

Obieg Radiowęglą na ziemi

Seminarium Geochemia
Izotopów

Sebastian Miłosz



Wiadomości podstawowe

Węgiel jest podstawowym pierwiastkiem związków organicznych a więc i biosfery

W atmosferze węgiel występuje głównie w formie dwutlenku węgla.

W oceanie większość węgla obecna jest w formie jonów węglanowych i wodorowęglanowych.

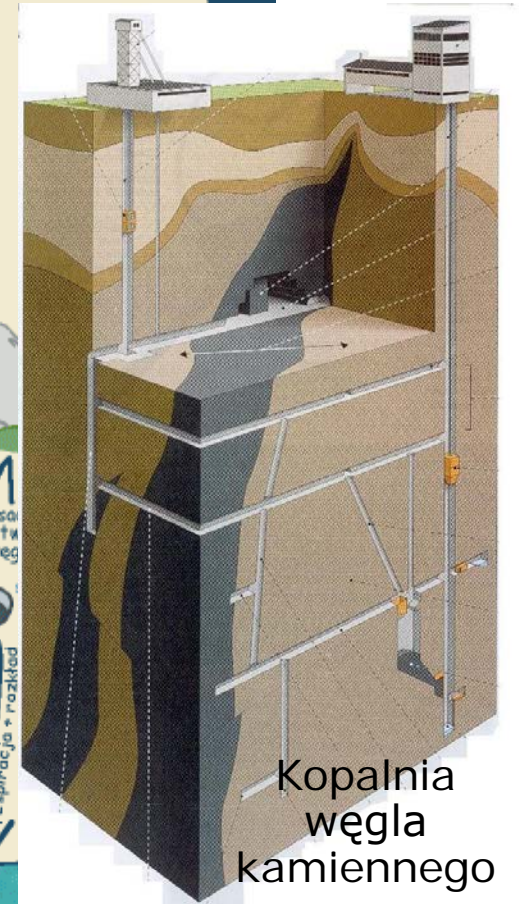
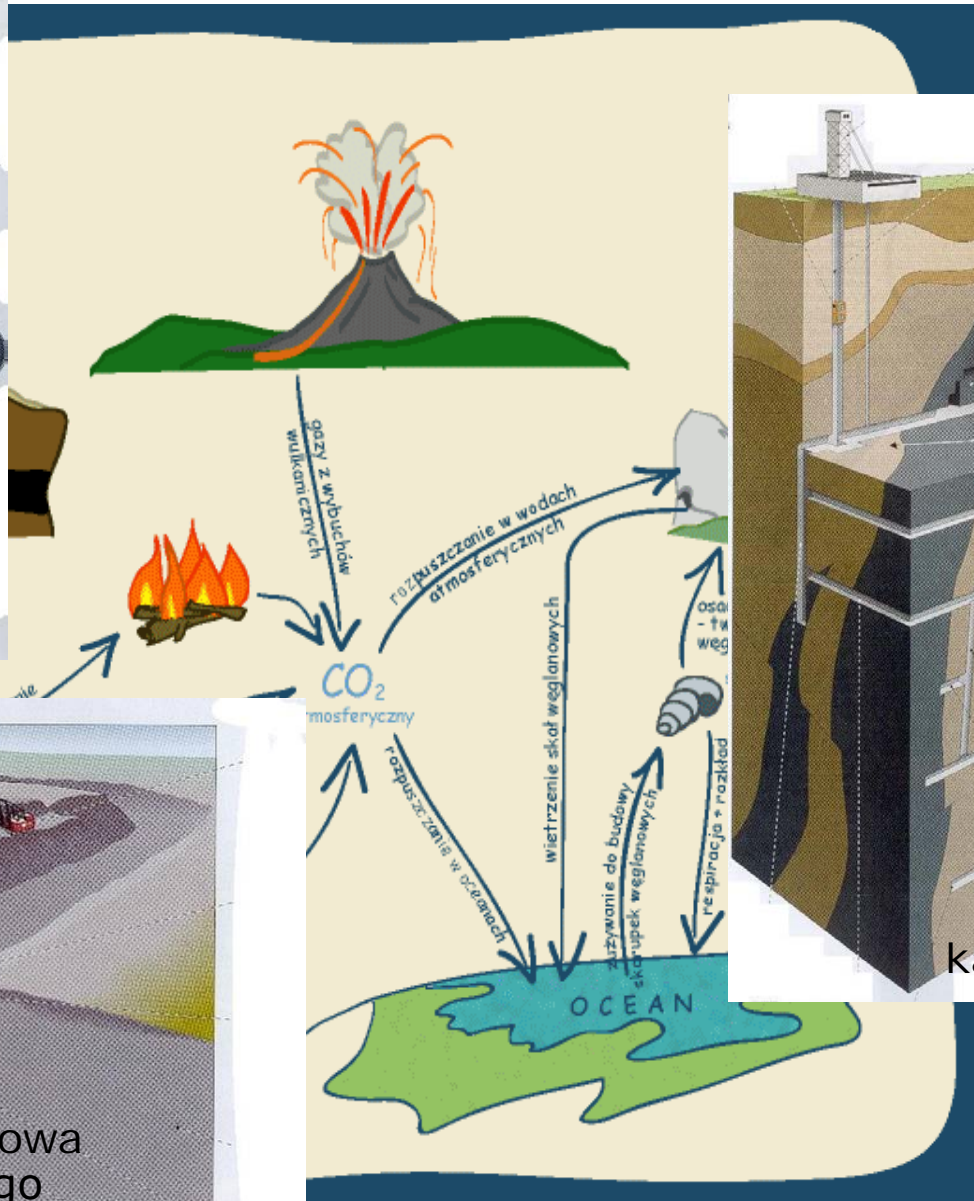
W skorupie ziemskiej węgiel tworzy istotny składnik skał osadowych (paliwa kopalniane).

Zasoby węgla na ziemi szacowane są na 10^{20} kg

Węgiel w przyrodzie występuje w formie trzech izotopów.

- Najbardziej pospolity ^{12}C
- ^{13}C który stanowi ok. 1% całości
- ^{14}C którego koncentracja jest znikoma $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}=10^{-12}$

Obieg CO₂

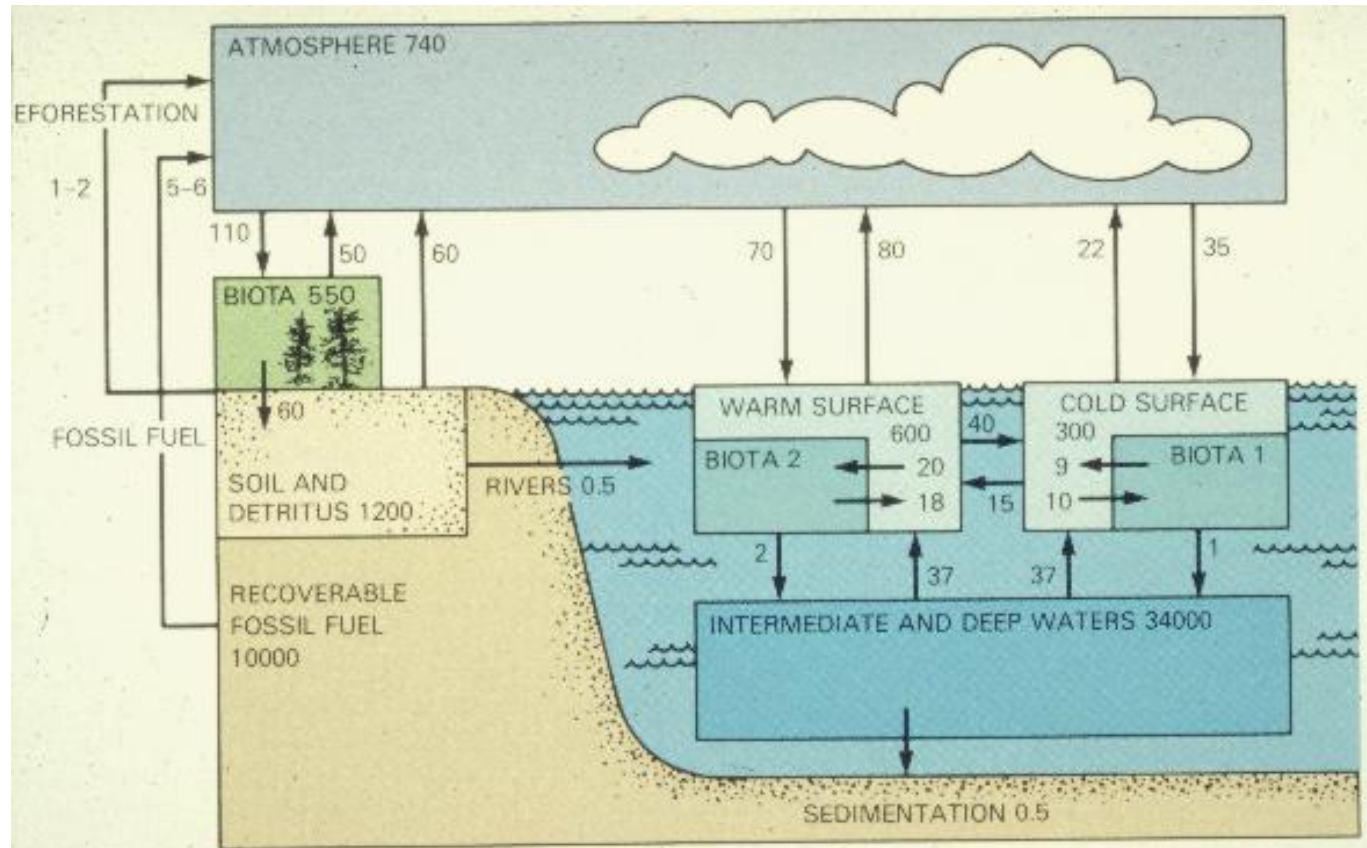


Rezerwuary węgla na ziemi

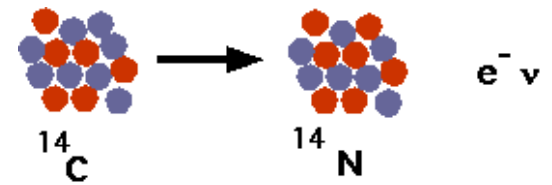
Rezerwuwar to środowisko w obrębie którego pewna własność danej substancji (skład mineralogiczny, skład chemiczny, skład izotopowy, koncentracja stan skupienia itp.) jest mniej więcej jednorodna, istotnie różna od obserwowanej w innych środowiskach.

Zasadniczym ogniwem spajającym wszystkie rezerwuary węgla na ziemi jest atmosfera.

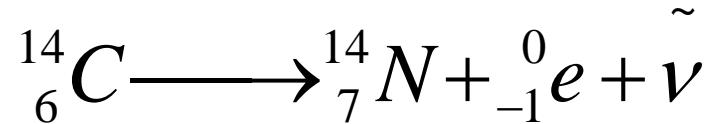
Szybkość wymiany węgla między rezerwuarami i oraz j można określać bezwzględnie przez podanie strumienia lub względem ilości w danym rezerwuarze w formie tzw. Czasu przebywania lub jego odwrotności.



Radiowęgiel



Promieniotwórczy izotop ^{14}C rozpada się w przemianie β^- :



Czas połowicznego rozpadu radiowęglu wynosi 5730 lat. Stała ilość radiowęglu na ziemi jest utrzymywana dzięki jego nieustannemu wytwarzaniu przez promieniowanie kosmiczne.

Promieniowanie kosmiczne pierwotne to głównie protony (ok. 80%) i jądra helu (ok. 12%). Cząstki te w reakcjach z atomami atmosfery wytwarzają strumień tzw. Wtórnego promieniowania kosmicznego, zawierającego m.in. Neutrony i miony.

Zdecydowana większość jąder ^{14}C powstaje w atmosferze w wyniku reakcji neutronów termicznych z jądrami azotu:
 $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$

Produkcja Radiowęgla

Szybkość produkcji radiowęgla w atmosferze jest funkcją strumienia pierwotnego promieniowania kosmicznego.

Całkowita ilość jąder ^{14}C produkowanych przez jedną cząstkę promieniowania pierwotnego zależy natomiast od jej energii.

Energia odcięcia jak i natężenie pola geomagnetycznego, zależy od szerokości geograficznej φ .

Szybkość produkcji radiowęgla silnie zależy od pola magnetycznego ziemi. Pole geomagnetyczne w przybliżeniu dipolowe odchyła tory cząstek w pobliżu ziemi, nie dopuszczając ich do niższych warstw atmosfery. Ekranujące działanie pola geomagnetycznego jest najsilniejsze dla cząstek o najniższych energiach. W przybliżeniu można je opisać wprowadzając tzw. Energię odcięcia minimalną energię cząstek promieniowania które są w stanie dotrzeć do atmosfery i wyprodukować ^{14}C .

Fig. 1. Generation, distribution, and decay of ^{14}C .

Wyznaczanie koncentracji Radiowęgla

Koncentracje izotopu ^{13}C w danym materiale wyraża się w sposób jednolity względem koncentracji w tzw. Standardzie PDB w notacji:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}}{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right) \cdot 1000^\circ /_{\text{oo}}$$

^{14}C wyznacza się względem standardu aktywności współczesnej biosfery NBS:

$$\delta^{14}\text{C} = \left(\frac{{}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}}{({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{NBS}}} - 1 \right) \cdot 1000^\circ /_{\text{oo}}$$

Efekty

Rozpad promieniotwórczy/Frakcjonowanie izotopowe

Zróznicowanie koncentracji węgla w różnych rezerwuarach (w wyniku rozpadu promieniotwórczego) wykorzystuje się do określenia tempa wymiany węgla między tymi rezerwuarami.

We wszystkich tego typu pomiarach efekty związane z rozpadem promieniotwórczym powinny być odseparowane od efektów frakcjonowania izotopowego.

Dzięki temu że frakcjonowanie dla radiowęgla jest prawie dwukrotnie większe niż dla ^{13}C koncentrację radiowęgla można znormalizować ze względu na frakcjonowanie izotopowe mierząc wartość $\delta^{13}\text{C}$ w danym materiale i wykorzystując wzór:

$$\left(^{14}\text{C}/^{12}\text{C}\right)_{norm} = \left(^{14}\text{C}/^{12}\text{C}\right) \left(1 - \frac{2(\delta^{13}\text{C} + 25)}{1000}\right)$$

Znormalizowaną koncentrację radiowęgla przedstawia się w formie:

$$\Delta^{14}\text{C} = \left(\frac{\left(^{14}\text{C}/^{12}\text{C}\right)_{norm}}{\left(^{14}\text{C}/^{12}\text{C}\right)_{NBS}} - 1\right) \cdot 1000 \text{‰} = \delta^{14}\text{C} - 2(\delta^{13}\text{C} + 25) \left(1 + \frac{\delta^{14}\text{C}}{1000}\right)$$

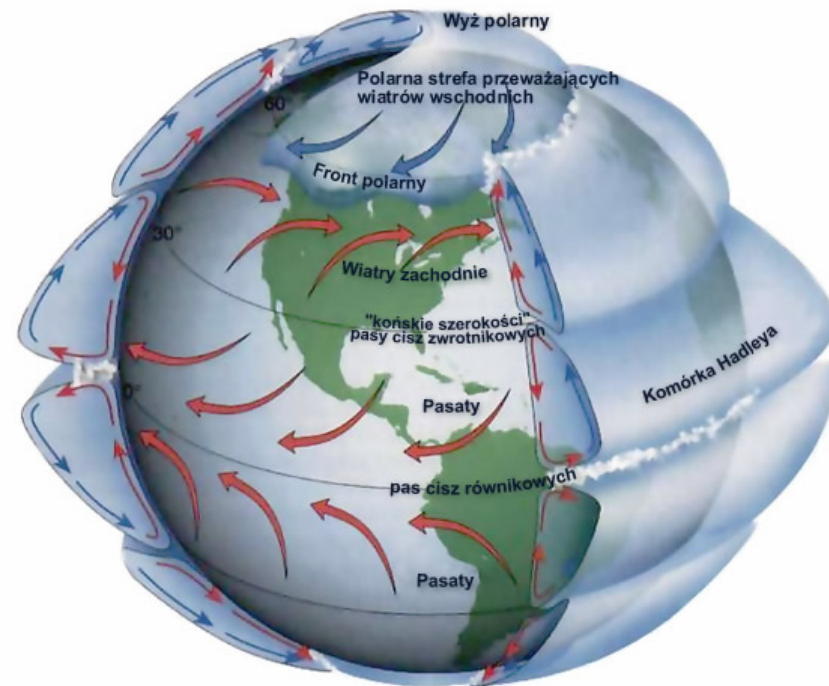
Cyrkulacja w atmosferze

Atmosferyczny węgiel w ponad 99% występuje w formie CO₂. Około 80% w troposferze do wysokości 10 km, a około 20% w stratosferze.

Ilościowa ocena szybkości mieszania atmosfery w skali globalnej stała się możliwa m.in.. Dzięki próbnym wybuchom termojądrowym, w wyniku których została wyprodukowana i wprowadzona do stratosfery na półkuli północnej znaczna ilość radiowęglu.

Szacuje się że w wyniku prób termojądrowych do atmosfery wprowadzono $6.3 \cdot 10^{28}$ atomów ¹⁴C.

Pomiary wynikłych stąd zmian koncentracji radiowęglu w powietrzu (efektu bombowego) pozwoliły na prześledzenie globalnej cyrkulacji atmosfery z nieosiągalną przedtem dokładnością:



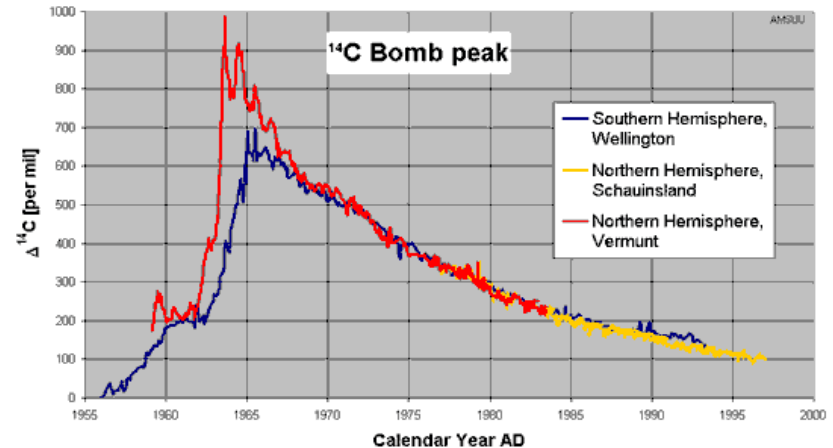
Efekt Bombowy

Wzrost koncentracji ^{14}C w troposferze był nieco opóźniony i znacznie słabszy w stosunku do stratosferycznego. Od roku 1963 różnica stratosferycznej i troposferycznej koncentracji stopniowo maleje.

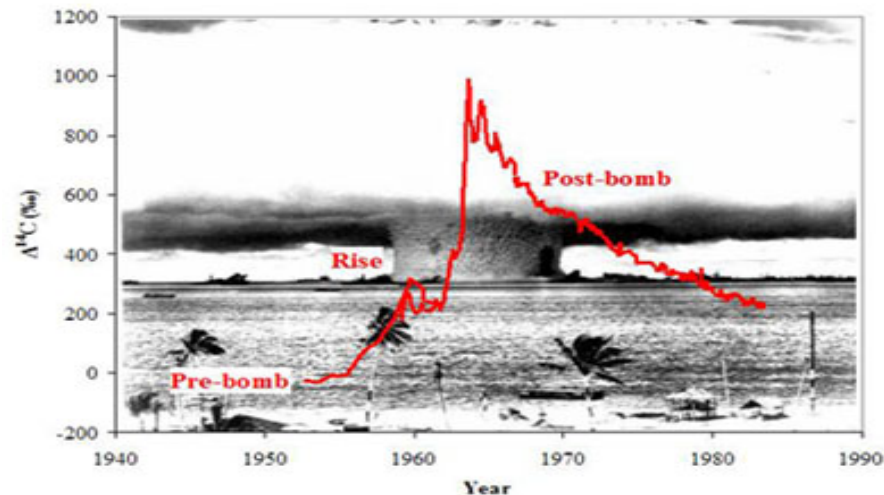
Maksymalny wzrost radiowęglu w atmosferze miał miejsce w początku lat 60. Późniejszy spadek jest wynikiem wymiany węgla z oceanem.

Ciekawym efektem są wyraźne stopniowo malejące sezonowe zmiany troposferyczne $\delta^{14}\text{C}$ po 1962r są one odzwierciedleniem sezonowych zmian stabilności pionowej atmosfery (czas przebywania 2-2.5lat). (lato intensywne pionowe mieszanie masz powietrza, zima absorpcja przez oceany)

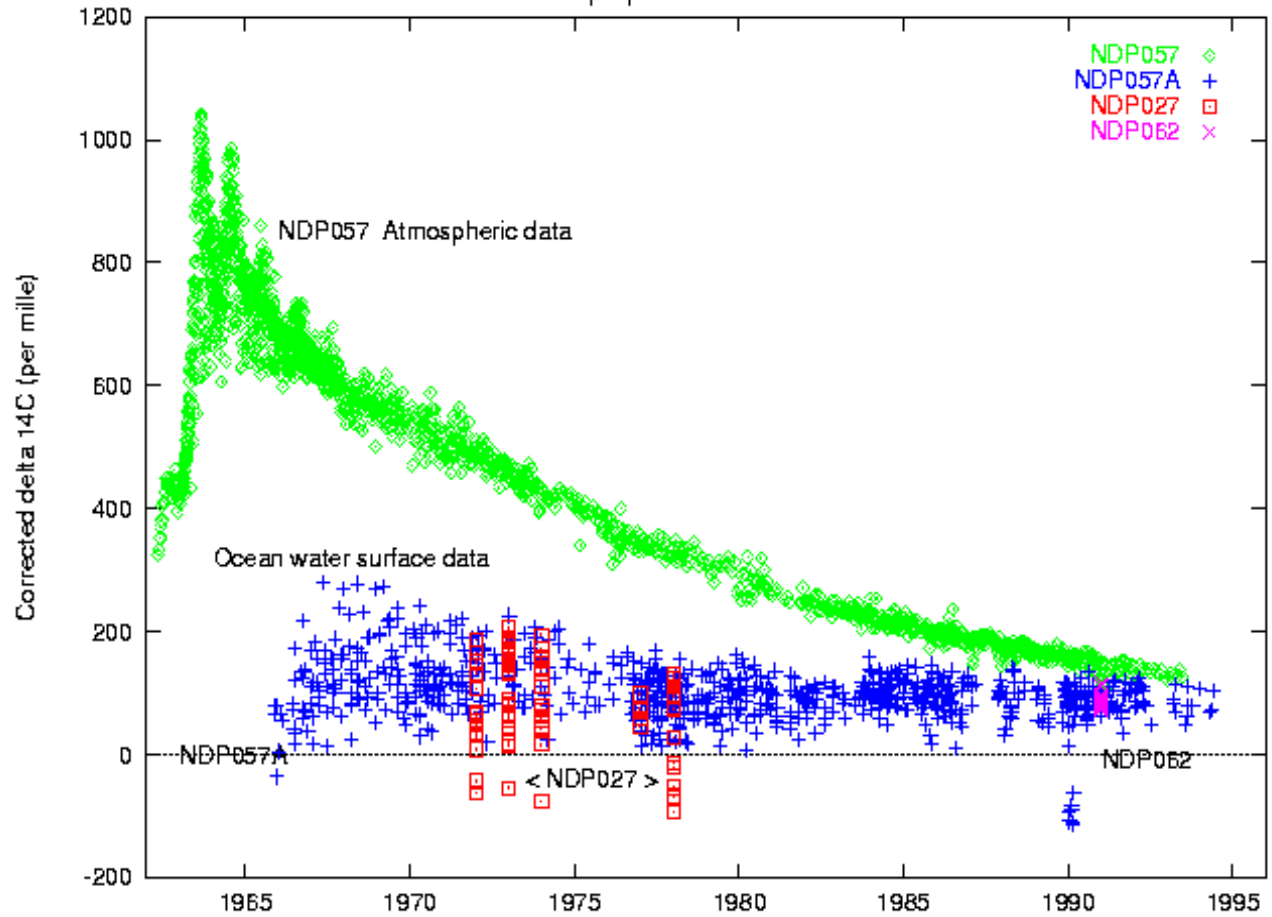
Znaczna różnica rozmiarów efektu bombowego na półkuli północnej i południowej wskazuje na stosunkowo słabą wymianę powietrza między półkulami (wymiana szybsza niż między stratosferą i troposferą) (czas wymiany 1 rok).



Atmosferę można uważać za dobrze wymieszany rezerwar



Carbon 14 in the troposphere and in the ocean surface waters



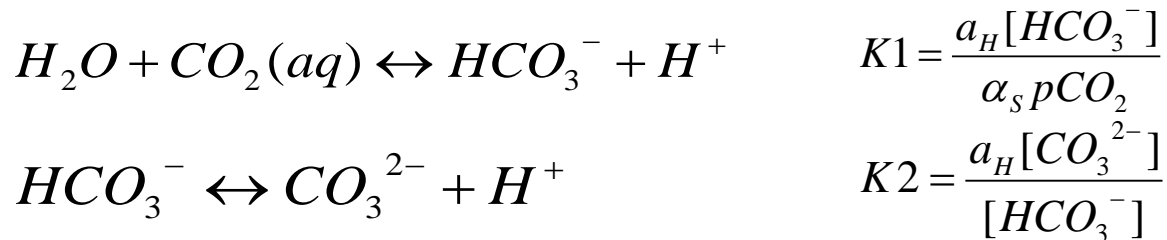
Wymiana węgla między atmosferą a oceanem

Węgiel nieorganiczny w oceanie występuje w formie rozpuszczonego gazowego dwutlenku węgla $CO_2(aq)$ i w formie jonowej:



Całkowita wartość węgla nieorganicznego w wodzie określa suma stężeń molowych tych składników.

Stosunki koncentracji składników w warunkach równowagi określone są przez stałe równowagi reakcji:



Wielkość pH jest aktywnością jonów wodorowych powstałych w procesie dysocjacji wody:



Koncentracja dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie jest proporcjonalna do ciśnienia parcjalego CO_2 :

$$pCO_2 = [CO_2(aq)] / \alpha_S$$

Warstwa dyfuzyjna

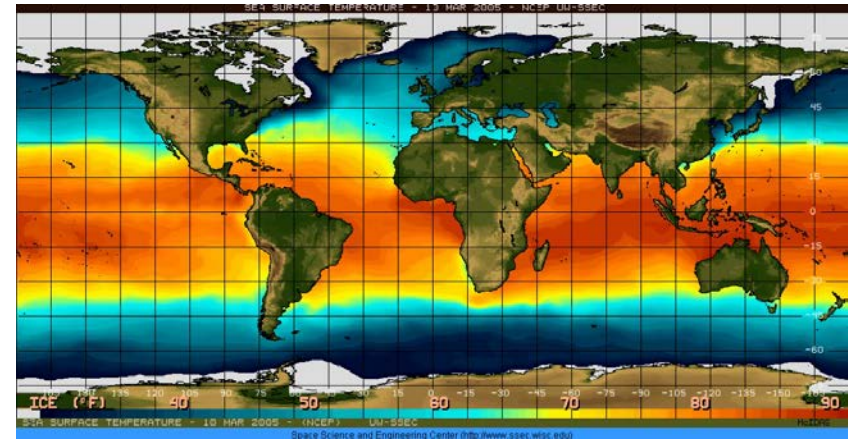
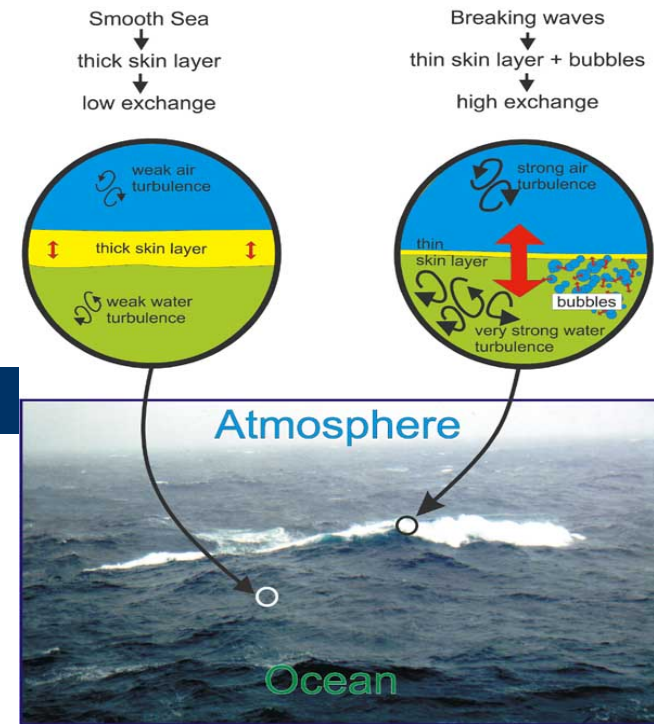
Wymiana CO₂ jest ograniczona przez istnienie na powierzchni wody warstwy dyfuzyjnej, w której wytwarza się niezerowy gradient koncentracji CO₂(aq). Szybkość wymiany netto jest proporcjonalna do różnicy koncentracji rozpuszczonego CO₂ u góry (u) i u dołu (d) warstwy dyfuzyjnej.

Koncentracja CO₂ u góry warstwy dyfuzyjnej odpowiada stanowi równowagi z atmosferą:

$$[CO_2]_u = \alpha_u pCO_{2,atm}$$

Stan równowagi globalnej nie oznacza braku wymiany w skali lokalnej.

Rozpuszczalność CO₂ maleje ze wzrostem temperatury – więc ciśnienie dwutlenku węgla jest w wodach tropikalnych większe niż w oceanach arktycznych. Powoduje to niewielki gradient koncentracji węgla nieorganicznego w warstwie powierzchniowej oceanu od równika w kierunku dużych szerokości geograficznych.



Rozmiary związanej z tym cyrkulacji określa się na 0.8 GtC/rok (północna) 1.2 GtC/rok (południowa)

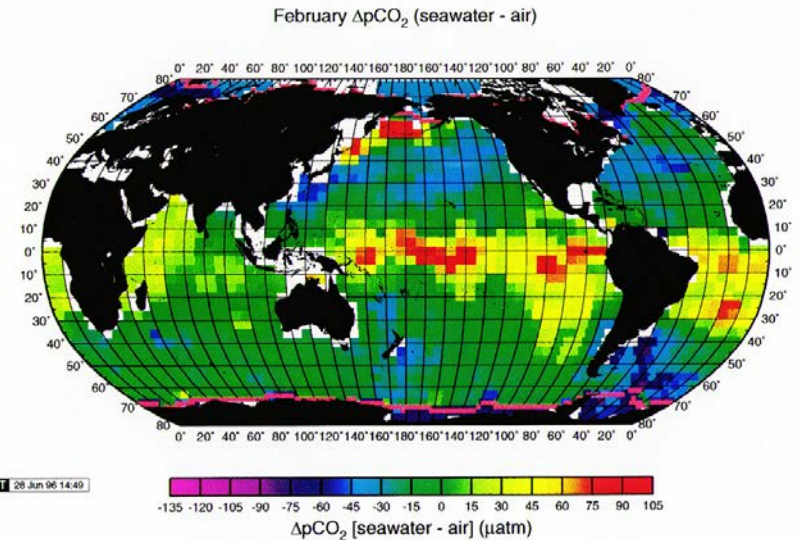
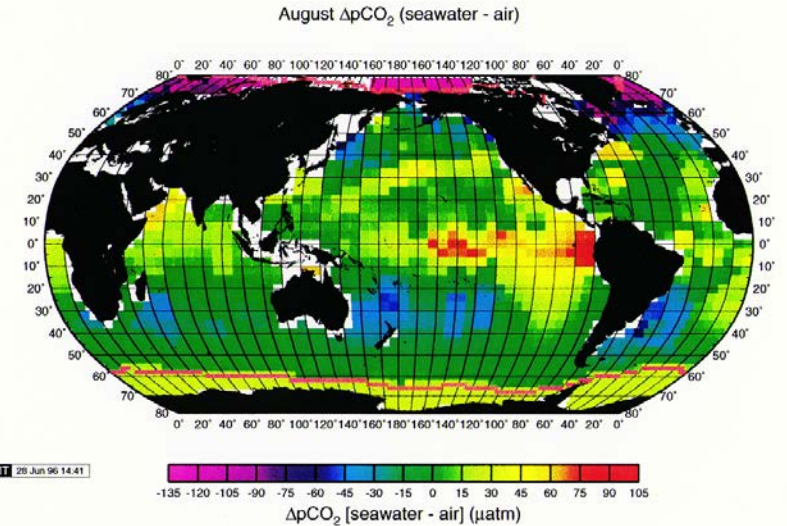
Węgiel organiczny w oceanie

Drugim źródłem cyrkulacji jest szczególne zniżenie koncentracji CO₂ w powierzchniowej wodzie północnego Atlantyku w stosunku do pozostałego obszaru oceanu światowego.

Wynika to stąd że naturalna produktywność biosfery oceanicznej powoduje zmniejszenie koncentracji węgla nieorganicznego w pobliżu powierzchni oceanu.

Efekt ten jest częściowo niwelowany przez wynoszenie wód z głębin oceanu na powierzchnię. Jest to szczególnie silne w obszarze wokół antarktycznym, w północnym Pacyfiku i w strefie równikowej w pobliżu zachodnich wybrzeży kontynentu afrykańskiego i amerykańskiego.

Wynoszenie nie występuje w północnym Atlantyku, przeciwnie, wody powierzchniowe na tym obszarze opadają w głąb oceanu.



Określanie bezwzględnej wartości średniej szybkości wymiany

Praktycznym sposobem określania bezwzględnej wartości średniej szybkości wymiany jest wykorzystanie znajomości koncentracji radiowęglu w oceanie. Można na strumień w stanie ustalonym otrzymać następujący wzór:

$$\bar{F} = \frac{\lambda \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{oc} \sum \text{CO}_2 h}{\beta \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{atm} - \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{surf}}$$

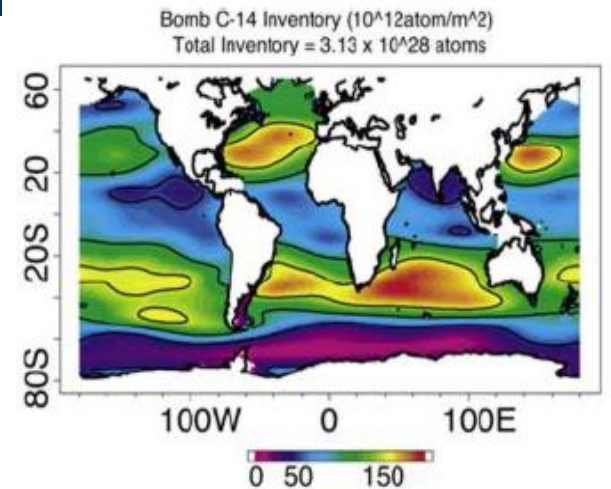
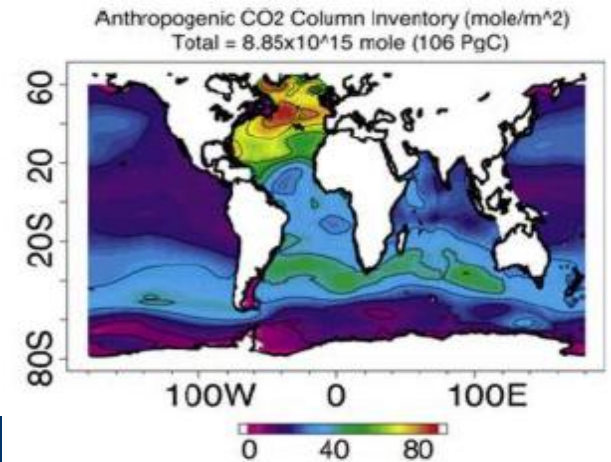
We wzorze tym surf i oc oznaczają stosunki izotopowe węgla w warstwie powierzchniowej i w całym oceanie.

H oznacza głębokość oceanu. Czynniki beta stanowią poprawkę na frakcjonowanie izotopowe węgla w procesie wymiany.

Czynnik ten możemy opuścić jeżeli rzeczywiste stosunki izotopowe $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ zastąpić stosunkami znormalizowanymi ze względu na wartość $\delta^{13}\text{C}$.

Rozkład radiowęglu w powierzchniowej warstwie oceanu:

Dokładność wyznaczenia F jest ograniczona przede wszystkim dokładnością określania różnicy średniej koncentracji radiowęglu na powierzchniowej warstwie oceanu i w atmosferze.

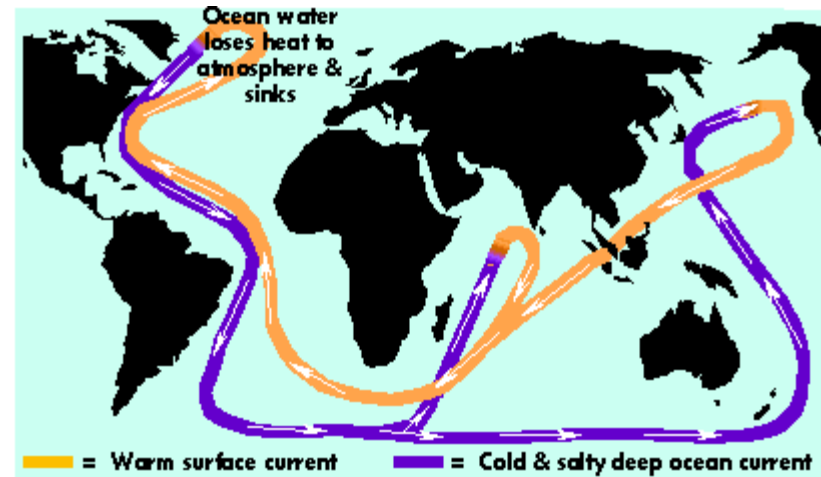


Rozkład ten w okresie sprzed prób z bronią jądrową jest mniej więcej jednorodny w obszarze pomiędzy 50oN a 50oS. Wzrost wieku radiowęglowego wód powierzchniowych na dużych szerokościach geograficznych jest spowodowany wynoszeniem starych wód z głębin oceanu.

Wyjątkowy jest obszar północnego Atlantyku gdzie efekt wynoszenia nie jest widoczny.

Najlepszym przybliżeniem strumienia CO₂ (uzyskanym na podstawie pomiarów i modeli teoretycznych) jest $\Phi = 17 \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{rok})$. Odpowiada to przy polu powierzchni oceanu $S = 3,62 \times 10^{14} \text{ m}^2$ całkowitej wymianie wynoszącej:

74 GtC/rok



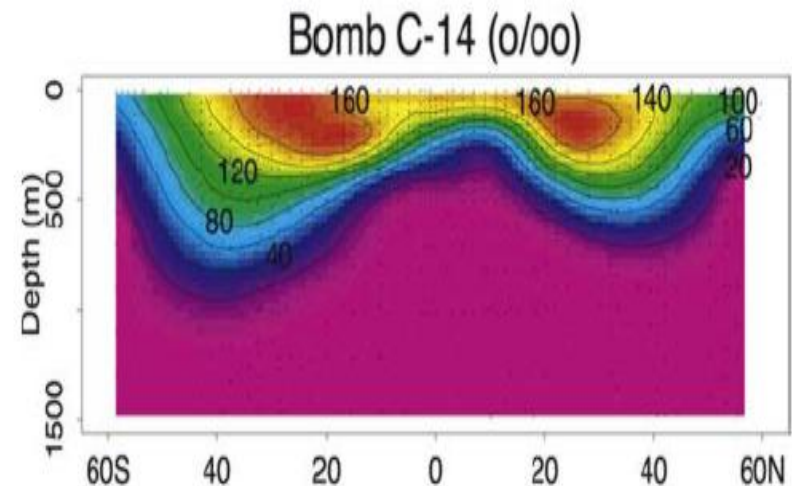
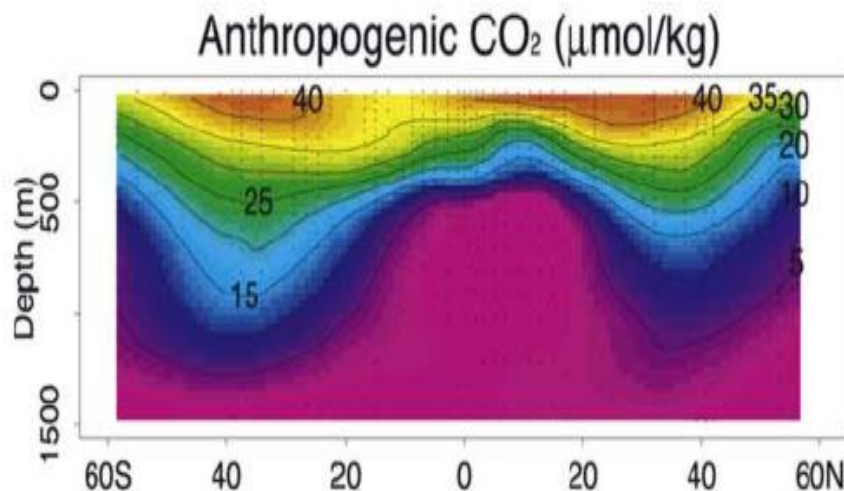
Szybkości wymiany

Rozkład szybkości wymiany na powierzchni oceanu jest niejednorodny.

Szybkość wymiany została także oceniona na podstawie bezwzględnej ilości jąder radiowęglu wyprodukowanych podczas prób z bronią jądrową.

Określono na tej podstawie że jest ona o ok. 25% mniejsza od określonej na podstawie naturalnego rozkładu koncentracji ^{14}C .

Średnia bezwzględna szybkość wymiany węgla między oceanami a atmosferą jest jak na razie określona niezbyt dokładnie.



Pomiary

Najdokładniejsze jak na razie pomiary tego typu dla wszystkich oceanów zostały dokonane przez:



- Carbon Dioxide Information Analysis Center
 - Environmental Sciences Division
 - Oak Ridge National Laboratory
 - U.S. Department of Energy

Dokładność wyznaczenia F jest ograniczona przede wszystkim dokładnością określania różnicy średniej koncentracji radiowęglą na powierzchniowej warstwie oceanu i w atmosferze.

Environmental Sciences Division • Oak Ridge National Laboratory • U.S. Department of Energy

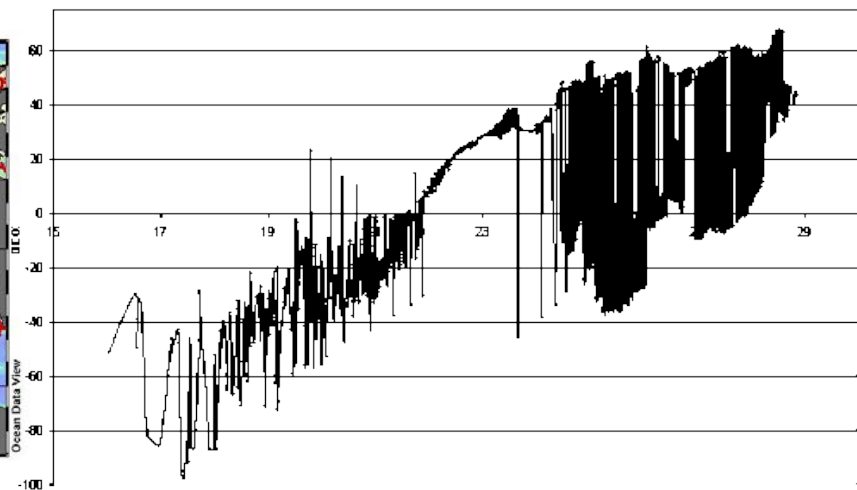
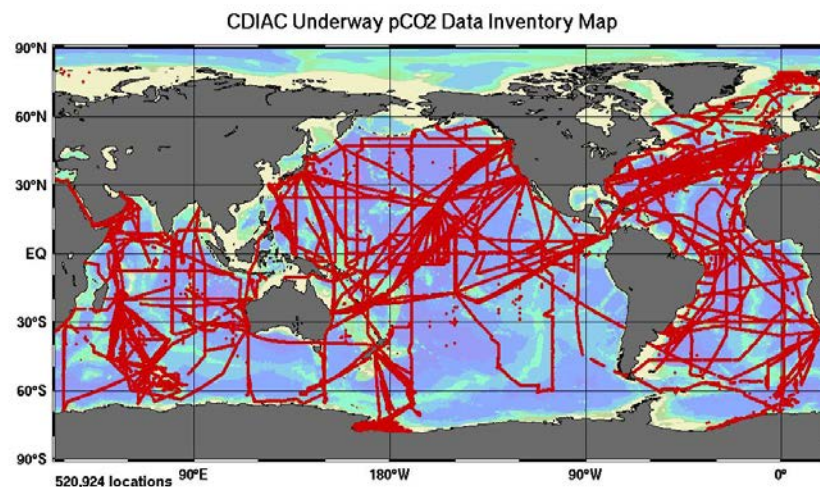
Carbon Dioxide Information Analysis Center – Ocean CO₂

Termodynamika węgla

Na podstawie danych pomiarowych zebranych podczas pomiarów wyznaczono zależność empiryczna na stałe równowagi w zależności od temperatury wody i zasolenia:

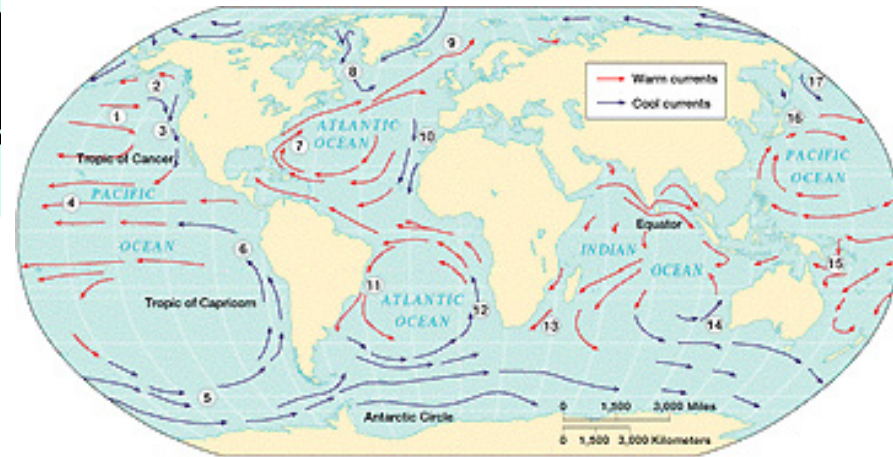
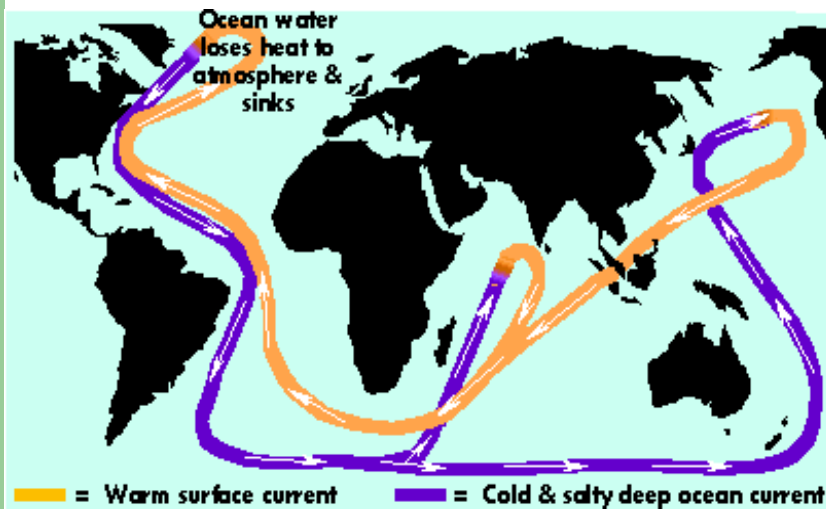
$$pK1 = -43.6977 - 0.0129037 S + 1.364 \times 10^{-4} S^2 + 2885.378/T + 7.045159 \ln T$$

$$pK2 = -452.0940 + 13.142162 S - 8.101 \times 10^{-4} S^2 + 21263.61/T + 68.483143 \ln T + (-581.4428 S + 0.259601 S^2) / T - 1.967035 S \ln T$$



Cyrkulacja węgla w oceanie

Zdecydowana większość węgla w oceanie występuje w formie nieorganicznej DIC (95%). Cyrkulacja węgla nieorganicznego związana jest przede wszystkim z przemieszczaniem się mas wody.



Dodatkowym procesem jest wiązanie CO_2 przez plankton w procesie fotosyntezy, i uwalnianie go w procesach rozkładu obumarłej substancji organicznej.

Wiązanie i uwalnianie jonów CO_3^{2-} w procesach krystalizacji i rozpuszczania węglanów.

Wymiana z atmosferą.

Wybrane reprezentatywne profile koncentracji węgla w oceanie.

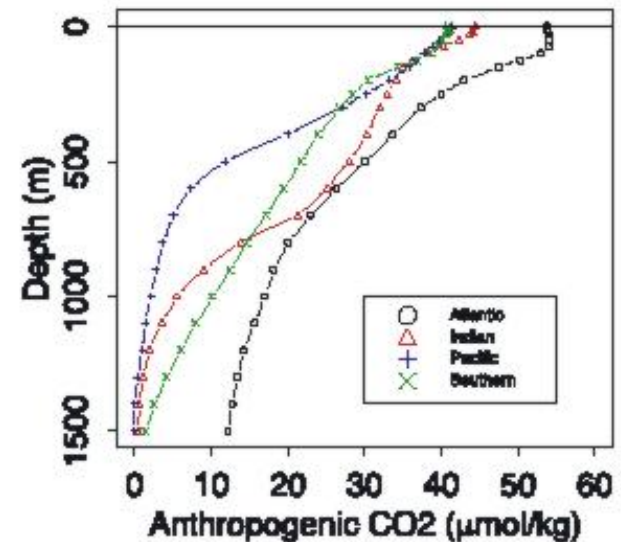
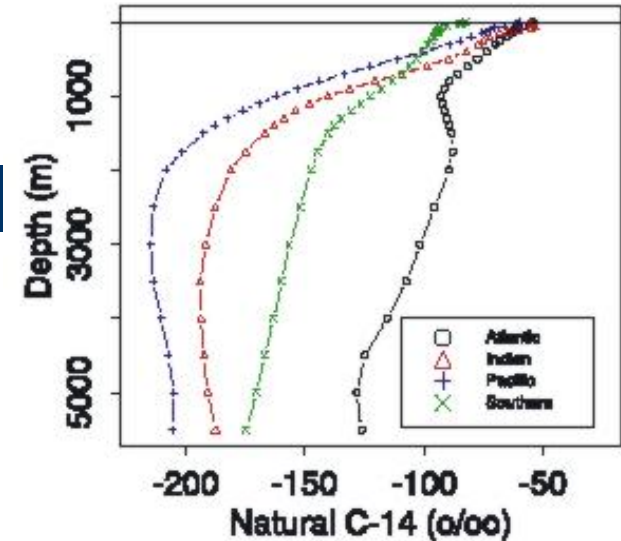
Obniżenie koncentracji węgla w warstwie powierzchniowej oceanu jest spowodowane wiązaniem rozpuszczonego CO₂ przez mikroorganizmy w procesie fotosyntezy.

Uwalnianie związanego węgla następuje na głębokości ponad 1000m w wyniku rozkładu substancji organicznej (mechanizm „pompy biologicznej”)

Najnowsze oszacowania wskazują że około 4% węgla w oceanie występuje w formie organicznej DOC.

Transport węgla przez pompę biologiczną jest równoważony przez transport DIC z większych głębokości przez pionową cyrkulację wody.

Całkowity strumień węgla transportowany przez pompę biologiczną szacowany jest na 10GtC/rok.

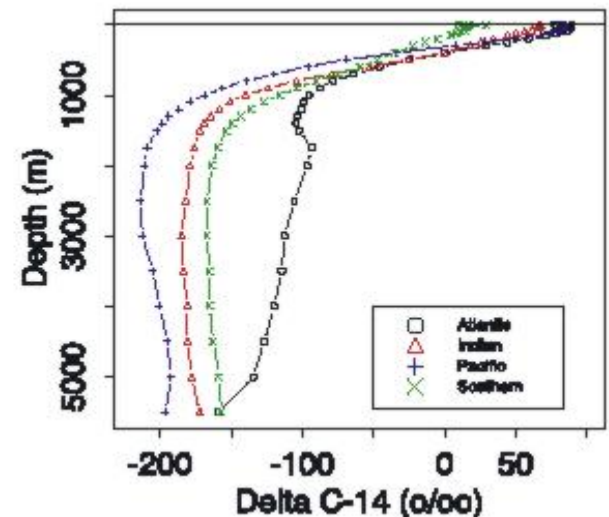
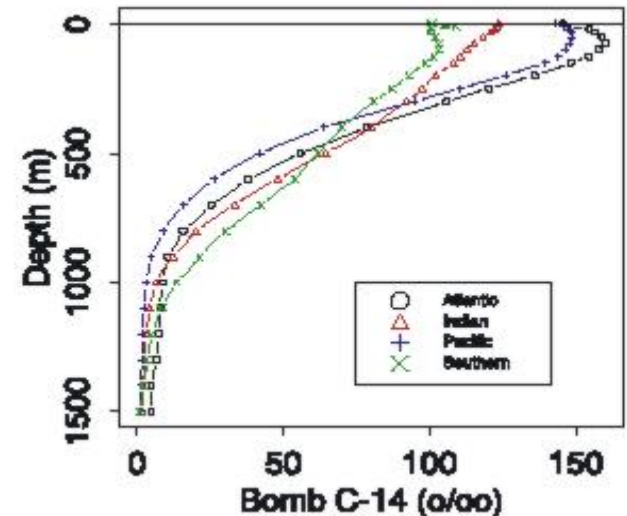


Wybrane reprezentatywne profile koncentracji węgla w oceanie.

Najsilniejszy spadek koncentracji radiowęgla występuje pomiędzy 50-1000m, co wskazuje że pionowe mieszanie wód jest szczególnie słabe w górnych warstwach oceanu.

Jest to spowodowane istnieniem tzw. Termokliny – warstwy w obrębie której temperatura wody szybko spada z głębokością.

Związany z tym pionowy gradient wody utrudnia pionową cyrkulację wody. Nie dotyczy to powierzchniowej warstwy oceanu o grubości kilkudziesięciu metrów której mieszanie jest wymuszone bezpośrednim działaniem wiatru.



Transport węgla w postaci węglanów

Rozkład koncentracji jonów wapnia w oceanie jest niemal jednorodny dlatego procesy wytrącania lub rozpuszczania węglanu wapnia kontrolowane są praktycznie przez koncentrację jonów węglanowych.

Dla bilansu węgla istotne jest jedynie wytrącanie węglanów przez organizmy żywe, budujące skorupki aragonitowe i kalcytowe. Znajomość składu gatunkowego biosfery pozwala określić stosunek masy węgla związanego w substancji organicznej i skorupkach węglanowych.

Procesem równoważącym wytrącanie węglanów jest ich rozpuszczanie na dużych głębokościach. Koncentracja jonów węglanowych w głębokim oceanie jest mniejsza niż przy powierzchni.

Rozpuszczalność jonów węglanowych ze względu na wytrącanie kalcytu i aragonitu wzrasta ze spadkiem temperatury i wzrostem ciśnienia i poniżej pewnej głębokości koncentracje jonów węglanowych stają się mniejsze od koncentracji nasycenia.

Ubytek jonów węglanowych i jonów wapnia w skutek wytrącania jest uzupełniany przez dostawę rozpuszczonych węglanów wraz z wodą rzeczną.

Jest to szacowane na ok. **0.2-0.5 GtC/rok**



Wymiana Węgla między atmosferą a biosferą lądową

Wymiana węgla pomiędzy atmosferą a biosferą lądową odbywa się w procesach fotosyntezy i rozkładu obumarłej substancji organicznej.

Koncentracja radiowęglu w całej biosferze lądowej jest niemal jednorodna, jednak cyrkulacja atomów węgla wewnątrz biosfery jest słaba i ma charakter jedynie lokalny.

W najprostszym opisie biosferę traktuje się jako jeden dobrze wymieszany rezerwuuar, o jednym średnim czasie przebywania węgla.

Dla śledzenia współczesnych szybkich zmian koncentracji radiowęglu istotne jest że zielone części roślin wymieniają węgiel szybciej niż części zdrewniałe, a czas przebywania węgla w rozkładających się szczątkach organicznych w ściółce i glebie jest jeszcze dłuższy

Całkowity strumień węgla wymienianego między atmosferą a biosferą został oszacowany na **60 GtC/rok**

A czas przebywania na **30-375 lat** (nieokładnie określony)

