

„DATOWANIE” WÓD PODZIEMNYCH CHLOREM-36

UKD 550.93:556.314.02

„Datowanie” wód podziemnych za pomocą promieniotwórczego izotopu ^{36}Cl ma stosunkowo krótką historię. Metoda ta wymaga stosowania niezmiernie czułej aparatury, która z jednej strony pozwala na separację ^{36}Cl od trwałych izotopów chloru (^{35}Cl i ^{37}Cl), w porównaniu z którymi występuje on w ilościach znikomych (stosunek ^{36}Cl do $^{37}\text{Cl} + ^{35}\text{Cl}$ wynosi w przyrodzie $10^{-10} \div 10^{-16}$; 4) z drugiej zaś na jego oznaczenie w obecności trwałego izobaru ^{36}S , jak również cząsteczek o masie 36. Możliwość wykonywania takich precyzyjnych oznaczeń zaistniała dopiero w drugiej połowie lat siedemdziesiątych, z chwilą zastosowania do tego celu akceleratorów elektrostatycznych Van de Graaffa typu tandem. Aparatura pomiarowa oparta na tym urządzeniu pracuje w wielu ośrodkach naukowych za granicą, gdzie jest stale ulepszana, dostarczając wyników pozwalających wyjaśnić wiele nie rozwiązanych dotychczas problemów hydrogeologii. Dotyczy to zwłaszcza identyfikacji wód, które infiltrowały w plejstocenie, a nawet wcześniej.

Oznaczanie ^{36}Cl w wodach podziemnych pozwala na ocenę ich „wieku” w zakresie od 80 000 lat do 1,5, a nawet 2 mln lat, wykraczającym poza możliwości „datowania” ^{14}C (1000–75 000 lat) i tylko częściowo pokrywającym się z zakresem dla ^{81}Kr (50 000–800 000 lat). W odróżnieniu od dwóch wspomnianych wyżej metod technika pobierania i preparowania próbek do badań metodą ^{36}Cl jest prostsza, a interpretacja wyników często łatwiejsza.

POCHODZENIE I WYSTĘPOWANIE ^{36}Cl
W WODACH PODZIEMNYCH

Chlor w infiltracyjnych wodach podziemnych jest przede wszystkim pochodzenia atmosferycznego, a udział chlorków dostarczanych w wyniku rozpuszczania skał jest przyjmowany za 0. Nie dotyczy to stref, w których zachodzi ługowanie osadów chemicznych, mieszanie się wód infiltracyjnych z reliktowymi, czy też podsiąkanie wód zasolonych ku powierzchni. Podstawowa masa chloru atmosferycznego pochodzi z wysuszonych cząstek oceanicznego aerozolu, tworzących ośrodki kondensacji atmosferycznej pary wodnej.

Koncentracja chlorków w wodzie podziemnej zależy od ich średniego stężenia w wodzie opadowej i od historii ewaporacji tej wody przed osiągnięciem strefy saturacji. W odniesieniu do łąk i łupków na stężenie chlorków w wodach podziemnych wpływać może także zjawisko filtracji jonów.

Chlor-36 ma okres połowicznego zaniku $3,01 \times 10^5$ lat. Podlega on przemianom beta i K (wychwyt elektronu przez jądro), a końcowymi produktami tych przemian są trwałe izotopy ^{36}Ar i ^{36}S .

Głównym naturalnym źródłem chloru-36 w atmosferze jest spalacja (kruszenie) jąder argonu-40 przez cząstki promieniowania kosmicznego oraz aktywacja argonu-36 przez neutrony, będące wtórnym produktem tego promie-

niowania. Ilość ^{36}Cl opadającego w wyniku tych procesów na powierzchnię Ziemi oceniana jest na ok. 5–30 atomów na 1 m^2 i sekundę, w zależności od położenia geograficznego.

Innym, naturalnym źródłem powstawania ^{36}Cl jest aktywacja neutronowa chloru znajdującego się na powierzchni ziemi przez wtórne neutrony, będące produktem oddziaływania promieniowania kosmicznego na tę powierzchnię.

Procesem mającym duże znaczenie dla interpretacji wyników oznaczeń ^{36}Cl w wodach podziemnych jest jego produkcja w skorupie ziemskiej (6, 7). Przyczyną tworzenia się tego izotopu są neutrony, których głównym źródłem są reakcje jądrowe różnych pierwiastków, jak: Al, Na, Li, Be, B i in. z cząstkami x produkowanymi w wyniku naturalnego rozpadu pierwiastków należących do szeregów promieniotwórczych uranu i toru. ^{36}Cl może tworzyć się tu w wyniku spalacji jąder ^{39}K , ^{36}Ar i ^{40}Ca , jednakże najczęstszy jest proces aktywacji neutronowej chloru-35 znajdującego się w wodach podziemnych. Podziemna produkcja chloru-36 musi być więc brana pod uwagę przy rozpatrywaniu „wieku” wód wszędzie tam, gdzie mamy do czynienia ze znaczącymi koncentracjami uranu i toru oraz innych pierwiastków mogących być źródłem neutronów. Bez uwzględnienia tego czynnika mogą powstać błędy polegające na przyjęciu zbyt krótkich okresów przebywania wody w środowisku skalnym. Podziemna produkcja ^{36}Cl w wapieniach i czystych piaskowcach jest niewielka i może być pomijana, natomiast w odniesieniu do granitów i niektórych skał metamorficznych sytuacja przedstawia się odwrotnie.

W latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych chlor-36 dostarczany był do atmosfery w wyniku eksplozji jądrowych. Podczas gdy poprzednio stosunek $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} + ^{37}\text{Cl}$ mógł wynosić w atmosferze od 20×10^{-15} do ponad 600×10^{-15} to w latach 1953–1964 wzrósł on o trzy rzędy wielkości, aby następnie obniżyć się do wartości pierwotnych (3, 4).

Jednym z kluczowych problemów wymagających rozwiązania w metodzie datowania bezwzględnego wód za pomocą ^{36}Cl jest jego zawartość w wodach opadowych w okresie infiltracji. Jeżeli zawartość ta nie może być określona dość ściśle, można operować jedynie pojęciem „wieku względnego” wód, porównując zawartość ^{36}Cl w różnych punktach tego samego systemu wodonośnego. W takiej sytuacji zawartość ^{36}Cl może być wykorzystana przede wszystkim do oceny prędkości migracji wody podziemnej.

ZASADY I TECHNIKA OZNACZANIA ^{36}Cl W WODACH PODZIEMNYCH

Bardzo niskie koncentracje ^{36}Cl powodują, że jego oznaczanie w zwykłych spektrometrach mas jest utrudnione w wyniku zamazywania sygnału w widmie masowym przez stabilny izobar ^{36}S lub przez cząsteczki o zbliżonej masie (np. $^{12}\text{C}_3^-$ lub H^{35}Cl^-). Zarówno klasyczna spektrometria masowa, jak i nowocześniejsza technika separacyjno-identyfikacyjna z zastosowaniem laserów, są tu dotychczas bezsilne.

Zastosowana do tego celu po raz pierwszy w 1978 r. technika akceleratorowej spektrometrii masowej (AMS) pozwala bezpośrednio w próbce mierzyć zawartość izotopów występujących w niezwykle niskich koncentracjach (5, 8, 11, 13). Sprowadza się ona do przyspieszania atomów próbki w celu nadania im energii rzędu megaelektronowoltów i do zastosowania różnych procesów filtracyjnych

pozwalających usunąć efekty izobaryczne zarówno atomowe, jak i molekularne.

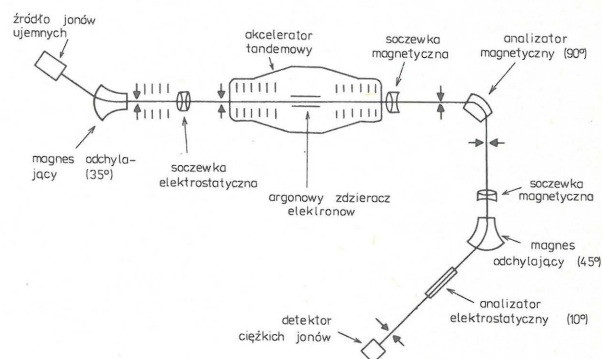
Jony ujemne wytwarzane w źródle jonów odchylane są w polu magnetycznym pierwszego z dwóch magnesów wchodzących w skład systemu. Następuje wówczas pierwsza selekcja masowa. Jony o określonej masie będące przedmiotem badania, ich izobary oraz zjonizowane cząsteczki o tej samej masie wprowadzone zostają do akceleratora typu tandem, gdzie ulegają przyspieszeniu przy różnicy potencjałów 3–6 MV, obdarciu z części elektronów przy przejściu przez cienką folię lub warstwę gazu szlachetnego pod ciśnieniem i dalszemu przyspieszeniu już jako jony dodatnie. W wyniku obdarciu z elektronów cząsteczek wprowadzonych do akceleratora następuje ich rozpad i fragmenty ich mogą być z łatwością wyeliminowane przy przejściu przez kolejne pola magnetyczne. Końcowy system detekcji jonów pozwala na określenie ich energii, prędkości utraty energii i zakresu prędkości, a w rezultacie na odróżnienie i oznaczenie poszczególnych izobarów. Aparatura pomiarowa stanowi więc sprzężenie akceleratora z co najmniej dwoma spektrometrami mas (ryc.).

Szczególnie ważną fazę badań stanowi preparacja próbek. Są one otrzymywane z badanej wody w postaci AgCl (ok. 50 mg) lub NaCl . Jeśli idzie o wody słabo zmineralizowane, to objętość próbki pobranej w terenie wynosi od 1 do 5 l. Bardzo istotnym elementem przygotowania próbek jest możliwe daleko idące wyeliminowanie z nich siarki do poziomu poniżej 1 ppm, czemu służą kilkakrotnie powtarzane procesy chemicznego oczyszczania próbki, a także stosowanie odczynników o wysokim stopniu czystości.

PRZYKŁADY BADAŃ ZAWARTOŚCI ^{36}Cl W WODACH PODZIEMNYCH

Metodę datowania wód podziemnych chlorem-36 zastosowano w badaniach wód serii Milk River Sandstone Alberta, Kanada (2). Bardzo powolny przepływ w tym wodonoścu odbywa się równocześnie z przesączaniem do jednostek wyżej i niżejległych. Izotopowo wyznaczone kierunki przepływu okazały się zgodne z kierunkami określonymi na podstawie danych hydrodynamicznych. „Wiek” wód uzyskany metodą ^{36}Cl był natomiast prawie czterokrotnie wyższy niż „wiek” hydrodynamiczny. Ta niezgodność może być wyjaśniona obecnością lodowca, który pokrywał obszar badań przez około 75% czasu trwania plejstocenu, co mogło przerwać zasilanie.

Przykładem zastosowania ^{36}Cl do datowania bardzo starych wód podziemnych są badania wykonane w Wielkim Basenie Artezyjskim Australii (1). Pokrywa on około $1,7 \times 10^6\text{ km}^2$ w NE Australii (około 1/5 kontynentu)



Schemat urządzenia do oznaczania ^{36}Cl wg D. Elmore'a et al. (5)

Scheme of apparatus for identification of ^{36}Cl after D. Elmore et al. (5)

i jest jednym z największych systemów artezyjskich świata. Stosunki $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ oznaczano dla jurajsko-kredowego wodonośca „J”, poczynając od obszaru zasilania na zachodnich zboczach Wielkiego Wododziału w kierunku SW aż do Innamincka w Australii południowej. Stosunki te zawarte są w granicach 110×10^{-15} w obszarze zasilania do 5×10^{-15} w pobliżu Innamincka. Izochrony wykonane na podstawie oznaczeń ^{36}Cl są względnie równomiernie rozmieszczone i wskazują na prędkości i kierunki przepływu zgodne ze znanymi parametrami hydrodynamicznymi systemu. Najwyższy „wiek” ^{36}Cl przekracza 2×10^6 lat. Zgodność wyników uzyskanych za pomocą ^{36}Cl z „wiekiem” wyliczonym z danych hydrodynamicznych stanowi dobitne potwierdzenie słuszności podstawowych założeń datowania wód podziemnych chlorem-36.

Badania zawartości ^{36}Cl przeprowadzono również w wodach trzeciorzędowej detrytycznej serii wodonośnej regionu madryckiego (9). Ze względu na zachodzący prawdopodobnie proces mieszania się wód, które infiltrowały w różnych okresach, badania te nie doprowadziły do jednoznacznych konkluzji.

CELOWOŚĆ I MOŻLIWOŚCI PROWADZENIA W POLSCE BADAŃ ZAWARTOŚCI ^{36}Cl W WODACH PODZIEMNYCH

Jak wspomniano we wstępie, badania zawartości ^{36}Cl w wodach podziemnych stwarzają nowe możliwości rozwiązywania problemów hydrogeologii starych wód infiltracyjnych. Gospodarka tymi wodami ma szczególnie duże znaczenie, ze względu na ich często nieodnawialny charakter lub ograniczoną odnawialność. Badania te, traktowane jako element kompleksowych studiów izotopowych i hydrodynamicznych, mogą przyczynić się do rozwiązania problemu odnawialności wód w takich basenach artezyjskich, jak łódzki, mazowiecki, podhalański, a także do wyjaśnienia wielu zagadnień genezy wód podziemnych. Przykładem takiego nie rozwiązanego dotychczas zagadnienia jest wzajemny stosunek ilościowy składowej infiltracyjnej i syngedymantacyjnej w wodach chlorowych Karpat fliszowych.

Żadna z polskich instytucji zajmujących się fizyką doświadczalną nie dysponuje akceleratorem elektrostatycznym typu tandem. W dającej się przewidzieć przyszłości nie przewiduje się również zainstalowania takiego urządzenia. Dlatego też możliwości oznaczania ^{36}Cl w wodach podziemnych trzeba szukać za granicą. W kooperacji z Politechniką w Zurichu (ETH) badania takie prowadzone są przez ING PAN.

LITERATURA

1. Airey P., Bentley H. et al. — ^{36}Cl investigations of the Great Artesian Basin, Australia. Eos, Transactions, American Geophysical Union 1983 vol. 64 no. 29.
2. Bentley H., Davis S. et al. — ^{36}Cl in the Milk River aquifer, Alberta: Ground-water dating and verification of ion filtration. Ibidem.
3. Bentley H.W., Phillips F.M. et al. — Thermodynamic ^{36}Cl pulse in natural water. Nature 1982 vol. 300.
4. Bentley H., Phillips F.M., Davis S.N. — Chlorine-36 in the terrestrial environment. [In:] Fritz P., Fontes J.Ch. (Eds) — Handbook of environmental isotope geochemistry. Elsevier 1986 vol. 2.
5. Elmore D., Fulton B.R. et al. — Analysis of ^{36}Cl in environmental water samples using an electrostatic accelerator. Ibidem 1979 vol. 277 no. 5691.
6. Florkowski T. — Problems related to underground production of radioisotopes. Freiburger Forschungshefte (w druku).

7. Fontes J.Ch., Brissaud I., Michelot J.L. — Hydrological implications of deep production of chlorine-36. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1984 vol. 233 (B5) no. 2.
8. Litherland A.E., Beukens R.P. et al. — Ultra-sensitive mass spectrometry with tandem accelerators. Nuclear Instruments and Methods 1981 no. 186.
9. Lopez Vera F. — Daticion mediante Chloro-36 de aguas subterranas en el acuifero del Terciario detritico de Madrid. (Nota preliminar). Boletin Geologico y Minero 1980 no. 91-4.
10. Nishiizumi K., Arnold J.R. et al. — Measurements of ^{36}Cl in Antarctic meteorites and Antarctic ice using a Van de Graaff accelerator. Earth and Planetary Science Letters 1979 no. 45.
11. Purser K.H., Williams P. et al. — Isotopic ratio measurement at abundance sensitivities greater than $1:10^{15}$: a comparison between mass spectrometry at KeV and MeV energies. Nuclear Instruments Methods 1981 no. 186.
12. Rucklidge J.C., Evensen N.M. et al. — Rare isotope detection with tandem accelerators. Ibidem no. 191.
13. Wölfli W. — Single atom counting with accelerators. Europhysics News. Bull. of the European Physical Society. 1984 no. 15/2.

SUMMARY

^{36}Cl is one of radionuclides originating in the atmosphere, as a result of nuclear reactions induced by cosmic rays on its components, which subsequently reaches groundwater. Its half-time is 301 thousand years which makes it possible to identify waters which infiltrated during the Pleistocene or even earlier. Possible underground production of ^{36}Cl must, however, be taken into account.

The very low $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratio (about 10^{-15}) requires a very precise apparatus to be used for ^{36}Cl determinations. It includes an electrostatic tandem accelerator which allows the separation of atomic and molecular isobars of ^{36}Cl . The paper contains a brief description of the apparatus and presents the principle of samples preparation.

Examples of conclusions which could be drawn from ^{36}Cl measurements of ^{36}Cl in groundwater (a.c. in Australia and Canada) suggest, that such measurements could help in solving some hydrogeological problems in Poland.

РЕЗЮМЕ

Cl^{36} это один из радионуклидов, которые образуются в атмосфере в результате воздействия космического излучения на её компоненты, а потом проникают в подземные воды. Период его полураспада равняется $3,01 \times 10^5$ лет, так что его можно использовать для идентификации вод, которые инфильтрировали в плейстоцене или даже раньше. Но необходимо принимать во внимание возможности подземного производства ^{36}Cl .

Очень низкое отношение $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ (порядка 10^{-15}) требует применения для обозначений точной аппаратуры, в которой состав входит электростатический ускоритель типа тандем. Он делает возможным исключение молекул будущих изобарами ^{36}Cl . В статье приведена краткая характеристика применяемой в настоящее время измерительной аппаратуры, а также правил подготовки проб.

Приведенные примеры предложений сделанных на основании обозначений ^{36}Cl в подземных водах (в частности в Австралии и Канаде) позволяют предполагать, что также исследования поспособствуют решению некоторых гидрогеологических вопросов в Польше.