

### 2.3. Originea și vârsta izotopică a apelor subterane

În studiul apelor subterane se utilizează în special categoria izotopilor denumiți "**izotopi de mediu**", de proveniență naturală sau artificială dar care se găsesc în mediul natural fără posibilitate de a fi controlați de om.

Raporturile izotopice din apele subterane furnizează informații din istoria geologică și istoria recentă a hidrostructurilor pe baza cărora se pot evalua:

- **vârsta relativă** a apelor subterane;
- **sursele primare** ale apelor subterane.

Compoziția izotopică actuală a apelor subterane este rezultatul:

- compoziției izotopice originare a apei de alimentare;
- unui anumit traseu parcurs de apele subterane într-un anumit **interval de timp**, început o dată cu formarea apei și încheiat în momentul recoltării probei de apă pentru care se determină, prin spectrometrie de masă, raportul izotopic caracteristic;
- **amestecului** apelor subterane, provenite din diferite surse și parcurgând trasee diferite prin roci de diferite tipuri și în variate condiții de temperatură.

Decodificarea corectă a informației cuprinse în compoziția izotopică a apelor subterane permite separarea surselor primare ale apelor subterane și a intervalelor de timp necesare definitivării compoziției ionice actuale pe baza:

- alegerii izotopilor adecvați stabilirii vârstei și originii apelor subterane;
- determinării corecte a compoziției izotopice a apelor subterane;
- interpretării compoziției izotopice în contextul hidrostructurilor.

Dificultățile pe care trebuie să le surmonteze interpretarea compoziției izotopice a apelor subterane sunt amplificate de multitudinea surselor de elemente care definitivează compoziția izotopică a apelor subterane.

Interpretarea compoziției izotopice a apelor subterane se concretizează sub forma unei "**origini izotopice**" a apei subterane și a unei "**vârste izotopice**" a apei subterane care dacă sunt rezultatul unei **interpretări corecte** în contextul **hidrostructurilor reale**, reprezintă **originea reală** și **vârsta reală** a apelor subterane.

#### 2.3.1. Izotopi de mediu utilizați pentru studiul apelor subterane

**Izotopii** unui element chimic au același număr atomic dar mase atomice diferite datorită numărului diferit de neutroni. Izotopii pot fi separați în două categorii:

- **izotopi stabili** care nu sunt implicați în procese de dezintegrare radioactivă;
- **izotopi instabili/radioactivi** care produc în mod spontan, prin dezintegrare, alte elemente chimice sau alți izotopi.

Deși speciile izotopice sunt foarte numeroase, în studiul apelor subterane se utilizează frecvent:

- **izotopii stabili**:  $^2H$  (deuteriu),  $^{18}O$ ,  $^{13}C$ ,  $^{34}S$ ,  $^{15}N$  pentru stabilirea sursei de proveniență a apelor subterane sau a unor compuși vehiculați de aceasta;
- **izotopii instabili (radioactivi)**:  $^3H$  (tritiu),  $^{14}C$  (radiocarbon),  $^{36}Cl$ ,  $^{39}Ar$ ,  $^{32}Si$  pentru stabilirea vârstei apelor subterane.

Izotopii radioactivi/instabili pot fi introduși și în mod intenționat în apele subterane pentru a fi utilizați ca trasori în determinarea vitezelor și direcțiilor de curgere ale acestora.

### 2.3.2. Evaluarea originii apelor subterane

Evaluarea originii apelor subterane, a surselor de proveniență și a fenomenelor care le-au influențat pe parcurs se bazează și pe diferența de masă a moleculelor ce conțin izotopi ușori și grei (în principal deuteriu, oxigen 18 și seleniu).

Proporțiile în care sunt prezenți diferiții izotopi reflectă **fracționarea** produsă în diferite proporții în timpul unor procese cinetice de tipul **evaporării** sau **condensării**.

Fracționarea relativă a izotopilor stabili se exprimă prin unități convenționale ( $\delta$ ) care redau deviația, în părți la mie ( $\text{‰}$ ), de la raportul izotopic al unui compus standard (apă, calcar, etc.) și se calculează cu relația:

$$\delta = \frac{R_{\text{eșantion}} - R_{s \text{ tan dard}}}{R_{s \text{ tan dard}}} \times 1000 \quad (2.1)$$

în care

$R_{\text{eșantion}}$  - **raportul izotopic**, adică raportul de abundență izotopică a moleculelor grele și ușoare în compusul considerat (de ex.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  etc.), determinat prin **spectrometrie de masă**;

$R_{s \text{ tan dard}}$  - **raport izotopic standard** specific pentru fiecare izotop:

- pentru izotopii stabili grei ai **hidrogenului** și **oxigenului** din apă ( $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) raportul izotopic standard este ales cel din **apa oceanului planetar**, notat prescurtat **smow** (acronim provenit de la: **Standard Mean Ocean Water**);
- pentru izotopul stabil greu al **carbonului** ( $^{13}\text{C}$ ) raportul izotopic standard este cel din **belemniiții marini** din formațiunea Pee Dee din Carolina de Sud (**Pee Dee Belemnite**= **PDB** ; Fetter, 1993);
- pentru izotopul **sulfului** ( $^{34}\text{S}$ ) raportul izotopic standard este cel al **troilitului** ( $\text{FeS}$ ) din meteoritul Canyon Diablo găsit în craterul meteoritic Arizona;
- pentru izotopul greu al **azotului** ( $^{15}\text{N}$ ) din compușii organici sau anorganici dizolvați în apă raportul izotopic standard este cel din **atmosfera** terestră.

Dacă valoarea fracționării relative este **pozitivă** rezultă că eșantionul de apă analizat este **îmbogățit în izotop greu** în raport cu standardul ales, iar dacă fracționarea relativă este **negativă** rezultă că **predomină izotopul ușor**.

Pentru apă există **nouă** combinații stabile diferite ale izotopilor hidrogenului și oxigenului cu mase atomice cuprinse între 18 și 22. Cea mai abundentă este cea mai ușoară moleculă de apă ( $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) iar cea mai puțin prezentă este molecula de apă cu masa atomică cea mai mare ( $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ ). Apa care se evaporă din ocean este izotopic mai ușoară decât cea care rămâne în stare lichidă și în consecință și precipitațiile sunt izotopic mai ușoare decât standardul.

Compararea **raportului izotopic** ( $R$ ) pentru hidrogen și oxigen dintr-o probă de apă din precipitații cu **raportul izotopic standard** al apei din oceanul planetar ( $R_{s \text{ tan dard}}$ ) de face prin **parametrul fracționării relative** ( $\delta$ ) exprimat în formă generală prin ec. (2.1):

$$\delta^{18}O(\text{‰}) = \left[ \frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{esantion}}}{(^{18}O/^{16}O)_{\text{apa\_ocean\_planetar}}} - 1 \right] \cdot 10^3 \quad (2.2)$$

$$\delta^2H(\text{‰}) = \left[ \frac{(^2H/^1H)_{\text{esantion}}}{(^2H/^1H)_{\text{apa\_ocean\_planetar}}} - 1 \right] \cdot 10^3 \quad (2.3)$$

Corelația acestor doi izotopi în precipitațiile globale de pe întregul mapamond respectă o ecuație lineară de forma:

$$\delta^2H = 8 \cdot \delta^{18}O + 10 \quad (2.4)$$

care poate fi denumită **linia apelor meteorice** sau așa cum este găsită în multe studii: GMWL (Global Meteoric Water Line). Această ecuație este foarte importantă deoarece este o dreaptă de referință, ea fiind valabilă pentru majoritatea apelor naturale.

Multe analize izotopice, așa cum este cazul și pentru apele izvoarelor din zona Meade (Fig.2.16; Mayo, Muller &

Ralston, 1985), respectă această legitate generală dar există și unele particularități regionale sau locale care reflectă existența unor condiții speciale de formare a precipitațiilor (climat, umiditate relativă, altitudine, continentalitate etc). Uneori se constată chiar abateri mari de la această ecuație de regresie, explicabile prin condiții termodinamice specifice (re-evaporări etc).

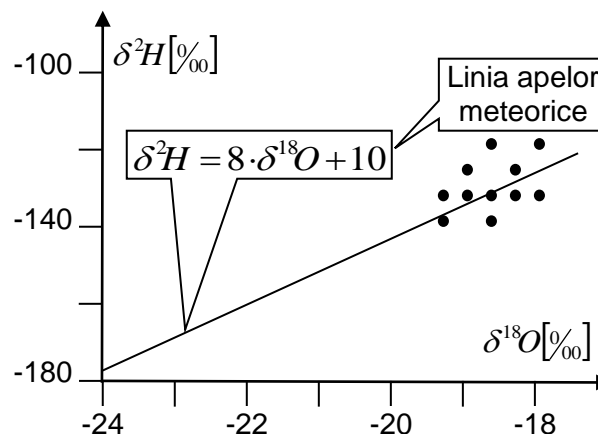
În cursul proceselor de evaporare dintr-un corp de apă de suprafață se produce o fracționare izotopică:

- vaporii formați sunt mai săraci în  $^2H$  și  $^{18}O$  decât apa de origine;
- fracțiunea remanentă are o concentrație din ce în ce mai mare în izotopi grei cu cât procesul de evaporare avansează.

Deoarece sursa principală de realimentare a apelor subterane o constituie apele meteorice infiltrate este normal să regăsim legătura corelativă arătată mai sus și în cazul lor atâta timp cât nu intervin amestecuri sau procese geochimice de natură a altera compoziția inițială. Acest aparent inconvenient este în fond o cale excelentă de a descifra natura acestor procese la care altfel nu avem acces direct.

**Carbonul** din apele subterane poate proveni din mai multe surse dintre care cităm: dioxidul de carbon din atmosferă, dioxidul de carbon generat de organismele vegetale și animale din sol și din dizolvarea sau descompunerea materialelor carbonatice. Parametrul **fracționării relative** a izotopului  $^{13}C$  ( $\delta^{13}C$ ) este:

- în jur de  $0\text{‰ PDB}$  în **apa oceanului** și în rocile carbonatice de origine marină ( $+0,30\text{‰ PDB}$  în calcarele din Wasatch Range din Utah,  $-1,85\text{‰} \pm 1,85\text{PDB}$  în calcarele roșii din Arizona, Fetter, 1993);
- $-20\text{‰ PDB}$  în **sol**;



**Fig.2.16.** Corelația parametrilor fracționării relative a izotopilor grei ai apei dintr-un izvor din zona Meade, sud-estul statului Idaho, S.U.A. (după A.L.Mayo, PhD.tthesis, University of Idaho, 1982, din Fetter, 1993)

- $-7\text{‰}$  PDB în atmosferă.

Pentru **apele subterane**,  $\delta^{13}C$  rezultă, de regulă, în **cantități aproximativ egale** din sol și din rocile carbonatice și este în jur de  $-10\text{‰}$  PDB. Dacă într-o apă  $\delta^{13}C < -10\text{‰}$  PDB rezultă o contribuție prin dizolvarea rocilor carbonatice sau a unor aporturi de  $CO_2$  mofetic.

**Sulful** din apele subterane provine din atmosferă și din dizolvarea mineralelor ca gipsul și pirita. **Dizolvarea gipsului** determină o îmbogățire în  $^{34}S$  și în consecință o creștere a fracționării relative raportată la troilit iar **oxidarea sulfului** conduce la o îmbogățire în  $^{32}S$  și o descreștere a fracționării relative la troilit ( $\delta^{34}S$ ).

**Azotul** din apele subterane, reprezentat prin izotopii stabili  $^{14}N$  și  $^{15}N$ , este unul dintre cei mai periculoși și frecvenți contaminanți (provenit din fertilizatori sau depozite de deșeuri menajere și industriale) iar sursa lui este identificată pe baza comparării cu raportul izotopic standard din atmosferă.

\*\*\*

Stabilirea **originii apelor subterane** rezultă din identificarea **surselor de proveniență a izotopilor dizolvați** în aceste ape. Identificarea corectă a raporturilor izotopice din sursele de proveniență a elementelor este cheia descifrării istoriei chimice a apelor subterane.

### 2.3.3. Evaluarea vârstei izotopice a apelor subterane

Evaluarea vârstei izotopice a apelor subterane se bazează pe proprietatea naturală a izotopilor radioactivi de a se dezintegra conform unei relații de tipul:

$$A_R = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (2.4)$$

în care

- $A_R$  - activitatea izotopului radioactiv la un moment dat (momentul analizării);
- $A_0$  - activitatea la momentul inițial (începutul dezintegrării), adică momentul de izolare a apei de sursa de producere a izotopului radioactiv);
- $\lambda$  - constanta de dezintegrare, specifică fiecărui radioizotop ( $\lambda = \ln 2 / T_R$  cu  $T_R$  perioada de înjumătățire a izotopului radioactiv);
- $t$  - timpul scurs între momentele  $A_0$  și  $A_R$  (vârsta radiometrică a apei).

Evaluarea corectă a **vârstei izotopice** în hidrogeologie, adică a intervalului de timp scurs de la izolarea apei de sursa de producere a radioizotopului, presupune să fie cunoscute cu exactitate:

- sursa izotopului radioactiv și funcția sa de intrare (input function);
- **perioada de înjumătățire** a izotopului radioactiv ( $T_R$  - intervalul de timp după care, prin dezintegrare radioactivă, izotopul radioactiv își reduce masa la jumătate);
- determinarea activității radioizotopului la momentul experimentului ( $A_R$ );
- activitatea la momentul începerii dezintegrării ( $A_0$ );
- gradul de diluție a izotopului radioactiv cu componenta inactivă, cuantificat prin coeficientul de corecție ( $Q$ ) în cazul radiocarbonului sau modelul curgerii subterane în cazul tritiului.

**Eroarea** cu care este calculată **vârsta izotopică** este determinată de imprecizia cu care sunt estimați parametrii  $A_0$  și  $Q$  din relația (2.4) sau de gradul de aproximare a modelului de curgere.

Evaluarea vârstei apelor subterane se realizează în mod curent cu ajutorul **tritiului** și **radiocarbonului**, la care pentru condiții speciale se adaugă și alți izotopi radioactivi ( $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{85}\text{K}$ ,  $^{81}\text{K}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ).

**Tritiul** ( $^3\text{H}$ ), cu timp de înjumătățire de  $T_{3\text{H}} = 12,43\text{ani}$ , se găsește în **atmosfera** sub forma moleculară  $\text{H}^3\text{HO}$  și ajunge în apa subterană prin intermediul precipitațiilor.

Înainte de 1953 concentrația din atmosferă a tritiului era  $< 10\text{TU}$  (Tritium Units) dar datorită testelor nucleare efectuate în atmosferă a depășit, în emisfera nordică, 6000 TU în anul 1963.

Utilizarea tritiului în studiul apelor subterane are o largă răspândire chiar și astăzi când concentrațiile actuale de tritiu au scăzut aproape de fondul natural.

Dacă ne interesează numai vârsta strict radiometrică a unei ape, adică aceea datorată scăderii concentrațiilor în **tritiu** ( $t_T$ ), conform legii dezintegrării se poate aplica formula simplificată:

$$t_T = 17,75 \cdot \ln \frac{A_0}{A} \quad (2.5)$$

În practica hidrogeologică, tritiul se folosește în contextul unor modele conceptuale care țin seama de:

- structura geologică;
- tipul de curgere.

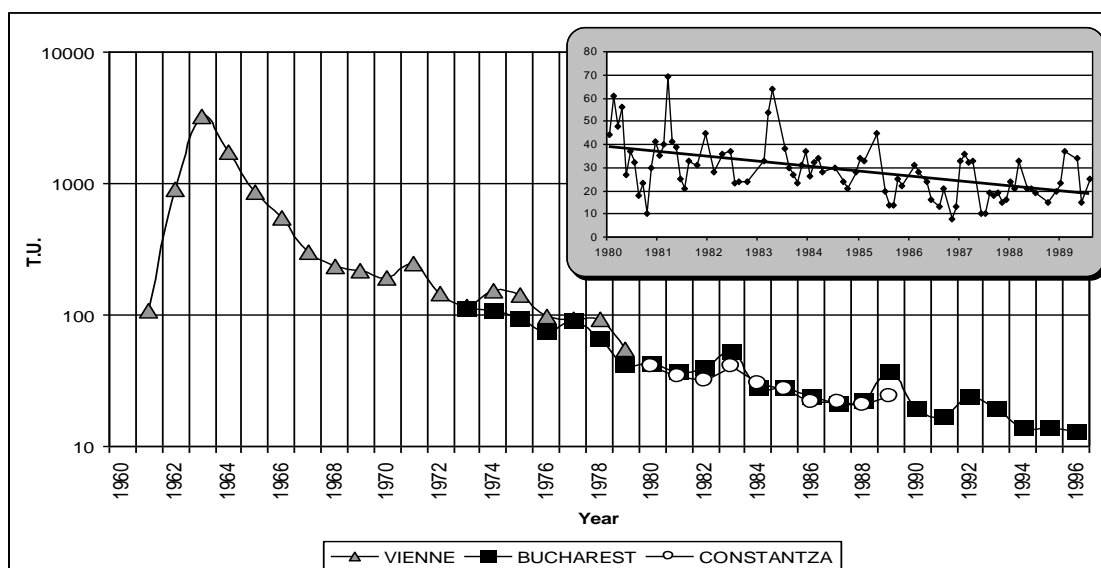
Pentru astfel de modele sunt necesare date de referință multianuale ale **AIEA** constituite din măsurători lunare în precipitații (**input function**) și o serie de modele matematice de tip "black box" care conceptualizează situația zonală din punct de vedere hidrogeologic.

Agenția Internațională pentru Energie Atomică (AIEA) cu sediul în Viena este o organizație independentă din sistemul ONU care se ocupă cu supravegherea și promovarea activităților nucleare în scopuri pașnice.

Primele determinări sistematice de izotopi de mediu - în special privind tritiul - în apele meteorice s-au făcut începând cu 1953 în Canada (stația Ottawa), urmate în Europa de stația Viena, din 1961. După o pregătire de trei ani a unui program la scară planetară AIEA, prin Secția sa de Hidrologie Izotopică și în colaborare cu World Meteorological Organization (WMO), a pus la punct urmărirea sistematică, în apele meteorice, a conținuturilor lunare izotopice (tritiu, deuteriu, oxigen-18) dar și a cantității totale de precipitații și a temperaturii medii a aerului. S-a început cu un număr de 122 de stații distribuite în 70 de țări iar din 1977 rețeaua GEMS – Global Environmental Monitoring System s-a redus la 65 de stații reprezentative. Rezultatele acumulate sunt accesibile tuturor celor interesați, ele fiind publicate în mai multe volume succesive dar și pe site-ul AIEA.

Chiar și după reducerea numărului oficial de stații, AIEA au rămas în funcțiune sau chiar s-au constituit după această dată și rețele naționale pentru a se obține o "input function" cât mai exactă zonal. Din astfel de considerente s-a constituit și în România (în fostul Institut de Meteorologie și Hidrologie, unde a funcționat un Laborator specializat în Izotopii de Mediu) o rețea de stații compusă din 1 - 5 puncte de măsură (Oradea, din 1970, București, din 1973, Constanța, din 1980 etc) mai dezvoltată sau mai diminuată după cum interesele de cercetare zonală o impuneau.

Un asemenea șir de date, constituit într-o **“input function”** specifică țării noastre, există și pentru România (**Fig.2.17**; Țenu et al., 1989) iar rezolvări concrete prin această tehnică izotopică acoperă toate tipurile de ape subterane, de la potabile la minerale și geotermale (Țenu, 1981; Țenu & Davidescu, 1998).



**Fig.2.17.** Valori medii anuale ale tritiului (TU) măsurate în apele meteorice la stațiile Viena, București și Constanța. In medalion, exemplu cu evoluția valorilor lunare la Constanța, 1980-1989

Tritiul s-a mai utilizat și ca traser artificial pentru studiul mișcării apelor în acvifere freatice dar din cauza unor probleme de mediu care pot apare acceptarea sa în astfel de studii a rămas mai mult teoretică; se mai poate folosi pentru studiul mișcării apei în zona nesaturată în cazul cercetării unor posibile contaminări accidentale cum ar fi cel al eventualelor infiltrații în zona unor depozite periculoase (depozite de deșeuri radioactive).

**Carbonul radioactiv sau radiocarbonul ( $^{14}C$ )**, cu timpul de înjumătățire  $T_{14C} = 5730ani$ , își are punctul de origine în **atmosferă** fiind rezultatul bombardării atomilor de  $^{14}N$  prin radiațiile cosmice; odată formați, atomii de  $^{14}C$  intră în moleculele de bioxid de carbon atmosferic la o rată de producere constantă în timp.

Radiocarbonul este utilizat pentru determinarea vârstelor apelor subterane având până la 40.000 – 50.000 ani sau chiar mai mult în funcție de tehnica de măsură. Se utilizează relația (2.4) modificată, în care intervine în plus  $Q$ , un coeficient de corecție pentru diluția radiocarbonului prin carbon mort, inactiv:

$$A_R = Q \cdot A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (2.6)$$

Se poate utiliza și formula simplificată:

$$t_{14C} = 8267 \cdot Q \cdot \ln \frac{A_0}{A} \quad (2.7)$$

Precipitațiile care alimentează acviferele sunt încărcate cu dioxid de carbon având o activitate cunoscută. O dată cu traversarea solului, apa de infiltrație se îmbogățește substanțial în  $CO_2$  produs de plante, care are însă un conținut în  $^{14}C$  aproximativ egal cu cel din aer. În acvifer începe reducerea prin dezintegrare a activității carbonului și totodată diluția lui prin carbonul mort provenit din rocile

carbonatice sau prin amestec cu apa veche din pori. Coeficientul de corecție pentru diluția cu carbon provenit din alte surse are valori în general  $Q = 0,5 \div 0,9$ .

Imprecizia cu care sunt determinați parametrii  $A_0$  și  $Q$  conduc pentru vârste de 40.000 ani la erori de cca 10% din valoarea vârstei estimate.

Determinările de radiocarbon nu se fac în apă ci pe carbonații și bicarbonații dizolvați în apa subterană a căror extracție necesită o tehnică specială.

Vârstele "aparente" sau "radiometrice" măsurate pot fi corectate și prin conținutul de  $^{13}C$  determinat în probele de carbonat dizolvat.

**Clorul 36** ( $^{36}Cl$ ), cu timp de înjumătățire de  $T_{^{36}Cl} = 3,01 \times 10^5 ani$ , poate fi utilizat pentru stabilirea vârstelor mai vechi decât cele care pot fi stabilite cu  $^{14}C$ . Clorul inactiv, care produce diluția pentru  $^{36}Cl$ , provine din apa oceanică și provoacă o supraestimare a vârstei apelor subterane.

Pentru estimarea **vârstei izotopice** a apelor subterane cu ajutorul izotopilor radioactivi, de o mare importanță este estimarea activității izotopului la momentul inițial ( $A_0$ ) și estimarea condițiilor hidrogeologice din zona de realimentare pentru evaluarea cât mai corectă a factorului  $Q$ . Numai după depășirea acestor dificultăți "tehnice", interpretarea **vârstelor evaluate izotopic** în contextul dezvoltării spațiale a hidrostructurii și al cunoașterii zonelor de alimentare și drenaj permite evaluarea corectă a **vârstei reale a apelor subterane**.

Evaluarea vârstei apelor subterane nu este de cele mai multe ori un scop în sine ci un instrument pentru stabilirea **originii** reale a apelor subterane, a **direcțiilor** și **vitezelor** de curgere a apelor subterane la scară regională.