-67,16	-66	-56
Mai	-51,91	-66	-46
Iunie	-45,20	-42	-44
Iulie	-48,18	-42	-36
August	-45,00	-42	-38
Septembrie	-54,24	-66	-46
Octombrie	-67,66	-66	-53
Noiembrie	-86,81	-90	-70
Decembrie	-111,82	-90	-78

Tabelul 14. Valorile $\delta^2\text{H}$ în precipitațiile căzute la latitudinea 46° , longitudinea 23° , altitudinea 360 m: (CLUJ - NAPOCA) media anuală pe termen lung.

	$\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}$ (‰)
1975-2012	-65,17
Estimare [42]	-66,00
Estimare [43]	-54,00

Comparând datele din **tabelele 11, 12, 13 și 14** pentru valorile $\delta^2\text{H}$ din toate precipitațiile căzute la Cluj-Napoca în perioada 1975-2012, cu datele estimate din hărți și din programe de calcul bazate pe datele globale înregistrate și interpolate, se poate observa că valorile minime ale compoziției izotopice înregistrate la Cluj-Napoca sunt mult mai sărăcite izotopic, iar valorile maxime sunt mai îmbogățite izotopic față de valorile obținute din estimări. Doar valoarea medie anuală pe termen lung este apropiată de valoarea izotopică obținută din hărțile izotopice. Acest lucru pune în evidență faptul că este necesară continuarea acestor măsurători izotopice la Cluj-Napoca, pentru a avea o estimare cât mai corectă în studiile de meteorologie, hidrologie, hidrogeologie, dendrologie, agronomie, glaciologie, paleontologie care utilizează izotopii stabili ai apei ca trasori naturali. Aceste studii sunt

necesare pentru că metoda aduce un aport suplimentar în dezvoltarea cunoștințelor științifice și/sau validarea unor teorii acolo unde metodele clasice de studiu sunt limitate. Datele vor trebui introduse în circuitul științific și în baza de date izotopice al AIEA Viena pentru a fi luate în considerare la elaborarea programelor de calcul folosite în interpolarea datelor izotopice care să ducă la mărirea gradului de încredere al a hărților izotopice pentru Europa.

4.3. CORELAREA VALORILOR $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ DIN UMIDITATEA ATMOSFERICĂ CU PRECIPITAȚILE LOCALE

Studiu compoziției izotopice a umidității atmosferice aduce informații noi legate de traseele de deplasare a apei și de modificările majore a parametrilor de desfășurare a proceselor la care apa participă în continuul atmosferă-sol-vegetație.

Colectarea umidității atmosferice s-a efectuat în același perimetru cu pluviometru destinat colectării precipitațiilor, iar intervalul de timp în care s-a făcut colectarea a fost zilnic de Luni până Vineri și corespunde perioadei de colectare desfășurată din luna Mai 2010 până în luna Decembrie 2011, cu excepția perioadelor de concediu de odihnă și a sărbătorilor legale. În aceeași perioadă s-au colectat și precipitațiile, conform programului de colectare continuă a acestora. Au fost colectate un număr de 373 probe de umidități, iar numărul de evenimente de precipitații căzute în perioada monitorizată este de 153.

Analiza compoziției izotopice ($\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$) pentru intervalul de timp mai sus menționat arată care sunt domeniile de variație, variațiile pe termen scurt, corelațiile dintre valorile izotopice și alți parametri, atât pentru umidități cât și pentru precipitații.

Domeniile de variație al valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ din probele de umidități și precipitații colectate în perioada monitorizată sunt:

$$-205,0\text{‰} < \delta^2\text{H}_{\text{umid}} < -50,4\text{‰}$$

$$-34,1\text{‰} < \delta^{18}\text{O}_{\text{umid}} < -0,20\text{‰}$$

$$-213,7\text{‰} < \delta^2\text{H}_{\text{precip}} < -5,0\text{‰}$$

$$-28,3\text{‰} < \delta^{18}\text{O}_{\text{precip}} < -0,57\text{‰}$$

iar valorile medii sunt:

$$\delta^2\text{H}_{\text{umid}} = -111,9\text{‰}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{umid}} = -17,9\text{‰}$$

$$\delta^2\text{H}_{\text{precip}} = -57,6\text{‰}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{precip}} = -8,3\text{‰}$$

Valorile medii $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ pentru umiditățile atmosferice sunt mult mai scăzute decât valorile pentru precipitații, dar domeniile de variație nu sunt delimitate unul de altul, neexistând un interval de valori $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ care să separe ambele domenii pe toată perioada monitorizată.

Seriile de timp pentru valorile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ din umidități și precipitații sunt redată în **Fig. 42**, iar pentru valorile mediate lunar sunt redată în **Fig. 43**. Se constată că profilul variației compoziției izotopice a precipitațiilor urmărește profilul de variație al compoziției izotopice a umidității, dar este decalat cu o întârziere de cel puțin 24 ore față de umidități (**Fig. 42**), adică, precipitațiile sărace/îmbogațite izotopic cad după un timp de la colectarea

umidității cu valori scăzute/ridicate, frontul de precipitații fiind întârziat față de frontul atmosferic al maselor de aer.

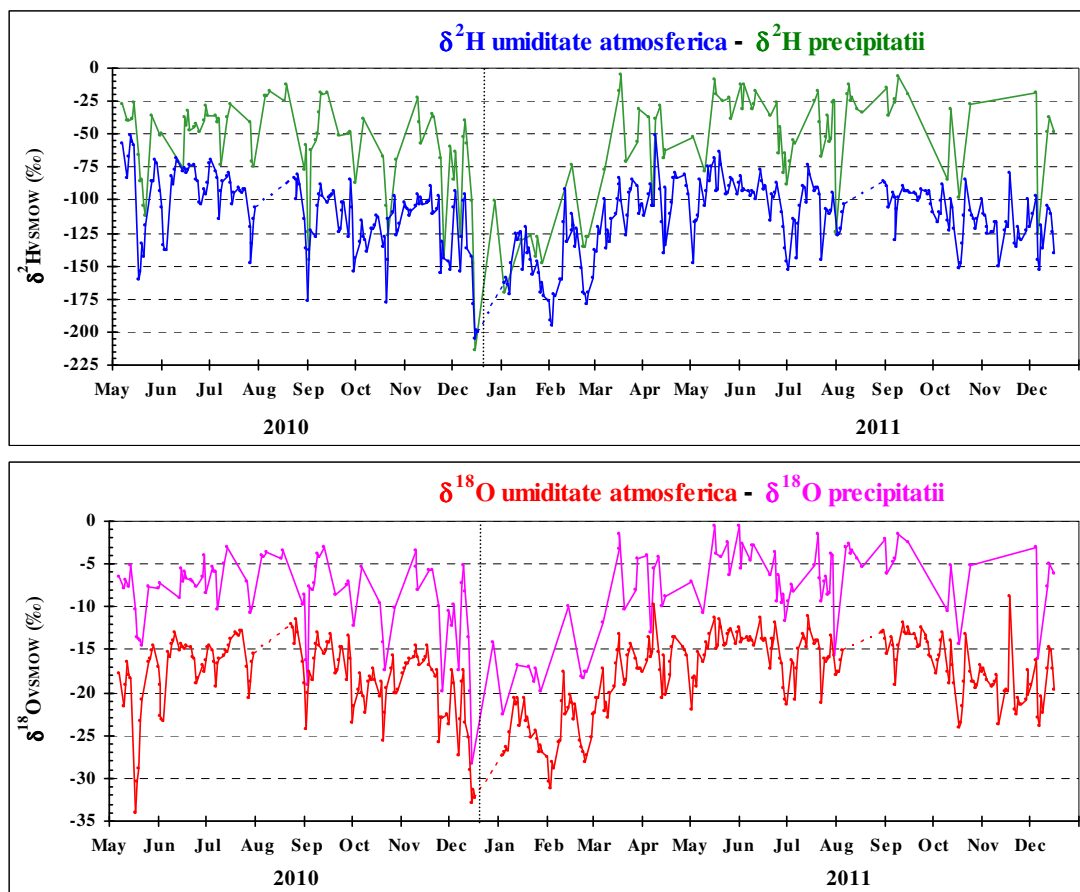


Fig. 42. Variația compoziției izotopice a umidității atmosferice și precipitațiilor înregistrate în perioada Mai 2010 – Decembrie 2011.

Compoziția izotopică din probele de umiditate atmosferică prezintă valori $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ mai scăzute (o sărăcire izotopică) comparativ cu valorile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ înregistrate pentru precipitațiile căzute în aceeași perioadă de timp, în conformitate cu teoria. Pe de o parte avem un proces de sărăcire izotopică apei rămase în nori (vapori) după descărcarea acestora pe traseul de deplasare a frontului atmosferic (proces de condensare), pierderea de apă provocată de răcirea adiabatică a maselor de aer umed conduce la o epuizare progresivă a izotopilor mai grei din vaporii de apă rămași, care poate fi descris prin formula de condensare Rayleigh. Pe de altă parte vaporii atmosferici sunt supuși proceselor de evaporare și/sau amestecare cu sursele locale de umiditate pe măsura înaintării fronturilor atmosferice spre partea continentală a Europei. Ambele procese conduc la același rezultat: sărăcirea izotopică a vaporilor atmosferici pe traseul de deplasare al fronturilor atmosferice. În perioada monitorizată s-a evidențiat o singură excepție de la această regulă: un eveniment de precipitație din luna Decembrie 2010 (15.12.2010) prezintă un conținut de deuteriu de $\delta^2\text{H}_{\text{precip}} = -213,7\text{‰}$ care este mai mic decât conținutul de deuteriu din umiditatea atmosferică

($\delta^2\text{H}_{\text{umid}} = -205,0\text{‰}$). Acest fapt se poate datora schimbului izotopic incomplet dintre fulgii de zăpadă și umiditatea atmosferică de la nivelul solului [51]. Variațiile de la o zi la alta a compoziției izotopice a umidității atmosferice (variație a compoziției izotopice a umidității aerului la scala de timp mică) arată că fronturile atmosferice au schimbări abrupte a direcției de mișcare, iar valorile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ mult scăzute înregistrate în umidități ne indică fronturi atmosferice provenite din direcția NV.

Profilul mediilor lunare $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ pentru umiditatea atmosferică urmărește foarte bine profilul mediilor lunare $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ din precipitațiile căzute la Cluj-Napoca în intervalul de timp Mai 2010-Dec. 2011 (Fig. 43).

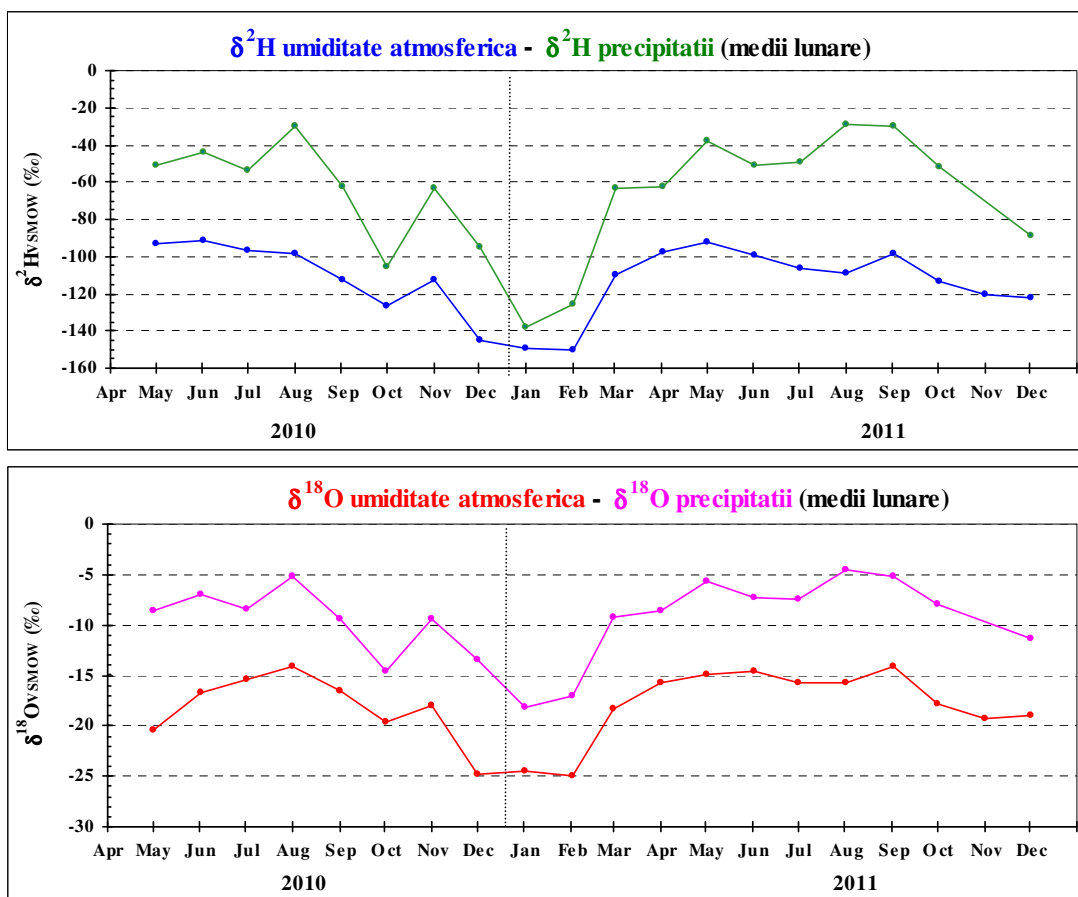


Fig. 43. Variația valorilor medii lunare $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ pentru umiditatea atmosferică și precipitații în perioada Mai 2010 – Decembrie 2011.

Graficele pun în evidență efectul sezonier al compoziției izotopice și faptul că diferența între concentrația de deuteriu din umidități și precipitații ($\Delta\delta^2\text{H}$) înregistrate în lunile de iarnă prezintă valori mai mici ($\Delta\delta^2\text{H} \sim 30\text{‰}$) decât în lunile de vară când această diferență este mare ($\Delta\delta^2\text{H} \sim 60 \text{‰}$). Acest lucru este datorat cel mai probabil apropierei de echilibru al proceselor de evaporare-condensare pe perioada rece, când umiditatea atmosferică are valori ridicate (cca 85-90‰), comparativ cu perioada de vară când umiditatea atmosferică are valori scăzute și toate procesele se desfășoară departe de echilibru între cele două faze: vapori și

lichid. Nu același lucru se poate spune despre oxigenul 18, diferența între conținutul de oxigen 18 din umidități și precipitații este aproximativ aceeași pe parcursul întregului an ($\Delta\delta^{18}\text{O} \sim 10\text{‰}$). Valorile $\delta^{18}\text{O}$ determinate pentru umidități și precipitații în lunile de iarnă prezintă aceleași diferențe ca și în lunile de vară, acest lucru fiind datorat (cel mai probabil) schimbului izotopic între vaporii de apă și bioxidul de carbon degajat în atmosferă de activitățile antropice (combustia hidrocarburilor pentru încălzirea locuințelor). Vara, schimbul izotopic dintre CO_2 din atmosferă și apa precipitațiilor mai îmbogățită în oxigen 18 transferă bioxidului de carbon izotopul mai greu al oxigenului, în felul acesta diferența $\Delta\delta^{18}\text{O}$ se menține aceeași. Schimbul izotopic al oxigenului între CO_2 și H_2O este inițial foarte rapid, cu peste 50% rată de schimb în prima jumătate de oră [52], deuteriu fiind un traser mai conservativ în raport cu oxigenul.

Din setul de date a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ a umidității atmosferice și precipitațiilor se pot face următoarele corelații între perechile de valori.

$$\begin{array}{ll} \delta^2\text{H}_{\text{umid}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{umid}}, & \delta^2\text{H}_{\text{precip}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{precip}} \\ \delta^2\text{H}_{\text{umid}} - \delta^2\text{H}_{\text{precip}}, & \delta^{18}\text{O}_{\text{umid}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{precip}} \\ \delta^2\text{H}_{\text{umid}} - \text{Temp} & \delta^{18}\text{O}_{\text{umid}} - \text{Temp}. \\ \delta^2\text{H}_{\text{umid}} - \text{Rh} & \delta^{18}\text{O}_{\text{umid}} - \text{Rh}. \end{array}$$

Din corelația $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ (**Fig. 44, 45**) obținem parametrii dreptelor meteorice locale (LMWL) care ne furnizează indicații asupra proceselor care au avut loc de-a lungul transportului maselor de aer umed.

Ecuatiile dreptelor de corelație pentru valorile $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ (LMWL) din probele de umidități și precipitații colectate în perioada Mai 2010 – Dec. 2011 sunt:

$$\begin{array}{ll} \delta^2\text{H}_{\text{umid}} = 5,61 * \delta^{18}\text{O}_{\text{umid}} - 10,92 & R^2=0,8134 \\ \delta^2\text{H}_{\text{precip}} = 7,67 * \delta^{18}\text{O}_{\text{precip}} + 6,23 & R^2=0,9743 \end{array}$$

Linia meteorică locală a umidității are pantă mult mai mică și ordonată la origine este negativă față de dreapta meteorică locală a precipitațiilor (LMWL) pentru aceeași perioadă de monitorizare, panta mică pentru umidități fiind datorată procesului de evaporare a umidității atmosferice de-a lungul traseului frontului atmosferic. În **Fig. 44** se reliefează bine valorile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ mai scăzute ale umidităților comparativ cu cele ale precipitațiilor, și pantele dreptelor meteorice distincte.

Ecuatia dreptei meteorice locale a precipitațiilor (LMWL) pentru valorile medii lunare $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ este:

$$\delta^2\text{H}_{\text{precip}} = 8,06 * \delta^{18}\text{O}_{\text{precip}} + 10,90 \quad R^2=0,9892$$

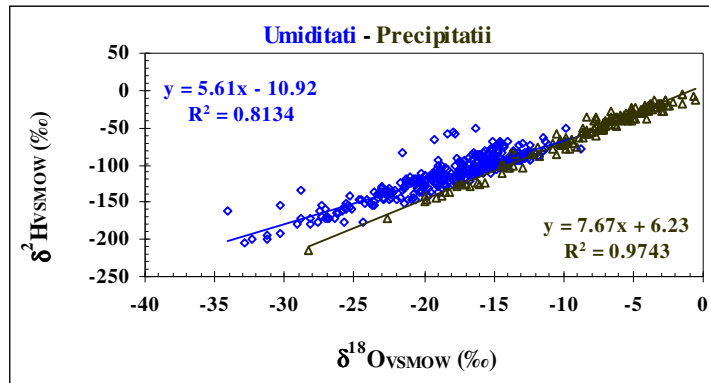


Fig. 44. Corelația $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ (LMWL) pentru umiditățile atmosferice ($n=373$) colectate și pentru evenimentele de precipitații ($n=153$) căzute în perioada Mai 2010 – Decembrie 2011.

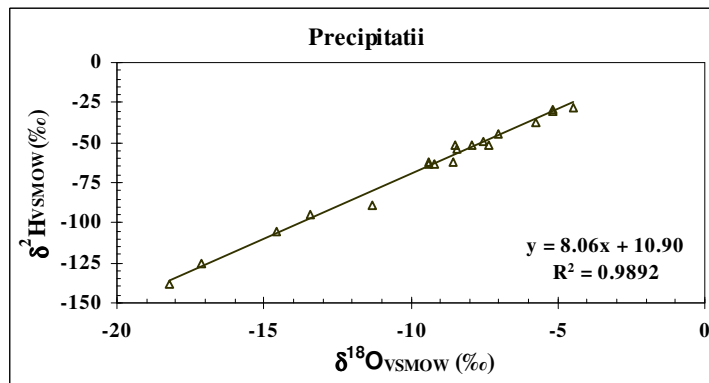


Fig. 45. Corelația mediilor lunare $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ (LMWL) din precipitațiile colectate în perioada 2010 – 2011.

Față de dreapta meteorică locală pentru valorile medii lunare ponderate ale precipitațiilor este o diferență a pantei datorată concentrațiilor ridicate izotopic ale precipitațiilor ușoare (cantități mici de precipitații ex.: în data de 18.03.2010 valorile $\delta^2\text{H} = -13\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -3,5\text{‰}$ în cantitate de 0,2 mm; 13.09.2010 valorile $\delta^2\text{H} = -19,2\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -3,13\text{‰}$ în cantitate de 0,4 mm; 18.03.2011 valorile $\delta^2\text{H} = -5\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -1,45\text{‰}$ în cantitate de 0,4 mm; 16.05.2011 valorile $\delta^2\text{H} = -8,3\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -0,64\text{‰}$ în cantitate de 0,8 mm; 09.09.2011 valorile $\delta^2\text{H} = -6,5\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -1,53\text{‰}$ în cantitate de 0,1 mm;). Dreapta meteorică locală pentru mediile lunare ale precipitațiilor are parametrii aproape identici cu parametrii dreptei lui Craig (GMWL), acest lucru fiind datorat proceselor de evaporare –condensare desfășurate în condiții de echilibru în perioada monitorizată.

Relația dintre compoziția izotopică cu temperatura este redată în **figurile 46 și 47**, iar cea cu umiditatea în **Fig. 48**.

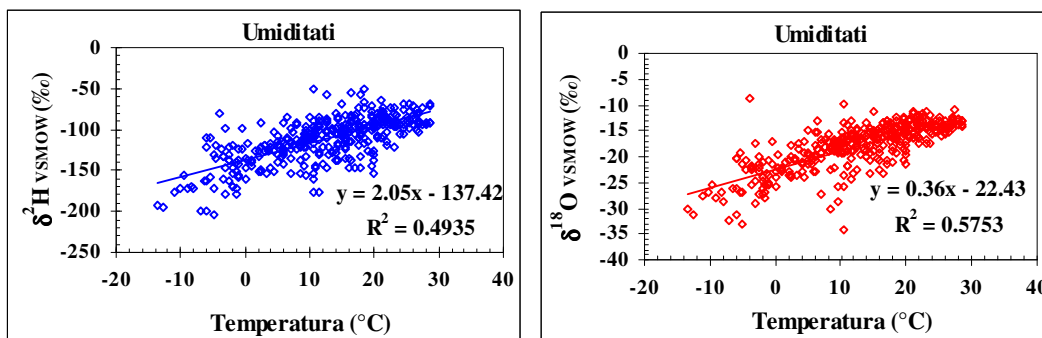


Fig. 46. Relația între temperatura locală și compoziția izotopică a umidității atmosferice colectate în perioada Martie 2010–Decembrie 2011 n=373.

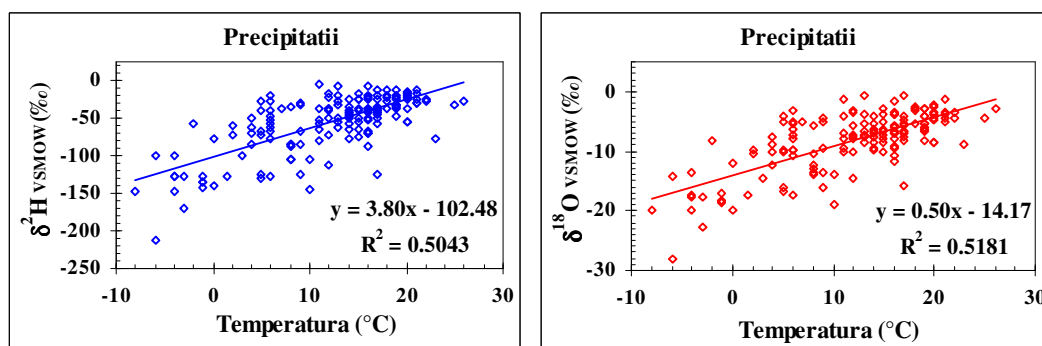


Fig. 47. Relația între temperatura locală și compoziția izotopică a evenimentelor de precipitații căzute în perioada Martie 2010–Decembrie 2011 n=153.

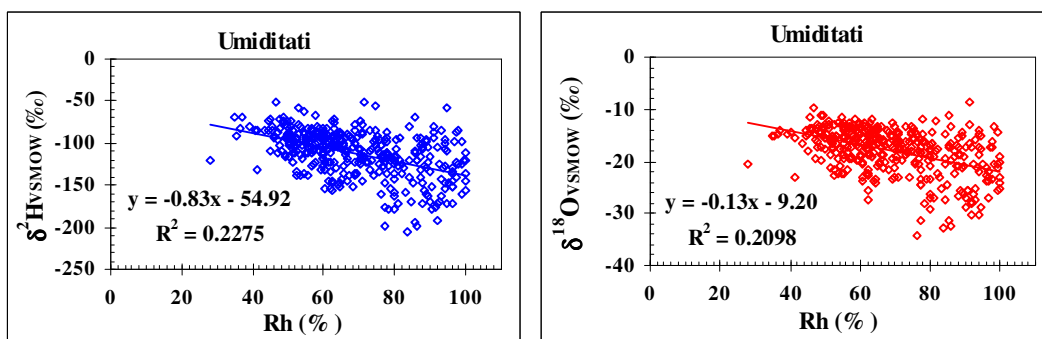


Fig. 48. Relația între valoarea umidității locale și conținutul izotopic al umidității (nr. probe 363).

Ecuțiile dreptelor de corelație $\delta^2\text{H} - T$ și $\delta^{18}\text{O} - T$ pentru probele de umiditate atmosferică colectate în perioada Mai 2010 – Decembrie 2011 și pentru evenimentele de precipitații căzute în perioada de monitorizare a umidității atmosferice (Fig. 46, 47) sunt următoarele:

$$\begin{aligned} \delta^2\text{H}_{\text{umid}} &= 2,05 * T - 137,42 & R^2 &= 0,4935 \\ \delta^2\text{H}_{\text{precip}} &= 3,80 * T - 102,48 & R^2 &= 0,5043 \\ \delta^{18}\text{O}_{\text{umid}} &= 0,36 * T - 22,43 & R^2 &= 0,5753 \\ \delta^{18}\text{O}_{\text{precip}} &= 0,50 * T - 14,17 & R^2 &= 0,5181 \end{aligned}$$

Pantele dreptelor de corelație sunt mai mici pentru umiditatea atmosferică decât valorile măsurate din probele de precipitații, adică la o variație de 1°C compoziția izotopică a umidității atmosferice variază mai puțin decât precipitațiile.

Dependența compoziției izotopice cu umiditatea relativă a aerului atmosferic are un trend ușor descendent, în timp ce compoziția izotopică a precipitațiilor nu este corelată cu cantitatea de precipitații căzută.

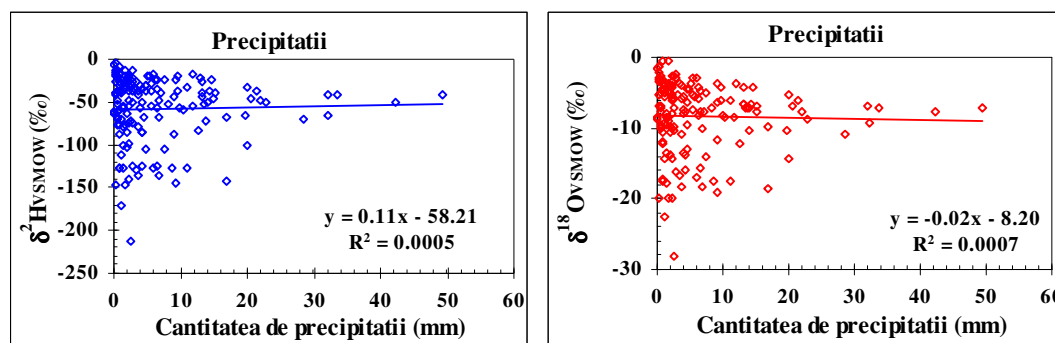


Fig. 49 . Relația între valoarea cantității de precipitații căzute și conținutul izotopic al precipitațiilor (nr. probe 153).

Lipsa corelației între valorile compoziției izotopice ($\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^2\text{H}$) și cantitatea de precipitații (**Fig. 49**) este frecvent raportată în literatură [41].

Ca și constituenți integrali în moleculele de apă, izotopii de mediu ^2H și ^{18}O , sunt trasori ideali ai mișcării apei, pentru că ei sunt foarte sensibili la stresul ambiental și la reacțiile care au loc în natură, iar răspunsul izotopic timp/spațiu al sistemelor naturale la orice modificare este foarte prompt.

Datele legate de compoziția izotopică a umidității atmosferice sunt date pentru punerea la punct a metodelor de cercetare pentru aplicarea tehnicii trasorilor izotopici naturali în investigarea transportului izotopic în structurile atmosferă-sol-plante, al translocăției și acumulării izotopilor stabili ai apei în plante, în studiul impactului modificărilor factorilor exogeni și endogeni asupra lumii vegetale.

Efectele izotopice în precipitații arată un proces de marcarea izotopică naturală la scară planetară. Cum elementul principal în circuitul apei în natură îl constituie precipitațiile este ușor de înțeles că toate apele de suprafață și subterane vor fi tributare efectului de marcarea izotopică naturală. Metoda marcării izotopice naturale utilizată în studiile proceselor și componentelor din circuitul natural al apei oferă informații suplimentare ale mecanismelor intime care au loc în natură. Pentru că sunt parametrii intrinseci, nu costă nimic, fiind puși la dispoziție de natură, sunt non-poluanti, non-invazivi, nu sunt limitați în studiu de cantitatea de traser utilizată, sunt ușor de manevrat și nu sunt periculoși în condițiile de lucru, izotopii stabili ai apei sunt trasori naturali ideali în studii de:

- climatologie pentru studiul evoluției climei și modelarea proceselor din atmosferă;
- hidrologie pentru studiul apelor de suprafață, apelor vadoase, apelor subterane, sisteme glaciare, zone umede, interacțiilor din hidrosferă, etc;
- studii paleoclimatice din paleoarhive;
- dendrologie
- studii de trasabilitate pe lanțului alimentar (lapte [53], sucuri de fructe [54-59], vin, ape minerale îmbuteliate);

studiul proceselor de transport, stocare și reacții ale apei în componentele sistemului atmosfera-sol-plante.

CONCLUZII

Rezultatele studiilor teoretice ale compoziției izotopice a precipitațiilor (ploaie, zăpadă, grindină) permit formularea unor concluzii generale, conform acestora compoziția izotopică a precipitațiilor depinde de:

1. Temperatura și umiditatea la care a avut loc evaporarea apei de origine a precipitațiilor;
2. Istoria mișcării maselor de vapori de apă de când au părăsit rezervorul de evaporare (lacuri, mări, oceane) până în momentul când are loc condensarea lor;
3. Locul în care au căzut precipitațiile și temperatura la care are loc condensarea vaporilor în masele de aer;
4. Evaporarea și/sau schimbul izotopic care au loc în timpul scurs de la precipitarea umidității la colectarea precipitațiilor pe pământ.

Deoarece compoziția izotopică a precipitațiilor depinde de locul și condițiile de formare a acestora precum și de istoria călătoriei lor, precipitațiile prezintă o distribuție izotopică în spațiu și timp în acord cu efectele izotopice cauzate de procesele de evaporare – condensare și pot fi grupate după scala la care își exercită acțiunea: global (efectul de latitudine și efectul continental) și local (efectul sezonier, efectul de altitudine și efectul de cantitate).

Analiza valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ din precipitațiile căzute în perioada de monitorizare 2009-2012 conduce la următoarele concluzii:

- Domeniul valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ se încadrează în domeniul de valori obținute la nivel global pentru un areal continental, situat la distanțe mari de ocean sau mare.
- Ecartul domeniului valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ pentru toate evenimentele este mai mare decât acela pentru mediile lunare ponderate.
- Limitele domeniului de variație pentru valorile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ pentru evenimentele dintr-o lună a anului variază de la an la an, datorită variabilității anuale a condițiilor meteorologice.
- Variabilitate mare a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ de la un eveniment de precipitație la altul, acest fapt fiind datorat schimbărilor pe termen scurt a condițiilor meteorologice.
- Tendințele de evoluție în timp a valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$: similaritate între profilele $\delta^2\text{H}$ -timp și $\delta^{18}\text{O}$ -timp și oscilație sezonieră cu amplitudine mare, în corelație cu temperatura locală, reflectând bine caracterul continental al climei locale.
- Pentru mediile lunare ponderate $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$, parametrii dreptelor meteorice locale sunt ușor mai mari decât parametrii dreptelor $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ pentru toate evenimentele de precipitații, în dezacord cu de tendința la nivel global. Variația opusă este datorată faptului că au fost multe evenimente de precipitații cu valori extreme a compoziției izotopice, dar în cantități mici de precipitații căzute (< 2mm).

- Pentru corelația pe sezoane, dreptele meteorice locale au parametri diferiți: pentru sezonul cald sunt mai mici decât cele pentru sezonul rece, în acord cu tendința la nivel global. Variația parametrilor este datorată cantităților de precipitații care cad, evapotranspirației și a temperaturii aerului, diferite pentru cele două perioade amintite.
- Pentru valorile medii lunare $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ parametrii dreptei de corelație pentru precipitațiile căzute la Cluj-Napoca sunt foarte apropiați de parametrii dreptei meteorice globale înregistrate la GNIP-AIEA.
- Legile de corelație între valorile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ cu temperatura pentru precipitațiile căzute în perioada 2009-2012 în Cluj-Napoca au coeficienți de corelație buni și ecuațiile pentru mediile ponderate arată că valorile gradientilor de variație al $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ și că depășesc cu foarte puțin valoarea maximă a domeniului înregistrat pentru regiunile temperate ale Europei.
- Pentru precipitațiile căzute la Cluj-Napoca, între valorile $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ versus cantitatea de precipitații nu există nici o corelație, nu se pune în evidență efectul de cantitate, acest lucru fiind raportat frecvent în literatura de specialitate.

Analiza comparativă a datelor $\delta^2\text{H}$ din toate precipitațiile locale căzute în perioada 1975-2008 cu datele $\delta^2\text{H}$ din perioada 1975-2012 s-a efectuat pentru a se vedea cum sunt influențate datele $\delta^2\text{H}$ de modificările climatice dramatice din ultimii ani.

- Pentru evenimentele de precipitații limitele domeniului de variație nu s-au modificat prin aportul datelor din perioada 2009-2012, valorile extreme înregistrate fiind în Martie 1987 (minima) și Octombrie 1976 (maxima).
- Pentru mediile lunare ponderate magnitudinea domeniului de variație nu s-a modificat prin aportul datelor din perioada 2009-2012, valoarea minimă fiind pentru luna Februarie 1993, iar cea maximă pentru Septembrie 1986.
- Pentru mediile lunare multianuale mărimea domeniului de variație pentru valorile înregistrate în perioada 1975-2012 este ușor mai mare decât acela al valorilor din perioada 1975-2008, prin deplasarea limitei inferioare a domeniului spre valorile negative mai mult decât deplasarea limitei superioare spre valorile pozitive, ceea ce înseamnă din punct de vedere fenomenologic că în zona Clujului că influențele meteorologice din zonele reci au fost preponderente și mai intense față de cele din zonele calde.
- Pentru mediile anuale domeniul de variație al mediilor anuale $\delta^2\text{H}$ este același pentru întreaga perioadă monitorizată, valoarea minimă corespunde anului 1995, iar cea maximă anului 1986, în perioada 2009-2012 mediile anuale $\delta^2\text{H}$ având o variație mică în jurul valorii -64,55‰.

- Domeniile de variație al mediilor lunare $\delta^2\text{H}$ pentru cei 38 de ani monitorizați au magnitudini diferite pentru fiecare lună a anului și variază între $\Delta\delta^2\text{H} = 42,61\text{‰}$ pentru luna August și $\Delta\delta^2\text{H} = 133,9\text{‰}$ pentru luna Noiembrie. Amplitudinea de împrăștiere mare în lunile sezonului rece indică prezența fronturilor de precipitații din direcții diferite. Aportul perioadei 2009-2012 a fost minor, valorile înregistrate în anul 2009 au extins ușor domeniul de variație al mediilor lunare pentru Aprilie (cu 8‰) și Iulie ($2,7\text{‰}$) prin ridicarea limitei superioare și pentru Decembrie (cu $4,7\text{‰}$) prin coborârea limitei inferioare.
- Pantele dreptelor de regresie pentru fiecare perioade lungi pentru care s-a făcut corelația $\delta^2\text{H} - T$ sunt apropiate ca valori, iar corelația este bună pentru valorile medii lunare și foarte bună pentru valorile medii lunare multianuale.
- Valorile pantelor de corelație pentru perioade mari de timp sunt foarte apropiate de valorile teoretice datorită faptului că la scală de timp mai mare valorile mediate atenuează variațiile proceselor și mărește considerabil coeficientul de corelație.
- Corelațiile pentru mediile lunare ale $\delta^2\text{H}$ și cantității de precipitații pentru fiecare lună în parte relevă un ușor efect de cantitate, dar ținând seama de proasta corelație se poate afirma că pe plan local nu se pune în evidență efectul de cantitate.

Analiza valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ din umiditatea colectată în perioada din luna Mai 2010 până în luna Decembrie 2011 pune în evidență următoarele concluzii:

- Valorile medii $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ pentru umiditățile atmosferice sunt mult mai scăzute decât valorile pentru precipitațiile colectate în aceeași perioadă de timp, dar domeniile de variație nu sunt delimitate unul de altul.
- Profilul mediilor lunare $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ pentru umiditatea atmosferică urmărește foarte bine profilul mediilor lunare $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ din precipitațiile căzute și pune în evidență caracterul sezonier al compoziției izotopice.
- Linia meteorică locală a umidității are pantă mult mai mică (5,61) față de panta dreptei meteorice locale a precipitațiilor (LMWL) (7,67) pentru aceeași perioadă de monitorizare,
- Ecuațiile dreptelor de corelație $\delta^2\text{H} - T$ și $\delta^{18}\text{O} - T$ pentru probele de umiditate atmosferică au pantele de 2,05, respectiv 0,36, mai mici decât pentru pantele dreptelor corespunzătoare evenimentelor de precipitații căzute în perioada de monitorizare a umidității atmosferice care sunt 3,8, respectiv 0,5.

MULȚUMIRI

Adresez sincere mulțumiri Doamnei Prof.dr. VIORICA SIMON, conducătorul științific al lucrării, domnului Dr. VICTOR FEURDEAN și doamnei Dr. LUCIA FEURDEAN atât pentru discuțiile utile și încurajările permanente acordate pe tot parcursul pregătirii tezei de doctorat cât și pentru asigurarea unor materiale științifice necesare în toată această pregătire.

Aduc pe această cale mulțumiri tuturor colegilor din cadrul departamentului Spectrometrie de Masă, Cromatografie și Fizică Aplicată din INCDTIM pentru multiplele încurajări și sfaturi colegiale deosebit de utile oferite de-a lungul elaborării lucrării.

În același timp mulțumesc conducerii Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare Cluj-Napoca, pentru atenția deosebită în realizarea și susținerea acestei lucrări.

Mulțumesc familiei care m-a sprijinit pe toată perioada derulării stagiului de doctorat, îndeosebi soției și fiului meu care a avut încredere în mine și mi-a fost alături.

Bibliografie:

- [1] M. Frohlich Klaus, Les isotopes dans la gestion de l'eau et l'environnement, *IAEA/P1/A44F*, : 1-24, (1995).
- [2] L. Blaga, L. Blaga, A. Chifu, T. Ciobotaru, Asupra distribuției deuteriului în zacamintele de țiței, *Studii și Cercetări de Fizică*, Tomul 17, No. 6, : 639-649, (1965).
- [3] L. Blaga, Mesure de la distribution isotopique dans l'évaluation des gisements pétrolières, *Nuclear Techniques and Mineral Resources*, IAEA, SM-112/27, : 415-432, (1968).
- [4] L. Blaga, Isotopic exchange of hydrogen between the fluids of the hydrocarbon fields. *Isotopenpraxis*, vol. 4, nr. 5, : 178-183, (1968).
- [5] L. Blaga, L. M. Blaga, T. Ciobotaru, The Origin and Evolution of Some Mineral Water Sources from their Deuterium Content, *Isotopenpraxis*, vol. 11, no. 9, : 297-301, (1975).
- [6] L. Blaga, L. M. Blaga, Compoziția izotopică a apelor din aria geotermală Borș-Oradea-Felix-1Mai, *Raport ITIM 227/1979*, Cluj-Napoca, (1979).
- [7] V. A. C. Bulgăreanu, V. Feurdean, Model hidroizotopic al circulației apelor în lacurile sărate Baile Verzi-Slanic Prahova, *Studii și Cercetări de Fizică*, Tom 34, Nr. 4, : 351-361, (1982).
- [8] V. A. C. Bulgăreanu, V. Feurdean, Al. Guțu, E. Olteanu, A. Bogorodita, D. Hannich, Relations between the fresh-and salt waters circulation and the geodynamics of Ocna Șugatag karstosaline and anthroposaline Lake Area, *Proceedings of the First Symposium on Theoretical and Applied Karstology*, Bucuresti, Aprilie, : 165-171, (1983).
- [9] V. Feurdean, Utilizarea izotopilor stabili ca trăsori la studiul infiltrării apei în sol. Teză de doctorat, *IFIN București*, [129] (1987).
- [10] V. Feurdean, L. Feurdean, Deuterium as natural tracer in groundwater from neighbouring area of Danube Delta Biosphere Reserve, *Isotopes Environ. Health Stud.*, 35/3, : 183-211, (1999).
- [11] V. Feurdean, L. Feurdean, C. David, Deuterium as indicator of the natural and anthropic stress on the waters of the Danube Delta, Romania, *Proceedings Series of International Atomic Energy Agency*, Vienna. Advances in Isotope Hydrology and its Role in Sustainable Water Resources Management (IHS—2007) Vol. 1, : 475-486, (2007).
- [12] L. Feurdean, V. Feurdean, S. Sarbu, M. Gligan, I. Stefanescu, Isotopic indicators for the processes from the chemoautotrophic ecosystem of the Movile Cave, Romania, *Proceedings Series of International Atomic Energy Agency*, Vienna. Advances in

Isotope Advances in Isotope Hydrology and its Role in Sustainable Water Resources Management (IHS—2007) Vol. 2, : 77-86, (2007).

- [13] G. N. Lewis, R. E. Cornish, *J. Am. Chem. Soc.* 55, : 2616 – 2617, (1933).
- [14] M. H. Wahl, H. C. Urey, *J Chem. Phys.*, 3, : 411-414, (1935).
- [15] L. Merlivat, R. Botter, G. Nief, Isotopic fractionation in the distillation of water. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 60 : 56-59, (1963).
- [16] H. Craig, L. I. Gordon, I. Horibe, Isotopic exchange effects in the evaporation of water, *J. Geophys. Res.*, 68, : 5079-5087, (1963).
- [17] R. Gonfiantini, Effetti isotopici nell'evaporazione di acque salate, *Atti della Soc. Tosc. Sc. Nat.*, Serie A, vol. LXXII, : 550-569, (1965).
- [18] H. Craig, L. I. Gordon, Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere. Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures, *Lab. di Geologia Nucleare*, Pisa, : 9-131, (1965).
- [19] L. Merlivat, M. Contiac, Study of mass transfer at the air-water interface by an isotopic method, *J. Geophys. Res.* 80, : 3455-3464, (1975).
- [20] G. B. Allison, R. M. Brown, P. Fritz, Evaluation of water balance parameters from isotopic measurements in evaporation pans. In *Isotopes in Lake Studies, Proc. of an Adv. Group Meeting*, Vienna, 1977, : 21-33, (1979).
- [21] G. B. Allison, Comments on "Water budget of a dam in the semiarid NE of Brazil based on oxygen-18 and chlorine contents". In *Isotopes in Lake Studies, Proc. of an Adv. Group Meeting*, Vienna, 1977, : 67-63, (1979).
- [22] E. Eriksson, Deuterium and oxygen-18 in precipitation and other natural waters. Some theoretical considerations, *Tellus*, XVII, 4, : 498-512, (1965).
- [23] L. Merlivat, G. Nief, Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0°C, *Tellus*, 19, : 122-127, (1967).
- [24] R. Gonfiantini, Environmental isotopes in lake studies, In: P. Fritz and J.Ch. Fontes, (Eds), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, The Terrestrial Environment B, Vol. II. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, : 113-168, (1986).
- [25] Global Network of Isotopes in Precipitation, IAEA-Vienna, *Technical Reports Series: STI/DOC/10/* 96 (1969), 117 (1970), 129 (1971), 147 (1973), 165 (1975), 192 (1979), 226 (1983), 264 (1986), 311 (1990), 331 (1992), 371 (1994).
- [26] G. Nief, and R. Botter, 1959, Mass spectrometric analysis of simple hydrogen compounds. *Advances in Mass Spectrometry*, Walddron J. D. (editor), : 515.
- [27] Los Gatos Research, Liquid-Water Isotope Analyzer, User manual, Part No. 908-0008, Published September 2008, ©2008 Los Gatos Research, Inc. All rights reserved.
- [28] http://wateriso.utah.edu/waterisotopes/pages/data_access/figure_pgs/stations.html

- [29] H. Craig, Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters, *Sciences*, 133, : 1833-1834, (1961).
- [30] W. Dansgaard, Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16, : 436-468, (1964).
- [31] V. Feurdean, L. Feurdean, Deuterium concentration from waters of Danube Delta, *Acta Geologica Hungarica*, vol. 39, S, :47-51, (1996).
- [32] L. Feurdean, V. Feurdean, The groundwater flow related to deuterium spatial distribution in North East Dobruja, Romania, *J. Hydrology*, in press, 1998.
- [33] V. Feurdean, L. Feurdean, Long term trends (1975-2003) of deuterium content of precipitation from Cluj-Napoca, Romania, *Isotopes in the Hydrological Cycle and Environment. Proceeding of International Workshop on the Application of Isotope Techniques in Hydrological and Environmental Studies UNESCO*, Paris, September 6-8, (2004).
- [34] H. Craig, Isotopic variation in meteoric waters, *Science* 133: 1702-1703, (1961b).
- [35] K. Rozanski, C. Sonntag and K. O. Münnich, Factors controlling stable isotope composition of modern European precipitation, *Tellus*, 34, : 142-150, (1982).
- [36] K. Rozanski, L. Araguás-Araguás, and R. Gonfiantini, 1993, Isotopic patters in modern global precipitation, In: *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Geophys. Monogr. Ser., 78, P.K. Swart et al (editors), AGU, Washington, DC, : 1-36.
- [37] W. G. Darling, J. C. Talbot, The O & H stable isotopic composition of fresh waters in the British Isles. 1. Rainfall, *Hydrology and Earth System Sciences* 7 (2) : 163–181, (2003).
- [38] <http://romanian.wunderground.com/global/stations/15120.html>.
- [39] http://www.meteoromania.ro/anm/?page_id=2279
- [40] **R. Puscas**, V. Feurdean, V. Simon, Stable Isotopes Composition of Precipitation Fallen Over Cluj-Napoca, Romania, Between 2009-2012, *American Institute of Physics*, AIP Conf. Proc. 1565, 308 (2013); doi: 10.1063/1.4833750, : 308-312 (2013).
- [41] IAEA-TECDOC-1453, 2005, Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate. ISBN 92-0-105305-3, ISSN 1011-4289, IAEA, : 230.
- [42] <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/userupdate/Waterloo/index.html#Europe>
- [43] http://wateriso.utah.edu/waterisotopes/pages/data_access/oipc.html
- [44] V. Petoukhov, S. Rahmstorf, S. Petri, H. J. Schellnhuber, 2013, Quasi-resonant amplification of planetary waves and recent Northern Hemisphere weather extremes. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*, vol. 110 no.14, 5336-5341 [doi:10.1073/pnas.1222000110]

- [45] V.Feurdean, L. Feurdean, Long term trends (1975-2003) of deuterium content of precipitation from Cluj-Napoca, Romania, *International Workshop on the Application of Isotope Techniques in Hydrological and Environmental Studies*, UNESCO, Paris, 6-8 September, : 109-110, (2004).
- [46] **R. H. Puscas**, S. Radu, Deuterium isotopic characterization of long-term precipitation water in Cluj-Napoca, American Institute of Physics, AIP Conf. Proc. 1425, pp. 182-185, PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES (PIM 2011).
- [47] <http://www.drroyspencer.com/2012/06/uah-global-temperature-update-for-may-2012-0-29176c/>
- [48] U. Siegenthaler, and H. Oeschger, Correlation of ^{18}O in precipitation with temperature and altitude, *Nature*, 285, : 314-317, (1980).
- [49] I. D. Clark, and P. Fritz, *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers New York, : 328, (1997).
- [50] Sandu Ion, Schimbări climatice în România și efectele asupra resurselor de apă în agricultură. Conferința, *Securitatea alimentară și a resurselor de apă: între perspective europene și realități naționale*, Institutul European din București, România, 27 Mai (2013), (http://www.ier.ro/webfm_send/5189).
- [51] H. Jacob and C. Sonntag, An 8-year record of seasonal variation of ^2H and ^{18}O in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany, *Tellus B* 43: : 291–300, (1991).
- [52] J. M. Rosenbaun, Room temperature oxygen isotope exchange between liquid CO_2 and H_2O , *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, : 3195-3198, (1993).
- [53] A. Magdas, G. Cristea , D. V. Cordea, A. Bot, **R. Puscas**, S.Radu, V. Mirel and M. Mihaiu, Measurements of stable isotope ratios in milk samples from a farm placed in the mountains of Transylvania, Conf. Proc. 1565, pp. 304-307, PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES (PIM 2013).
- [54] Dana Alina Magdas, **Romulus Puscas**, Stable isotopes determination in some Romanian fruit juices, *Isotopes in Environmental and Health Studies* Vol. 47, No. 3, September, 372–378, (2011).
- [55] D.A. Magdas, N.S. Vedeanu, L. Bojan, G. Damian, **R. Puscas**. Comparative study between single strength juices and commercial natural juices by IRMS and EPR, *Studia UBB Chemia*, LVI, 2, p.19-27 (2011) ;
- [56] Dana Alina Magdas, Adriana Dehelean, **Romulus Puscas**, Isotopic and Elemental Determination in Some Romanian Apple Fruit Juices, *The Scientific World Journal* Volume, Article ID 878242 (2012);
- [57] D. A. Magdas, A. Dehelean, **R. Puscas**, G. Cristea, F. Tusa et al., The quality control of fruit juices by using the stable isotope ratios and trace metal elements

- concentrations, American Institute of Physics, AIP Conf. Proc. 1425, pp. 178-181, PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES (PIM 2011);
- [58] Dana Alina Magdas, Nicoleta Simona Vedeanu, **Romulus Puscas**, The use of stable isotopes ratios for authentication of fruit juices, Chemical Papers 66(2) 152-155 (2012);
- [59] D. A. Magdas, G. Cristea, **R. Puscas**, F. Tusa, The use of isotope ratios in commercial fruit juices authentication, Rom. Journ. Phys., Vol. 59, Nos. 3-4, P. 355-359, Bucharest, (2014).

LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE PUBLICATE ÎN REVISTE DE SPECIALITATE

Reviste cotate ISI

1. Dana Alina Magdas, **Romulus Puscas**, Stable isotopes determination in some Romanian fruit juices, *Isotopes in Environmental and Health Studies* Vol. 47, No. 3, September, 372–378, (2011);
2. D.A. Magdas, N.S. Vedeanu, L. Bojan, G. Damian, **R. Puscas**. Comparative study between single strength juices and commercial natural juices by IRMS and EPR, *Studia UBB Chemia*, LVI, 2, p.19-27 (2011) ;
3. Dana Alina Magdas, Adriana Dehelean, **Romulus Puscas**, Isotopic and Elemental Determination in Some Romanian Apple Fruit Juices, *The Scientific World Journal* Volume, Article ID 878242 (2012);
4. D. A. Magdas, A. Dehelean, **R. Puscas**, G. Cristea, F. Tusa et al., The quality control of fruit juices by using the stable isotope ratios and trace metal elements concentrations, American Institute of Physics, AIP Conf. Proc. 1425, pp. 178-181, PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES (PIM 2011);
5. **R. H. Puscas**, S. Radu, Deuterium isotopic characterization of long-term precipitation water in Cluj-Napoca, American Institute of Physics, AIP Conf. Proc. 1425, pp. 182-185, PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES (PIM 2011);
6. Dana Alina Magdas, Nicoleta Simona Vedeanu, **Romulus Puscas**, The use of stable isotopes ratios for authentication of fruit juices, Chemical Papers 66(2) 152-155 (2012);
7. A. Magdas, G. Cristea , D. V. Cordea, A. Bot, **R. Puscas**, S.Radu, V. Mirel and M. Mihaiu, Measurements of stable isotope ratios in milk samples from a farm placed in the mountains of Transylvania, Conf. Proc. 1565, pp. 304-307, PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES (PIM 2013);
8. **R. Puscas**, V. Feurdean and V. Simon, Stable isotopes composition of precipitation fallen over Cluj-Napoca, Romania, between 2009-2012, Conf. Proc. 1565, pp. 309-312, PROCESSES IN ISOTOPES AND MOLECULES (PIM 2013);
9. D. A. Magdas, G. Cristea, **R. Puscas**, F. Tusa, The use of isotope ratios in commercial fruit juices authentication, Rom. Journ. Phys., Vol. 59, Nos. 3-4, P. 355-359, Bucharest, (2014).

Reviste indexate BDI

1. **R.H. Puscas**, V. Feurdean.,2010. *Studia Physica* – Deuterium isotopic characterisation of precipitation water, No. 1, pp 151-155.

PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE ȘTIINȚIFICE INTERNAȚIONALE

- V. Feurdean, L. Feurdean, S. Apahidean, M. Apahidean, A. Lujerdean, **R. Puscas**, D. Ficior. 2007. Isotopic linkage in atmosphere-soil-plant system, prezentata ca poster la „*Continental Biosphere Vegetation and Water cycle: Analyses and prospects*” 27-30 aug. 2007, Paris, Franta.
- L. Feurdean, V. Feurdean, A. Lujerdean, S. Apahidean, M. Apahidean, **R. Puscas**. Response of the plants to the isotopic variations of the water from soil, Multidisciplinary International Conference – Isotopes 2007, 27 May.-1 Jun. 2007, Benicassim, Spania
- V. Feurdean, L. Feurdean, S. Apahidean, M. Apahidean, A. Lujerdean, **R. Puscas**, D. Ficior. 2007. Isotopic linkage in atmosphere-soil-plant system, prezentata ca poster la „*xxxvii Annual meeting of European Society for New Methods in Agricultural Research*”, 10-14 sept. 2007, Dubna, Rusia.
- Adriana DEHELEAN, Cezara VOICA, Alina MAGDAS, **Romulus PUSCAS**. The preliminary studies of some romanian single strength juice, “The 16-th Conference “Progress in Cryogenics and Isotopes Separation” 13-15 October, 2010, Calimanesti - Caciulata, Valcea, Romania.
- Dana Alina MAGDAS, Adriana DEHELEAN, Cezara VOICA, **Romulus PUSCAS**, Applications of stable isotope ratios in fruit juices authentication, “The 16-th Conference “Progress in Cryogenics and Isotopes Separation” 13-15 October, 2010, Calimanesti - Caciulata, Valcea, Romania.
- A. Dehelean, D.A. Magdas, **R.Puscas**. The application of stable isotope and trace elements analysis in the study of some romanian apple juice. SINA MEETING, 2010 25-26 November, Viena.
- D.A. Magdas **R. Puscas**. Stable isotopes determination in some Romanian fruit juices, SINA MEETING, 2010, 25-26 November, Viena.
- D.A. Magdas **R. Puscas**. Stable isotopes determination in some commercial fruit juices to detect illegal adulteration. International Conference ISOTOPEs 2011, June 20-24, 2011, Gréoux-les-Bains, France
- D. A. Magdas, A. Dehelean, **R. Puscas**, C. Voica, F. Tusa. The use of stable isotope ratios and trace elements in quality control of fruit juices. (PIM 2011)
- D.A. Magdas, S.M.Cuna, G. Cristea, **R. Puscas**. Isotopic ratios applications in the detection of illegal watering of wines and fruit juices. (PIM 2011)
- Dehelean, D.A. Magdas, **R. Puscas**, G. Cristea, Analytical and Nanoanalytical Methods for Biomedical and Environmental Sciences - IC-ANMBES 2012”, Brasov 24-27 mai 2012 Preliminary study of metals and stable isotopes composition on the commercial fruit juices;
- A. Dehelean, D.A. Magdas, **R. Puscas**, G. Cristea, Preliminary study of metals and stable isotopes composition on the commercial fruit juices, IC-ANMBES 2012, 24-27 May 2012, Brasov, Romania, Book of abstracts pg.85, Transilvania University Press ISBN 978-606-19-0072-5
- G. Cristea, D. A. Magdas, **R. Puscas**, V. Mirel, A comparison between isotopic content of commercial and authentic orange and apple juices, EUROFOOD CHEM XVII, May 7-10, 2013, Istanbul, Turkey, Book of abstracts pg. 486, Hacettepe university, Food Engineering Department ISBN 978-605-63935-0-1
- D. A. Magdas, **R. Puscas**, G. Cristea, V. Mirel, Isotopic content variation of some Transylvanian fruits, EUROFOOD CHEM XVII, May 7-10, 2013, Istanbul, Turkey, Book of abstracts pg. 485, Hacettepe university, Food Engineering Department ISBN 978-605-63935-0-1.