

Izotopi ugljika u istraživanju podzemnih voda

Izotopi ugljika u istraživanju podzemnih voda

Od podrijetla ugljika do procjene starosti vode

^{12}C • ^{13}C • ^{14}C

Kako nam izotopi mogu otkriti odakle dolazi ugljik u vodi i koliko se dugo voda nalazi u podzemlju?

Kako se ovo nadovezuje na karbonatnu ravnotežu?

CO_2 u tlu → Otapanje kalcita → DIC u vodi → ^{13}C i ^{14}C

Kemijski sastav vode govori o reakcijama, a izotopni sastav pomaže razlikovati izvore ugljika i procese koji su djelovali na vodu.

? **PITANJE** Može li nizak ^{14}C uvijek značiti da je podzemna voda vrlo stara?

Što ćemo naučiti?

- Objasniti razliku između stabilnih i radioaktivnih izotopa ugljika.
- Povezati ^{14}C s procesima prihranjivanja i procjenom starosti podzemne vode.
- Protumačiti kako otapanje karbonata mijenja aktivnost ^{14}C.
- Koristiti $\delta^{13}C$ za razmatranje mogućih izvora ugljika.
- Kombinirati izotopne i hidrogeokemijske pokazatelje.

ZAPAMTI Izotopni podatak tumačimo zajedno s geološkim i kemijskim podacima.

Tri izotopa istog elementa

I. OSNOVE IZOTOPA

Izotop	Protoni	Neutroni	Ponašanje
^{12}C	6	6	stabilan
^{13}C	6	7	stabilan
^{14}C	6	8	radioaktivan

Sva tri izotopa su ugljik: imaju isti broj protona, ali različit broj neutrona.

POJAM Izotopi su atomi istog elementa s različitim brojem neutrona.

Što mjerenjem zapravo dobivamo?

$\delta^{13}C$ – stabilni izotopi

Izotopni omjer $^{13}C/^{12}C$.

Pomaže tumačiti podrijetlo ugljika i izotopne promjene.

^{14}C – radiougljik

Aktivnost radioaktivnog ugljika u DIC-u.

Pomaže procijeniti vrijeme od prihranjivanja, uz korekcije.

? **PITANJE** Zašto rezultati $\delta^{13}C$ i ^{14}C ne odgovaraju na potpuno isto pitanje?

U kojim se oblicima ugljik nalazi u vodi?

CO_2 iz atmosfere i tla → **DIC – otopljeni anorganski ugljik**

$$DIC = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

Za radiokarbonsko datiranje podzemne vode najčešće analiziramo ^{14}C u otopljenom anorganskom ugljiku.

POJAM DIC obuhvaća otopljeni CO_2 / $H_2CO_3^*$, HCO_3^- i CO_3^{2-}.

Kako nastaje radioaktivni ^{14}C?

Kozmičko zračenje → neutroni u atmosferi

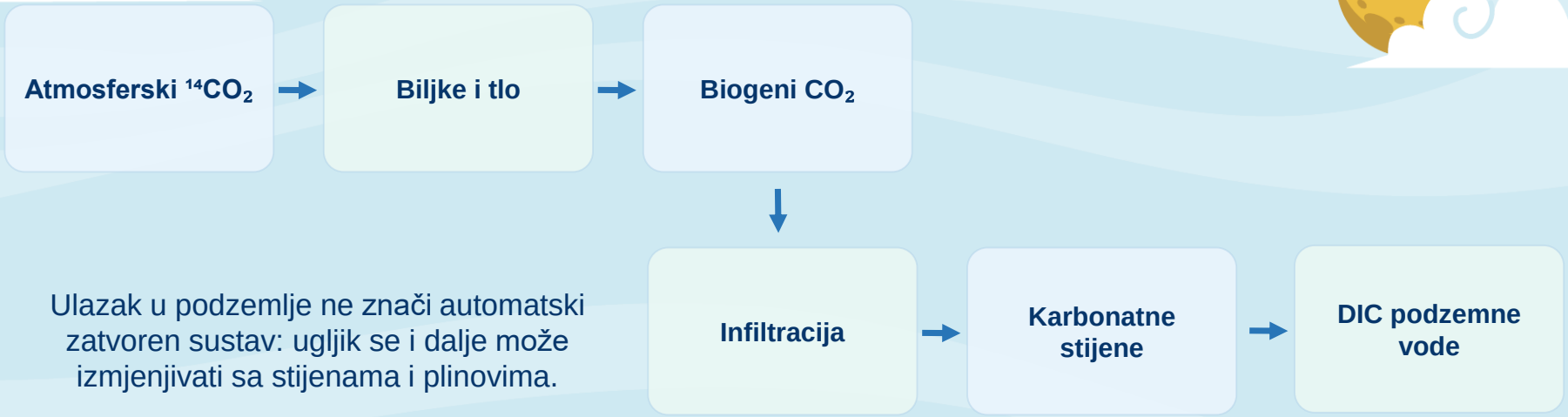
$$^{14}N + n \rightarrow {}^{14}C + {}^{1}H$$

Nastali ^{14}C oksidira u $^{14}CO_2$ i ulazi u ciklus ugljika.

ZAPAMTI ^{14}C prirodno nastaje u gornjim slojevima atmosfere djelovanjem kozmičkog zračenja i prenosi se u biljke, tlo i vode.

Kako ^{14}C dolazi do podzemne vode?

II. RADIOAKTIVNI UGLJIK



Ulazak u podzemlje ne znači automatski zatvoren sustav: ugljik se i dalje može izmjenjivati sa stijenama i plinovima.

PITANJE Koji korak može dodati ugljik gotovo bez suvremenog ^{14}C?

Radioaktivni raspad i vrijeme poluraspada

II. RADIOAKTIVNI UGLJIK

$$^{14}C \rightarrow {}^{14}N + \beta^-$$

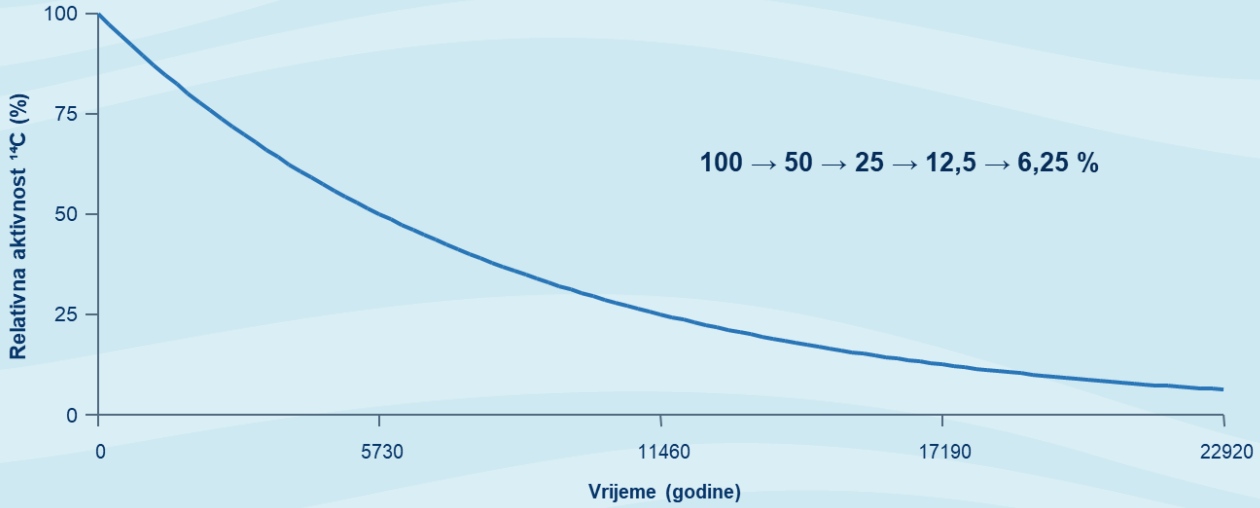
$T_{1/2}$ = 5730 godina

Nakon svakih 5730 godina, u idealno zatvorenom sustavu ostaje polovica prethodne aktivnosti ^{14}C.

POJAM Vrijeme poluraspada: vrijeme u kojem se aktivnost radionuklida smanji na 50 %.

Kako se ^{14}C smanjuje tijekom vremena?

II. RADIOAKTIVNI UGLJIK



! **ZAPAMTI** Izotopni sat funkcionira samo uz poznatu početnu aktivnost i odgovarajući model izmjene ugljika.

Što znači pmC i početna aktivnost A_0?

Oznaka	Značenje
pmC	postotak modernog ugljika; referentna radiokarbonska skala
A	izmjerena aktivnost ^{14}C u DIC-u
A_0	početna aktivnost ^{14}C DIC-a pri prihranjivanju

100 pmC je referentna vrijednost modernog ugljika;
povijesne promjene atmosfere znače da stvarni uzorci ne moraju imati 100 pmC.

POJAM pmC = percent modern carbon. Aktivnost nije isto što i starost.

Kako „mrtvi” karbonat mijenja ^{14}C?

III. POČETNA AKTIVNOST

$$CaCO_3(s) + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

CO_2 iz tla

U idealiziranom primjeru sadrži suvremeni ^{14}C.

Stari kalcit

U idealiziranom primjeru gotovo bez ^{14}C.

! **ZAPAMTI** Otapanje starog karbonata može sniziti ^{14}C bez proteka tisuća godina.

Zašto se u idealnom modelu pojavljuje 50 pmC?

III. POČETNA AKTIVNOST

1 mol C iz tla
100 pmC

→ ←

1 mol C iz kalcita
0 pmC

$$A_0 \approx (100 + 0) / 2 = 50 \text{ pmC}$$

Model vrijedi samo za prikazan omjer izvora ugljika, bez dodatnog CO_2 i izotopne izmjene.

? **PITANJE** Je li A_0 = 50 pmC univerzalna vrijednost za svaku karbonatnu vodu?

Zašto početna aktivnost nije uvijek 50 pmC?

III. POČETNA AKTIVNOST

- Dodatni otopljeni CO_2 iz tla povećava doprinos suvremenog ugljika.
- Izotopna izmjena između DIC-a i karbonatnih minerala mijenja ^{14}C.
- Miješanje voda mijenja aktivnosti pojedinih uzoraka.
- Tlo, klima, vegetacija i kemijski uvjeti određuju A_0.

! **ZAPAMTI** Izvorni materijal navodi česte A_0 od približno 65 do 100 pmC; nisu univerzalni raspon.

Koji još izvori ugljika utječu na ^{14}C?

III. POČETNA AKTIVNOST

Izvor ugljika	Mogući utjecaj na ^{14}C
Stari karbonatni minerali	smanjuju udio suvremenog ^{14}C
Stara organska tvar	oksidacijom može dodati radiougljikom siromašan C
Geotermalni CO_2	može biti siromašan ^{14}C
Nedavna infiltracija	može povećati izmjerenu aktivnost ^{14}C

POJAM Geokemijsko „postaravanje” = prividno veća radiokarbonska starost zbog dodavanja starog ugljika.

Prividna starost nije uvijek stvarna starost

III. POČETNA AKTIVNOST

Slučaj A: bez dodatnog starog C

^{14}C se smanjuje prvenstveno radioaktivnim raspadom.

Niža aktivnost može označavati dulje zadržavanje.

Slučaj B: dodatak starog C

Izmjerena aktivnost pada i zbog miješanja s ugljikom bez ^{14}C.

Bez korekcije dobit ćemo prividno stariju vodu.

? **PITANJE** Možemo li odrediti starost vode samo iz jedne vrijednosti pmC?

Kako se računa radiokarbonska starost?

III. POČETNA AKTIVNOST

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$\lambda = \ln 2 / 5730 \text{ godina}^{-1}$$

$$t = (5730 / \ln 2) \cdot \ln(A_0 / A)$$

Riječ je o pojednostavljenoj nekalibriranoj dobi ^{14}C-DIC-a; A_0 i geokemijske promjene treba procijeniti.

POJAM

A_0 je početna aktivnost ^{14}C, A je izmjerena aktivnost, λ je konstanta radioaktivnog raspada, a t procijenjeno vrijeme. Radiokarbonska starost vode nije nužno jednaka stvarnoj starosti vode, jer na aktivnost ^{14}C osim radioaktivnog raspada utječu i otapanje karbonata, izotopna izmjena te miješanje podzemnih voda.

Kako se računa radiokarbonska starost?

III. POČETNA AKTIVNOST

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$\lambda = \ln 2 / 5730 \text{ godina}^{-1}$$

$$t = (5730 / \ln 2) \cdot \ln(A_0 / A)$$

Oznaka	Značenje	Jedinica
A	Aktivnost ^{14}C izmjerena u uzorku podzemne vode	pMC
A_0	Početna aktivnost ^{14}C u otopljenom anorganskom ugljiku pri infiltraciji	pMC
e	Eulerov broj, baza prirodnog logaritma (≈ 2,71828)	Bez jedinice
λ	Konstanta radioaktivnog raspada ^{14}C	godina^{-1}
t	Vrijeme proteklo od početnog stanja, odnosno procijenjena radiokarbonska starost (1/2 – vrijeme poluraspada)	godine

POJAM

A_0 je početna aktivnost ^{14}C, A je izmjerena aktivnost, λ je konstanta radioaktivnog raspada, a t procijenjeno vrijeme. Radiokarbonska starost vode nije nužno jednaka stvarnoj starosti vode, jer na aktivnost ^{14}C osim radioaktivnog raspada utječu i otapanje karbonata, izotopna izmjena te miješanje podzemnih voda.

Jedan uzorak – dvije procjene starosti

III. POČETNA AKTIVNOST

Izmjerena aktivnost uzorka: A = 40 pmC

Pretpostavljena A_0	Izračun	Rezultat
80 pmC	8267 · ln(80/40)	≈ 5730 godina
100 pmC	8267 · ln(100/40)	≈ 7575 godina

Razlika je približno 1845 godina – samo zbog pretpostavke o A_0.

! **ZAPAMTI** Procjena A_0 važna je jednako kao i izmjerena aktivnost uzorka.

Kako procjenjujemo A_0 u stvarnom vodonosniku?

III. POČETNA AKTIVNOST

- Poznajemo litologiju, tlo, CO_2 i proces prihranjivanja.
- Mjerimo ^{14}C-DIC i $\delta^{13}C$-DIC te glavne ione.
- Primjenjujemo modele početne aktivnosti ili geokemijsku bilancu.
- Uvažavamo miješanje voda i izotopnu izmjenu.

Modeli: Tamers, Pearson, Mook, Fontes–Garnier, Eichinger.

? **PITANJE** Zašto poznavanje $\delta^{13}C$ pomaže pri interpretaciji starosti iz ^{14}C?

Kako procjenjujemo A_0 u stvarnom vodonosniku?

III. POČETNA AKTIVNOST

- **Tamersov model:** Prvi i najjednostavniji kemijski model koji korigira aktivnost ^{14}C na temelju udjela karbonata otopljenih iz stijena.
- **Pearsonov model:** Model koji koristi izotopni sastav stabilnog ugljika-13 ($\delta^{13}C$) kako bi preciznije izračunao omjer atmosferskog ugljika i ugljika podrijetlom iz stijena.
- **Mookov model:** Uzima u obzir izotopnu izmjenu i ravnotežu između plinovitog CO_2 i karbonatnih minerala.
- **Fontes–Garnier (F&G) model:** Kompleksniji model koji uključuje i izotopnu izmjenu pod utjecajem temperature i plinske faze u tlu prije nego što voda dospije u zasićenu zonu vodonosnika.
- **Eichingerov model:** Napredni model koji detaljno računa izotopnu ravnotežu unutar karbonatnog sustava podzemne vode radi točnijeg određivanja inicijalne aktivnosti ugljika-14.

? **PITANJE** Zašto poznavanje $\delta^{13}C$ pomaže pri interpretaciji starosti iz ^{14}C?

Zašto je potrebna dodatna korekcija dobi?

III. POČETNA AKTIVNOST

Uzrok	Što se može promijeniti?
Radioaktivni raspad	aktivnost ^{14}C opada s vremenom
Otapanje stijene i izotopna izmjena	aktivnost ^{14}C mijenja se bez samog starenja
Promjene atmosferskog ^{14}C	početna referentna aktivnost mijenja se kroz povijest
Miješanje mlađih i starijih voda	jedan uzorak predstavlja mješavinu različitih voda

! **ZAPAMTI** Korekcija geokemije i radiokarbonska kalibracija nisu ista stvar.

Što nam govori stabilni izotop $\delta^{13}C$?

$$R = {}^{13}C / {}^{12}C$$

$$\delta^{13}C = [(R_{uzorak} / R_{standard}) - 1] \cdot 1000\ ‰$$

Referentni standard za $\delta^{13}C$: VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite).

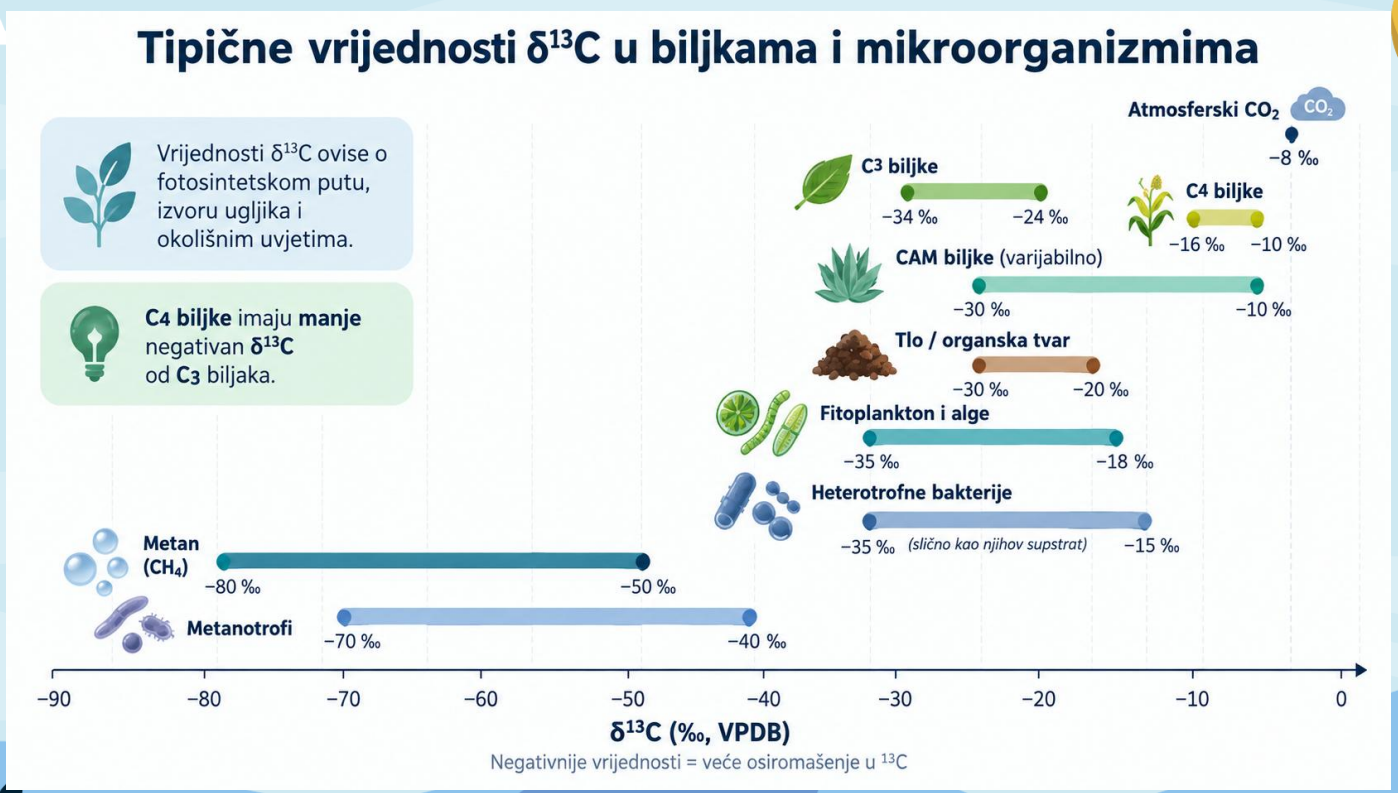
POJAM $\delta^{13}C$ je relativno odstupanje izotopnog omjera od standarda, izraženo u promilima (‰).

Tipične vrijednosti $\delta^{13}C$ različitih izvora

Izvor	Približna $\delta^{13}C$ (‰)	Značenje
Biljke C_3	−26 ± 5	čest izvor biogenog CO_2
Biljke C_4	−12 ± 3	npr. neke trave, kukuruz
Stari morski karbonati	−1 do +1	karbonatni mineralni izvor
Atmosferski CO_2	oko −7 (izvor 2016.)	vrijednost se mijenja kroz vrijeme

! **ZAPAMTI** Vrijednosti su orijentacijske; izotopni sastav DIC-a nije nužno jednak izvornoj vrijednosti CO_2.

Tipične vrijednosti $\delta^{13}C$ različitih izvora



Zašto biljke C_3 i C_4 imaju različit $\delta^{13}C$?

C_3 vegetacija

Tipično oko −26 ‰

Najčešći izotopni potpis u mnogim umjerenim ekosustavima.

C_4 vegetacija

Tipično oko −12 ‰

Primjeri: kukuruz i neke trave.

? **PITANJE** Što može značiti promjena vegetacije u području prihranjivanja vodonosnika?

Kako $\delta^{13}C$ pomaže razlučiti izvore ugljika?

$\delta^{13}C$ DIC-a mijenjaju:

- doprinos biogenog CO_2 iz tla;
- otapanje karbonatnih stijena;
- izotopna izmjena, frakcionacija i gubitak CO_2;
- miješanje voda i drugih izvora ugljika.

ZAPAMTI Manje negativan $\delta^{13}C$ sam po sebi ne dokazuje točno određeni izvor.

$\delta^{13}C$ i ^{14}C zajedno daju više informacija

Pokazatelj	Pitanje koje pomaže riješiti
$\delta^{13}C$-DIC	Odakle je ugljik došao i kako se kemijski mijenjao?
^{14}C-DIC (pmC)	Koliko je radiougljika ostalo u uzorku?
Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-, pH	Koji su procesi otapanja i izmjene mogući?
Hidrogeološki podaci	Kako se voda kreće i gdje se prihranjuje?

POJAM Izotopni podaci ne zamjenjuju kemijsku i hidrogeološku interpretaciju.

Primjer: zagrebački aluvijalni vodonosnik

Izvorna opažanja:

Recentna infiltracija

U dijelovima pod utjecajem Save i regionalnog toka navodi se visok udio suvremenog ugljika (>80 pmC).

Dublje zone

U dijelu dubljih voda navode se uzorci bez mjerljive aktivnosti ^{14}C.

PITANJE Kako biste razlikovali vrlo staru vodu od miješanja s ugljikom bez ^{14}C?

Zagreb: $\delta^{13}C$ i organski ugljik po dubini

U promatranim dijelovima zagrebačkog aluvijalnog vodonosnika izvorni materijal povezuje promjene $\delta^{13}C$ s povećanim doprinosom biogenog ugljika i DOC-a po dubini.

Mogući izvor organskog C	Kako ga provjeriti?
Prirodni sedimenti i organska tvar	DOC, redoks-uvjeti, geološki profil
Antropogeni utjecaj	ostali kemijski pokazatelji, položaj izvora

! **ZAPAMTI** $\delta^{13}C$ nije samostalni dokaz antropogenog onečišćenja.

Geotermalne vode: zašto ^{14}C može zavarati?

V. PRIMJERI IZ IZVORNOG MATERIJALA

Dodatni CO_2 bez ^{14}C → **Niža aktivnost ^{14}C-DIC**

U zagrebačkoj geotermalnoj anomaliji izvorni materijal kombinira mjerenja ^{14}C i tricija (^{3}H) za tumačenje voda.

^{3}H može upućivati na komponentu recentne prihrane, dok ^{14}C-DIC ovisi i o izvorima ugljika.

? **PITANJE** Što ako uzorak istodobno ima nisku aktivnost ^{14}C i mjerljiv ^{3}H?

Kako pristupiti jednom stvarnom uzorku?

Geološki okoliš → Kemija + DIC → δ^{13}C-DIC → ^{14}C-DIC i A_0 → Model i zaključak

Interpretacija obuhvaća više dokaza – jedan rezultat rijetko daje jedinstveno rješenje.

! **ZAPAMTI** Starost vode, radiokarbonska dob DIC-a i „starost" dodanog ugljika nisu ista stvar.

Ponovimo prije vježbi

PONAVLJANJE

Pojam	Jedna rečenica
^{14}C	radioaktivni izotop; vrijeme poluraspada 5730 godina
pmC i A_0	aktivnost u uzorku i početna aktivnost pri prihranjivanju
$\delta^{13}C$	stabilnoizotopni omjer u odnosu na VPDB
„Mrtvi” ugljik	može smanjiti ^{14}C bez stvarnog starenja vode

? **PITANJE** Zašto prije računanja dobi moramo definirati A_0?

Vježba 1 – poluraspad ^{14}C

VJEŽBE

Pri prihranjivanju voda je imala A_0 = 80 pmC.

U uzorku danas mjerimo A = 40 pmC.

Koliko je proteklo godina ako nije bilo dodatne izmjene ugljika?

VJEŽBA Zapiši jednadžbu i usporedi A/A_0 s jednim vremenom poluraspada.

Vježba 1 – poluraspad ^{14}C

VJEŽBE

Pri prihranjivanju voda je imala A_0 = 80 pmC.

U uzorku danas mjerimo A = 40 pmC.

Koliko je proteklo godina ako nije bilo dodatne izmjene ugljika?

$A / A_0 = 40 / 80 = 0,5$

$t = (5730 / \ln 2) \cdot \ln(80 / 40)$

t = 5730 godina

VJEŽBA Zapiši jednadžbu i usporedi A/A_0 s jednim vremenom poluraspada.

Vježba 2 – dodatak radiougljikom siromašnog C

VJEŽBE

Uzorak prima dva jednaka udjela anorganskog ugljika:

Izvor	Udio C	Aktivnost ^{14}C
Biogeni CO_2	50 %	100 pmC
Stari kalcit	50 %	0 pmC

Kolika je aktivnost smjese? Znači li to da je voda stara 5730 godina?

VJEŽBA Pokušaj najprije izračunati A smjese bez upotrebe jednadžbe raspada.

Rješenje vježbe 2

$$A = 0{,}50 \cdot 100 + 0{,}50 \cdot 0$$

A = 50 pmC

Ne! Smanjenje na 50 pmC ovdje proizlazi iz miješanja dvaju izvora ugljika, bez radioaktivnog raspada.

! **ZAPAMTI** Za procjenu vremena moramo razlikovati izotopnu diluciju i raspad ^{14}C.

Vježba 3 – što nam otkriva $\delta^{13}C$?

VJEŽBE

Zamišljamo jednostavno miješanje ugljika:

Izvor C	Udio	$\delta^{13}C$ izvora
Biogeni C (C_3)	70 %	−26 ‰
Karbonatni C	30 %	0 ‰

Izračunaj približan $\delta^{13}C$ smjese zanemarujući frakcionaciju.

VJEŽBA Koristi ponderirani prosjek, uz pretpostavku jednostavnog miješanja.

Rješenje vježbe 3

VJEŽBE – RJEŠENJA

$$\delta^{13}C \approx 0{,}70 \cdot (-26) + 0{,}30 \cdot 0$$

$$\boldsymbol{\delta^{13}C \approx -18{,}2\ ‰}$$

U stvarnom karbonatnom sustavu rezultati mogu odstupati zbog ravnotežne i kinetičke izotopne frakcionacije.

! **ZAPAMTI** Ovaj linearni račun je nastavna aproksimacija, a ne potpuni model $\delta^{13}C$-DIC-a.

Vježba 4 – kombiniraj $\delta^{13}C$ i ^{14}C

VJEŽBE

Uzorak	^{14}C-DIC	$\delta^{13}C$-DIC
A	85 pmC	−16 ‰
B	25 pmC	−5 ‰

Koji uzorak ima više suvremenog ^{14}C? Koji procesi mogu objasniti uzorak B?

VJEŽBA Brojevi su izmišljeni za vježbu; cilj je predložiti hipoteze, ne dokazati jednu.

Rješenje vježbe 4 – moguće interpretacije

VJEŽBE – RJEŠENJA

- Uzorak A s 85 pmC sadrži više suvremenog ^{14}C u DIC-u.
- Nižih 25 pmC u uzorku B može upućivati na stariju vodu.
- Ali B može sadržavati i dodani ugljik bez ^{14}C te izotopnu izmjenu.
- Manje negativan $\delta^{13}C$ u B može biti sukladan doprinosu karbonatnog C.

! **ZAPAMTI** Za konačan zaključak trebaju nam geološki podaci, kemija vode i model ugljikova ciklusa.

Što moramo zapamtiti?

ZAVRŠNO PONAVLJANJE

- ^{13}C je stabilan, a ^{14}C radioaktivan izotop ugljika.
- $\delta^{13}C$ pomaže pri tumačenju izvora ugljika i geokemijskih procesa.
- ^{14}C-DIC pomaže procijeniti vrijeme, ali ne izravno i bez korekcija.
- Stari karbonatni ili geotermalni ugljik može smanjiti ^{14}C.
- Najpouzdanije tumačenje spaja izotope, kemijski sastav i hidrogeologiju.

? **PITANJE** Kako biste u dvije rečenice povezali prethodnu karbonatnu ravnotežu i izotope ugljika?