

Izotopy w środowisku przyrodniczym

Zdzisław M. Migaszewski*,** Stanisław Hałas***, Janina Szaran***, Agnieszka Gałuszka**

Prawie wszystkie pierwiastki występujące w środowisku przyrodniczym są mieszaniną izotopów, różniących się między sobą liczbą neutronów (1_0n), a w konsekwencji liczbą masową. Obok izotopów stabilnych, nie podlegających przemianom promieniotwórczym, występują też

izotopy radioaktywne (radioizotopy, radionuklidy) o różnych okresach połowicznego rozpadu ($T_{1/2}$).

Promieniowanie kosmiczne oddziałuje na jądra różnych atomów występujące w atmosferze, wytwarzając liczne radionuklidy: ${}^3\text{H}$, ${}^7\text{Be}$, ${}^{10}\text{Be}$, ${}^{14}\text{C}$, ${}^{39}\text{Cl}$, ${}^{22}\text{Na}$, ${}^{32}\text{P}$ i ${}^{33}\text{P}$. Wraz z opadami atmosferycznymi docierają one do różnych elementów abiotycznych i biotycznych środowiska przyrodniczego. Najbardziej interesujący jest obieg ${}^{14}\text{C}$ w odcinku biogeochemicznym cyklu węgla, który wykorzystano do datowania różnych materiałów zawierających węgiel biogeniczny. W warstwach powierzchniowych Ziemi wymienione radionuklidy spotykają się z produktami

*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

**Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Kielcach, ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce

***Instytut Fizyki, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

rozpadu trzech głównych naturalnych szeregów promieniotwórczych: uranowo-radowego ($^{238}\text{U} \Rightarrow ^{206}\text{Pb}$), uranowo-aktynowego ($^{235}\text{U} \Rightarrow ^{207}\text{Pb}$) i torowego ($^{232}\text{Th} \Rightarrow ^{208}\text{Pb}$), związanych z występowaniem minerałów uranu i toru w skorupie ziemskiej. Znaczna liczba pierwiastków promieniotwórczych jest obecna też w kaustobiolitach stałych (węglach). W wyniku spalania paliw kopalnych, radionuklidy wchodzi w skład popiołów lotnych, zwiększając tym samym radioaktywność atmosfery.

Jednym z najważniejszych radioizotopów w środowisku przyrodniczym jest radon — ^{222}Rn , gaz szlachetny będący produktem rozpadu radu — ^{226}Ra (ryc. 1). Izotop ten emituje cząstki α ($T_{1/2} = 3,8$ dni), a końcowym produktem jego przemian jest ołów. Dwa pozostałe naturalne radioizotopy radonu (^{219}Rn i ^{220}Rn) mają znacznie krótszy okres półrozpadu, który uniemożliwia ich migrację w dużej ilości na powierzchnię ziemi oraz do wnętrza budynków. ^{222}Rn stanowi 75% radonu w powietrzu i 90% wewnątrz budynków. Radon wykazuje łatwość przemieszczania się w środowisku przyrodniczym i akumulacji w naturalnych (jaskinie) i sztucznych (budynki) pułapkach. Z tego też względu jest on uważany za najbardziej niebezpieczny radioizotop dla zdrowia i życia człowieka. Migracja radonu jest utrudniona w skałach litych, nie spękanych oraz glebach gliniastych. ródłami tego izotopu w pomieszczeniach mieszkalnych są skały spękane, gleby, rośliny i wody podziemne, powietrze, gaz ziemny (lub węgiel kamienny) i materiały budowlane. Zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), dopuszczalne stężenie radonu wewnątrz budynków mieszkalnych nie powinno przekraczać 200 Bq/m^3 . Jednym z poważnych problemów jest nagromadzenie się radonu w słabo przewietrzanych jaskiniach. Średnie jego stężenie wynosi w nich 2900 Bq/m^3 (w mieszkaniach rzadko przekracza 200 Bq/m^3), niekiedy osiągając nawet kilkadziesiąt tysięcy Bq/m^3 . Przebywanie w takich jaskiniach przez kilka godzin, naraża człowieka na przekroczenie dawki promieniowania przewidywanej na rok. Związek między ekspozycją na radon a rakiem oskrzeli i płuc stwierdzono już ok. 100 lat temu, obserwując zapadalność na te choroby wśród górników kopalń uranowych. W wielu budynkach o dużym stężeniu ^{222}Rn , roczne jego dawki mogą być zbliżone do dawek, które otrzymują górnicy z wymienionych kopalń (Zalewski i in., 1996).

Z kolei ^{14}C , ^{32}Si , ^{40}K , ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{230}Th i ^{234}Th należą do naturalnych radioizotopów często spotykanych w wodach powierzchniowych i podziemnych. Innym radioaktywnym gazem szlachetnym jest ^{85}Kr o połowicznym rozpadzie 10,3 lat. Uwalniany jest on do atmosfery przez reaktory atomowe oraz zakłady przeróbki zużytego paliwa jądrowego. Eksplozje bomb nuklearnych wprowadzają do środowiska przyrodniczego liczne izotopy promieniotwórcze, np. do atmosfery przedostają się, m.in.: ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{115}Cd , ^{129}Te , ^{131}I , ^{132}Te , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{140}Ba , ^{141}Ce , ^{144}Ce , ^{147}Nd , ^{147}Pm , ^{151}Sm , ^{153}Sm , ^{155}Eu , ^{156}Eu . Do najbardziej niebezpiecznych dla ekosystemów oceanicznych należą toksyczne izotopy ^{236}Pu , ^{237}Np , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{243}Am i ^{244}Cm , charakteryzujące się długimi okresami połowicznego rozpadu oraz emisją cząstek α .

Izotopy stabilne same w sobie nie stanowią zagrożenia dla środowiska przyrodniczego, nie decydując o toksyczności ich macierzystych pierwiastków. Na toksyczność tych ostatnich wpływa skład chemiczny i strukturalny ich

związków. Wymienione izotopy rejestrują jednak bardzo dokładnie zmiany określonych parametrów fizykochemicznych i stąd też wynika ich przydatność w badaniach środowiskowych. W grupie tej największe zastosowanie, z uwagi na zasięg, znalazły izotopy pierwiastków biofilnych — węgla, tlenu, wodoru i siarki.

W oznaczeniach stabilnych izotopów węgla, tlenu, siarki i wodoru wyznacza się wartość delta (δ), która określa względne odchylenie stosunku izotopowego próbki od wzorca. W przypadku tlenu wzorcem jest belemnit z formacji PeeDee (skrót PDB), natomiast siarki — siarka troilitu (FeS) meteorytu ze słynnego Cañon Diablo w Arizonie (skrót CDT). Przesunięcie w stronę wartości bardziej dodatnich oznacza większe wzbogacenie w cięższy izotop określonego pierwiastka oraz *vice versa* — bardziej ujemnych jego zubożenie w ten izotop:

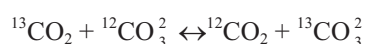
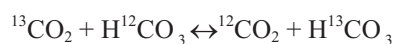
$$\left(\frac{R_{(\text{próbki})}}{R_{(\text{wzorca})}} \right) - 1$$

gdzie: $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$, ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$, ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$, ${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$ (D/H)

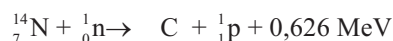
Wartości delta dla izotopów węgla, tlenu i wodoru podaje się w skali SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) lub odpowiednio V-SMOW (woda oceaniczna spreparowana przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej w Wiedniu), czyli w odniesieniu do średniej wody oceanicznej, której delta wynosi obecnie 0‰. Wyjątek stanowi oznaczenia węgla i tlenu w węglanach (CO_3^{2-}), które podaje się tradycyjnie w skali PDB. Z kolei, pomiary delty siarki w próbkach geologicznych i środowiskowych odnośzone są do wspomnianej już skali CDT.

Zarys geochemii izotopów węgla, tlenu, wodoru i siarki w środowisku przyrodniczym

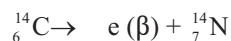
Węgiel składa się z dwóch izotopów stabilnych ^{13}C (98,89%) i ^{12}C (1,11%) oraz jednego promieniotwórczego ^{14}C . Ten ostatni występuje w ilościach śladowych, a jego całkowitą zawartość w biosferze ocenia się na 81 t. W powierzchniowych warstwach Ziemi dochodzi do zróżnicowania stosunków izotopowych węgla. Cięższy izotop (bardziej dodatnie wartości $\delta^{13}\text{C}$) gromadzi się w węglanach osadowych pochodzenia morskiego, natomiast lżejszy w węglanach hydrotermalnych (z oceanicznych źródeł hydrotermalnych $\delta^{13}\text{C} =$ od $-14,0$ do $-9,6\%$), a szczególnie w związkach organicznych wchodzących w skład biomasy lub kaustobiolitów. Redukcja bakteryjna substancji organicznej prowadzi do znacznego wzbogacenia CO_2 lub CH_4 w lżejszy izotop węgla. W zależności od źródła, wartości $\delta^{13}\text{CO}_2$ wahają się od -70 do -20% , natomiast $\delta^{13}\text{CH}_4$ od -85 do -26% . Atmosferyczny dwutlenek węgla zawiera więcej izotopu ^{12}C (np. dla Lublina od $-12,5$ do $-7,3\%$ — Szaran, 1994) niż jego odpowiednik rozpuszczony w wodzie morskiej. W związku z powyższym jony HCO_3^- i CO_2 wody morskiej zawierają więcej cięższego izotopu węgla niż atmosferyczny CO_2 . Stan ten jest wynikiem wymiany izotopowej zachodzącej między wymienionymi składnikami (Polański & Smulikowski, 1969):



Radiowęgiel powstaje w górnych warstwach atmosfery w wyniku oddziaływania wtórnych neutronów termicznych na izotopy azotu ^{14}N :



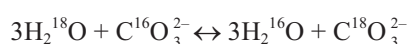
powstały $^{14}_6\text{C}$ ulega przemianie promieniotwórczej β^- ($T_{1/2} = 5730$ lat), przechodząc z powrotem w $^{14}_7\text{N}$:



W ciągu kilku godzin ^{14}C przechodzi w $^{14}\text{CO}_2$. Radiowęgiel jest ustawicznie wymieniany (wraz z pozostałymi izotopami węgla) w procesach metabolicznych, zachowując zbliżoną koncentrację w organizmie. Z chwilą jego śmierci ustaje wymiana węgla, przy czym ilość ^{14}C zmniejsza się w wyniku przemian promieniotwórczych. $^{14}\text{CO}_2$ uczestniczy też w obiegu geochemicznym między atmosferą i wodami. Zjawisko to zostało wykorzystane do datowania węgla biogenicznego oraz określania „wieku” wód podziemnych (od przzerwania kontaktu systemu wód podziemnych z atmosferycznym dwutlenkiem węgla). W ostatnim z omawianych przypadków, „wiek” obejmuje przedział czasu od 500 do 30 000 lat.

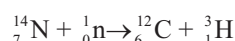
Tlen składa się z trzech naturalnych izotopów: ^{16}O (99,759%), ^{17}O (0,037%) i ^{18}O (0,204%). Tlen atmosferyczny jest wzbogacony w cięższy izotop tlenu ^{18}O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = \text{ok. } 23\%$) w porównaniu z tlenem wód hydrosfery oraz tlenem wydzielanym przez rośliny w procesie fotosyntezy. Atmosferyczny dwutlenek węgla jest także wzbogacony w ^{18}O . Obserwowany bilans izotopowy tlenu w atmosferze ukształtował się w wyniku pobierania nadmiaru ^{16}O w procesie oddychania i utleniania substancji organicznej. W procesie parowania następuje wzbogacenie pary w lżejszy izotop tlenu (bardziej ujemne $\delta^{18}\text{O}$) oraz jednocześnie jego zubożenie w powierzchniowych partiach zbiornika wodnego (bardziej dodatnie $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$). Skład izotopowy pary wodnej zależy od szerokości i długości geograficznej. To samo dotyczy wód opadowych, w których stosunki izotopowe tlenu (i wodoru) są ściśle związane z temperaturą powietrza i szybkością przechodzenia chmur nad lądami. W miarę posuwania się w głąb lądu wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ opadów zmieniają się od -3 do -25% (Hoefs, 1980). Skład izotopowy wody i związków tlenu w lądowych organizmach roślinnych i zwierzęcych jest bliski składowi izotopowemu lokalnych wód opadowych, np. bliżej równika wykazują one wzbogacenie w ^{18}O i deuter. Stwierdzono zmiany $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ w organizmie człowieka wraz ze zmianą miejsca jego pobytu, przy czym czas połowicznej wymiany wody wynosi ok. 10 dni.

Cieki powierzchniowe i zbiorniki wód słodkich, zasilane opadami atmosferycznymi, zawierają więcej lżejszego izotopu tlenu niż zbiorniki wód silnie zasolonych, a ich $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ wahają się od $-15,9\%$ (Jeziorno Bajkał) do $+7,5\%$ (słona Laguna Bardawil na Synaju). Dla porównania, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ wód morskich wynosi ok. 0% . Tlen węgla zawiera zawsze więcej cięższego izotopu niż tlen wody, z której został wytracony przy czym frakcjonowanie izotopowe zachodzi zgodnie z reakcją:

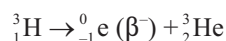


Istnienie zależności między stałą równowagi reakcji (K) a temperaturą stało się podstawą wyznaczania temperatur powstawania minerałów na podstawie zmierzonych w nich stosunków izotopowych tlenu ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$). Metoda tzw. termometru tlenowego zrobiła ogromną karierę w badaniach sedymentologicznych, petrologicznych i paleontologicznych (m. in., Migaszewski, 1989; Migaszewski i in., 1995).

Wodór zawiera dwa izotopy stabilne: protu ^1H (99,985%) i deuteru ^2H — D (0,015%) oraz jeden promieniotwórczy — trytu ^3H . Ostatni z wymienionych występuje w środowisku w ilościach śladowych (do 35 kg). Tryt powstaje w wyniku bombardowania atomów azotu strumieniem neutronów wtórnego promieniowania kosmicznego:



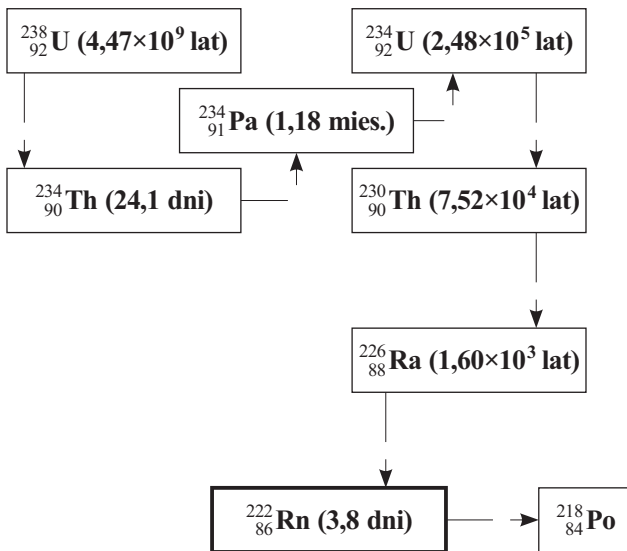
Powstały ^3_1H ulega przemianie promieniotwórczej β^- ($T_{1/2} = 12,43$ lat), przechodząc w trwały izotop helu:



Znaczne ilości trytu zostały wprowadzone do atmosfery w wyniku wybuchów nuklearnych w latach 1953–1963. Bomba o mocy 1 megatony wytwarzała ok. 1 kg trytu. Szacuje się, że tylko w latach 1961–1963 dostało się do atmosfery ok. 400 kg sztucznego trytu.

Z uwagi na znaczną różnicę mas ^1H i D, obserwuje się większe zróżnicowanie składu izotopowego wodoru w jego największym rezerwuarze — w wodzie. Para wodna wzbogacona jest w izotop ^1H , a woda odpowiednio w deuter. Wody morskie zawierają więcej deuteru niż wody słodkie. Partie powierzchniowe wód w zbiorniku są bardziej wzbogacone w cięższy izotop wodoru niż partie głębsze. Z uwagi na intensywne parowanie, wody powierzchniowe mórz tropikalnych zawierają więcej deuteru niż wody mórz umiarkowanych stref klimatycznych. Silnie zubożałe w deuter są wody źródeł gorących i gazy wulkaniczne (CH_4 i H_2).

Siarka składa się z czterech izotopów stabilnych: ^{32}S (95,02%), ^{33}S (0,76%), ^{34}S (4,21%) i ^{36}S (0,01%). Redukcja siarczanów przez bakterie anaerobowe jest dominującym procesem frakcjonowania izotopowego w środowisku przyrodniczym. Siarczki powstałe w wyniku tej reakcji są wzbogacone w lżejszy izotop siarki ^{32}S , natomiast rezydualny siarczan odpowiednio w cięższy ^{34}S . W wyniku intensywnej aktywności biologicznej i procesów „redoks”, obserwuje się szeroki zakres stosunków izotopowych siarki w materiałach organicznych i nieorganicznych. Wartości $\delta^{34}\text{S}$ wahają się od -30% (węgle kamienne) do 87% (siarczany). W przypadku różnych gatunków ropy naftowej, wartość ta kształtuje się w granicach od -8 do 32% (Hoefs, 1980). Dla współczesnej wody oceanicznej $\delta^{34}\text{S}$ wynosi 20% , mimo że w przeszłości geologicznej podlegała ona wahaniom od 10% (perm) do 35% (kambr) (Claypool i in., 1980). Zjawisko to było przypuszczalnie związane z nałożeniem się dwóch przeciwstawnych trendów — biochemicznej aktywności bakterii anaerobowych, wprowadzających do środowiska cięższy izotop siarki oraz działalności oceanicznych źródeł hydrotermalnych doprowadzających do hydrosfery lżejszy izotop siarki. Wzrost aktywności tych ostatnich prowadzi do obniżenia wartości $\delta^{34}\text{S}$. Dla porównania siarczki oceanicznych systemów



Ryc. 1. Górna część szeregu promieniotwórczego ^{238}U wraz z okresami połowicznego rozpadu nuklidów (Owen & Otton, 1995)

hydrotermalnych ujawniają dodatnie $\delta^{34}\text{S}$ (od 1 do 7‰) i tylko sporadycznie ujemne (do $-42,5\%$) (Migaszewski, 1989).

Z pozostałych izotopów stabilnych, stosowanych niekiedy w badaniach środowiska przyrodniczego, na uwagę zasługują **olów** i **azot**. Ołów posiada cztery trwałe izotopy ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb i ^{208}Pb . Trzy ostatnie są końcowymi produktami naturalnych przemian promieniotwórczych. W środowiskach geochemicznych skład izotopowy ołowiu może odbiegać od „normalnego”, co wiąże się ze zróżnicowaniem wiekowym lub pojawieniem się zanieczyszczeń zewnętrznych — dopływem ołowiu o odmiennych stosunkach izotopowych. Tendencja wzrostu zawartości izotopów ołowiu pochodzenia radiogenicznego w coraz to młodszych galenach jest podstawą ich datowania. Z kolei, azot składa się z dwóch izotopów: ^{14}N (99,63%) i ^{15}N (0,37%). O ile stosunki izotopowe azotu w atmosferze są stałe, o tyle wykazują one pewne zróżnicowanie w różnych powierzchniowych środowiskach geochemicznych, np. azot wchodzący w skład węglowodorów gazowych zawiera więcej izotopu ^{14}N niż w związkach azotoorganicznych występujących w towarzyszących złożach ropy naftowej. Stosowanie izotopów azotu w monitorowaniu stanu środowiska przyrodniczego jest jednak obecnie bardzo ograniczone, a uzyskiwane wyniki nie są jednoznaczne (*vide* Jackson). Badania te stają się jednak niezbędne w świetle stopniowej redukcji emisji SO_2 i wzrostu udziału NO_x w skażeniu atmosfery.

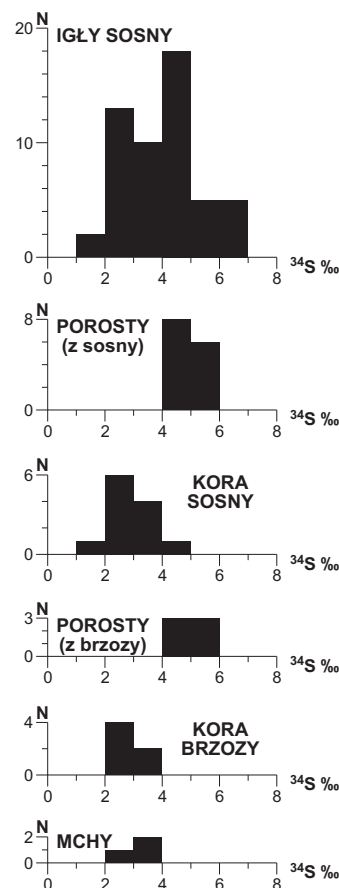
Przykłady zastosowań

Największe zastosowanie w rozwiązywaniu wielu problemów środowiskowych znalazły nie tylko opisane stabilne izotopy siarki, ołowiu, węgla, tlenu i wodoru (deuteru), lecz również radioizotopy ^{14}C i ^3H .

Oznaczenia składu izotopowego siarki (a w niektórych przypadkach także ołowiu) w biowskaźnikach roślinnych są często jedyną metodą pozwalającą określić wpływ określonego źródła skażeń na ekosystemy naturalne. Do klasycznych należą badania izotopowe wykonane w rejonie Peace River w prowincji Alberta w Kanadzie (Krouse,

1977, 1978). Plechy porostów z rodzaju *Usnea* były wzbogacone w cięższy izotop siarki (^{34}S = ok. 20‰), podobnie jak związki siarki (głównie SO_2) emitowane z zakładu oczyszczania gazu ziemnego w Teepee Creek. Dla porównania, średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ igieł sosny wynosiła ok. 10‰, co wiązało się z absorpcją siarki bezpośrednio z gleby. W NW Kolorado (USA), udowodniono negatywny wpływ dwóch elektrowni węglowych, położonych w Craig i Hayden (Yampa Valley), na obszar Mt. Zirkel Wilderness, Routt Nat'l Forest. Średnia wartość $\delta^{34}\text{S}$ plech porostów z rodzaju *Usnea*, rosnących w odległości do 60 km od elektrowni wynosiła $7,2 \pm 0,7\%$, natomiast powyżej 100 km odpowiednio $6,0 \pm 0,6\%$. Pierwsza z wymienionych była zbliżona do wartości ($9,2 \pm 1,9\%$) węgla wydobywanego z kopalni, położonej w sąsiedztwie wymienionych elektrowni. W obu przypadkach porosty okazały się najlepszymi biomarkerami, zachowującymi charakterystyczny dla źródła emisji skład izotopowy siarki (tzw. *isotopic fingerprint*). Trzeba jednak podkreślić, że metoda ta zdaje najlepiej egzamin w przypadku obecności 1–2 emiterów na tle niskiego skażenia środowiska.

Izotopy siarki znalazły też zastosowanie w badaniach geochemicznych i biogeochemicznych na obszarach chronionych. Pozwalają one określić nie tylko poziom odniesienia, lecz również ustalić pochodzenie siarki (naturalne i/lub antropogeniczne) w różnych elementach środowiska przyrodniczego. Jako przykład mogą służyć oznaczenia izotopów siarki w Górach Świętokrzyskich (Migaszewski & Paślawski, 1996; Migaszewski, 1998), a w szczególności w Świętokrzyskim Parku Narodowym (ryc. 2). Wszyst-



Ryc. 2. Skład izotopowy siarki w biowskaźnikach roślinnych z obszaru Świętokrzyskiego Parku Narodowego (1994–1996)

kie badane biowskaźniki roślinne ujawniały zbliżony rozkład $\delta^{34}\text{S}$, o wartościach rejestrowanych dla wód ze źródeł (3,2–5,5‰) i opadowych (ok. 4,0–4,5‰). Niewielkie różnice zaznaczały się między plechami porostu *Hypogymnia physodes* (4–6‰) a korą sosny *Pinus sylvestris* i brzozy *Betula pendula* oraz tkankami mchów *Hypnum cupressiforme*, *Hylocomium splendens* i *Pleurozium (Entodon) schreberi* (2–4‰). Igły sosny wykazywały większy rozrzut $\delta^{34}\text{S}$ — od 1 do 7‰, co mogło mieć częściowo związek ze składem izotopowym gleb i podłoża skalnego lub też z frakcjonowaniem izotopowym zachodzącym w sośnie.

Wpływ skażeń atmosferycznych można też określić na podstawie oznaczeń izotopów siarki i tlenu w siarczanach rozpuszczonych w wodzie opadowej. Przykładem są badania wykonane przez Jędryską (2000) w latach 1993–1995 dla Wrocławia. W drugim okresie badań (od czerwca, 1994 r.) zarejestrowano znaczny wzrost średniej $\delta^{34}\text{S}$ od 1,76 do 4,26‰ oraz niewielki spadek $\delta^{18}\text{O}$ od 14,41 do 14,24‰, co przypuszczalnie wiązało się ze spadkiem emisji SO_2 z rejonu Turaszowa i Głogowa–Lubin. Najbardziej dodatnie wartości $\delta^{18}\text{O}$ (18,44‰) zaobserwowano wczesną wiosną — 8.03.1995 r., natomiast najniższe (11,22‰) w miesiącach letnich i jesiennych — 25.10.1994 r. Na obszarach nie skażonych wymienione maksyma pojawiają się w lecie (m.in. Trembaczowski, 1994). Nie stwierdzono więc korelacji między wahaniami rocznymi wartości $\delta^{18}\text{O}$ (H_2O) i $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-}).

Izotopy węgla pozwalają wyznaczyć ścieżki obiegu dwutlenku węgla i metanu w środowisku. Przykładem są badania metanogenezy na obszarach podmokłych (Jędrysek i in., 1993; Jędrysek, 1994; Wada, 1994). Oznaczenia składu izotopowego pozwoliły stwierdzić, że bakteryjna fermentacja kwasu octowego ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) i proces redukcji dwutlenku węgla ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) są głównymi źródłami biometanu. Dla osadów morskich wartości $\delta^{13}\text{C}$ metanu wytworzonego w wyniku fermentacji wyniosły ok. –43‰, natomiast redukcji — ok. –65‰ (Blair & Carter, 1992). Dla metanu z pól ryżowych uzyskano wartości odpowiednio –36‰ oraz od –77 do –60‰ (Sugimoto & Wada, 1993). Dla porównania, metan termogeniczny (powstały ze spalania biomasy) ujawnia $\delta^{13}\text{C}$ ok. –30‰. Zarejestrowano dzienne wahania $\delta^{13}\text{CH}_4$ dochodzące do 10‰ — od –58,32 (wieczorem) do –48,42‰ (rano), przy czym maksymalnym koncentracjom metanu towarzyszyło największe wzbogacenie w cięższy izotop węgla (Jędrysek, 1994).

Izotopy stabilne tlenu, deuteru i węgla stosuje się też w hydrogeologii do interpretacji procesów fizykochemicznych na podstawie uzyskanej delty, np. wpływu składowisk odpadów na zanieczyszczenia poziomów wodonośnych (Śilar, 1994). Z kolei, radioizotopy ^{14}C i ^3H wykorzystuje się do „datowania” określonego wydarzenia, np. infiltracji wód podziemnych (Dowgiałło & Nowicki, 1999). Oznaczenia delty izotopów stabilnych w ciekach powierzchniowych pozwalają wyznaczyć ich związek z wodami podziemnymi. W przypadku „datowania” plejstoceńskich wód podziemnych w Polsce należy też wykonywać oznaczenia stabilnych izotopów węgla i wodoru, ponieważ wartości $\delta^{18}\text{O}$ i δD pozwalają na odróżnienie opadów atmosferycznych u schyłku zimnego plejstocenu i ciepłego holocenu (Nowicki, 1999).

Radionuklidy ^{14}C i ^3H wykorzystuje się powszechnie jako radiomarkery do śledzenia przemieszczania się toksycznych związków organicznych w ekosystemach wod-

nych. Badania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, znaczonej izotopem ^{14}C , w rybach i mięczakach wykazały istnienie trzech źródeł bioakumulacji — osadu, wody i diety. Najszybciej pobierane przez organizmy są węglowodory występujące w wodzie na co wskazują, między innymi, oznaczenia zawartości ^{14}C –benzo(a)pirenu w larwach małży. Wymieniony związek był szybciej przyswajany z wody niż ze skażonych alg (Dobroski & Epifanio, 1980 — cyt. z McElroya i in., 1989). Pojedyncze okazy ryb i ślimaków, umieszczone w modelowym środowisku zawierającym ^{14}C –benzo(a)piren, wykazywały zróżnicowaną zawartość wymienionego radiomarkera (przy jego braku w rybach), natomiast umieszczone wspólnie wraz z innymi organizmami ujawniały silne skażenie. Benzo(a)piren znaczonej izotopem ^3H wykorzystuje się często do prześledzenia dystrybucji tego związku i jego metabolitów w tkankach różnych organizmów wodnych, np. gatunków ryb *Parophrys vetulus* i *Esox lucius* (Varanasi i in., 1989). Ostatni z wymienionych ujawniał największą radioaktywność w żółci.

W ostatnich latach obserwuje się wzrastające zastosowanie izotopów stabilnych oraz radiowęgla i trytu w różnych dziedzinach nauk o środowisku przyrodniczym. Badania izotopowe stanowią, obok specjacji fizykochemicznej pierwiastków w różnych elementach abiotycznych i biotycznych, nowe wyzwania w geochemii środowiska. Pozwalają one na wyznaczenie ścieżek przemieszczania się substancji toksycznych od źródeł skażeń do poszczególnej części organów zwierząt i ludzi. Oznaczenia izotopowe będą, obok analiz specjacyjnych i technik teledetekcji, wyznaczać kierunek rozwoju geochemii środowiska w nadchodzącej dekadzie XXI w.

Literatura

- BLAIR N. E. & CARTER JR W. D. 1992 — The carbon isotope biogeochemistry of acetate from a methanogenic marine sediment. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 56: 1247–1258.
- CLAYPOOL G. E., HOLSER W. T., KAPLAN I. R., SAKAI H. & ZAK I. 1980 — The age curve of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 28: 199–260.
- DOWGIAŁŁO J. & NOWICKI Z. 1999 — Ocena „wieku” wód podziemnych na podstawie wybranych metod izotopowych. *Biul. Państw. Inst. Geol. Hydrogeologia.*, 388: 61–77.
- HOEFS J. 1980 — *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag. New York.
- JACKSON L. L., GEISER L., BLETT T., GRIES C. & HADDOW D. 1996 — Biogeochemistry of Lichens and Mosses in and near Mt. Zirkel Wilderness, Routt National Forest, Colorado: Influences of Coal-Fired Power Plant Emission. USGS Open-File Report 96–295: 1–95.
- JĘDRYSEK M. O. 1994 — Carbon isotope evidence for diurnal variations in methanogenesis in freshwater lake sediments. *Isotope Workshop*. 25–27 May, 1994. Książ Castle, Poland. Intern. Isotope Soc. University of Wrocław: 66–68.
- JĘDRYSEK M. O. 2000 — Oxygen and sulphur isotope dynamics in the SO_4^{2-} of an urban precipitation. *Water, Air, and Soil Pollut.*, 117: 15–25.
- JĘDRYSEK M. O., HAŁAS S., SOKOŁOWSKI K., WADA E., FILUS M. S. & TAKAI Y. 1993 — Temporal and Spatial Variations of Methanogenesis in some Freshwater Lake Sediments. I. F. UMCS Report: 133–134.
- KROUSE H. R. 1977 — Sulphur isotope abundance elucidates uptake of atmospheric sulphur emissions by vegetation. *Nature*, 265: 45–46.
- KROUSE H. R. 1978 — Sulphur isotope abundance in the environments surrounding the Teepee Creek gas processing plant, Peace River region, Canada. Final Report (Alberta Environ. Res. Proposal RS78–13): 1–58.
- McELROY A. E., FARRINGTON J. W. & TEAL J. M. 1989 — Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. [W:] U. Varanasi (ed.). *Metabolism of Polycyclic Aro-*

- matic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida: 2–39.
- MIGASZEWSKI Z. M. 1989 — Zastosowanie stabilnych izotopów węgla, tlenu, siarki i strontu w sedimentologii osadów węglanowych. *Prz. Geol.*, 37: 494–500.
- MIGASZEWSKI Z. M. 1998 — Geochemistry of soils and vegetation of the Holy Cross Mts. between 1994 and 1996. *Geol. Quart.*, 42: 99–110.
- MIGASZEWSKI Z. M., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T., 1995 — Paleotemperatury minerałów węglanowych i barytów na przykładzie Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 43: 1011–1016.
- MIGASZEWSKI Z. M. & PASŁAWSKI P. 1996 — Trace element and sulfur stable isotope ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mountains. *Kwart. Geol.*, 40: 575–594.
- NOWICKI Z. 1999 — Skład izotopów trwałych wód infiltrujących w późnym plejstocenie i holocenie na obszarze Polski centralnej. [W:] S. Krajewski & A. Sadurski. *Współczesne problemy hydrogeologii*, IX: 259–266.
- OWEN D. E. & OTTON J. K. 1995 — Mountain wetlands: efficient uranium filters — potential impacts. *Ecological Engineering*, 5: 77–93.
- POLAŃSKI A. & SMULIKOWSKI K. 1969 — *Geochemia*. Wyd. Geol. Warszawa.
- SUGIMOTO A. & WADA E. 1993 — Carbon isotope composition of bacterial methane in a soil incubation experiment: Contributions of acetate and CO₂/H₂. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 40.
- SZARAN J. 1994 — The δ¹³C and CO₂ concentration in the air in 1990–1992. *Isotope Workshop*. 25–27 May, 1994. Książ Castle, Poland. Intern. Isotope Soc. University of Wrocław: 144–145.
- ŚILAR J. 1994 — Isotope analysis in investigating a ground-water flow system and environmental damage around an ash dump. *Isotope Workshop*. 25–27 May, 1994. Książ Castle, Poland. Intern. Isotope Soc. University of Wrocław: 134–139.
- TREMBACZOWSKI A. 1994 — The Relationship between Sulphur and Oxygen Isotopes in Sulphates. *Isotope Workshop*. 25–27 May, 1994. Książ Castle, Poland. Intern. Isotope Soc. University of Wrocław: 162–165.
- VARANASI U., STEIN J. E. & NISHIMOTO M. 1989 — Biotransformation and disposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in fish. [W:] U. Varanasi (ed.). *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida: 93–149.
- WADA E. 1994 — Methane emission from wetland ecosystems — isotope evidence. *Isotope Workshop*. 25–27 May, 1994. Książ Castle, Poland. Intern. Isotope Soc. University of Wrocław: 175–178.
- ZALEWSKI M., KARPİŃSKA M., MNICH Z. & KAPAŁA J. 1996 — Emanacje radonu do budynków mieszkalnych województwa białostockiego. *Prz. Geol.*, 44: 570–573.