

IZOTOPOWE WSKAŹNIKI PRZEPLYWU WÓD PODZIEMNYCH

UKD 551.491.55:551.491.84:546.02

Zwykle hydrogeologiczne metody badań ruchu wód podziemnych nie zawsze zdają egzamin, prowadząc czasem ze względu na złożoność procesów hydrogeologicznych do wyciągania fałszywych wniosków z przeprowadzonych badań. Wiele parametrów hydrogeologicznych w ogóle nie może być oznaczonych klasycznymi dotychczas stosowanymi metodami. Jednym z najpoważniejszych problemów stojących przed hydrogeologią jest kompleks zagadnień związanych z trasowaniem przepływu wód podziemnych. Wchodzą tu zarówno zagadnienia określania kierunku i prędkości przepływu, jak i dróg dalekiego krążenia wód, dróg dopływu, kontaktów między zbiornikami wodnymi, stref zasilania wód podziemnych przez wody powierzchniowe i wiele innych.

Obecnie najczęściej stosowane są trzy metody wskaźnikowe różniące się charakterem użytego do badań wskaźnika i metodą jego detekcji w miejscu pobrania próbek. Metodyka badań, niezależnie od rodzaju użytego wskaźnika jest taka sama. Ogólnie polega ona na wprowadzeniu porcji wskaźnika do otworu badawczego i sprawdzaniu ciągłym lub okresowym, czy pojawił się wskaźnik w miejscu pobrania próbek. W przypadku istnienia kontaktu wodnego między strefą wprowadzenia wskaźnika a strefą pobrania próbek, wskaźnik pojawia się w wodzie pobranej do prób. Jeśli wskaźnik w kilku kolejnych, odpowiednio zaplanowanych i przeprowadzonych doświadczeniach, pojawi się w otworze obserwacyjnym, wówczas można przyjąć, iż między tymi strefami istnieje kontakt wodny. Pewności takiej nie daje nie pojawienie się wskaźnika. Jeśli wskaźnik nie pojawi się w otworze obserwacyjnym można tylko z dużym prawdopodobieństwem przypuszczać, że kontakt wodny między badanymi strefami nie istnieje. Wynika to z kilku przyczyn, które należy brać pod uwagę przy prowadzeniu badań wskaźnikowych, aby na ich podstawie nie wyciągać fałszywych wniosków. Przyczyny niewykrycia wskaźnika w otworze obserwacyjnym mogą być następujące:

- w czasie przepływu wskaźnik może ulec sorbcji w środowisku skalnym, przez które przepływał wraz z wodą;
- wskaźnik może ulec takiemu rozcieńczeniu, że w miejscu pobrania próbek wody jego stężenie będzie niemierzalne;
- aparatura detekcyjna posiada zbyt małą czułość, aby wykryć pojawiający się wskaźnik;
- w przypadku stosowania wskaźników promieniotwórczych mogą one ulec rozpadowi, jeśli czas przepływu jest znacznie dłuższy niż okres połowicznego rozpadu użytego wskaźnika promieniotwórczego;
- maksimum wypływu wskaźnika w miejscu badań może być inne niż przypuszczane i przeoczy się czas największego wypływu wskaźnika. Zjawisko to jest często przyczyną niepowodzeń prowadzonych prac, bowiem charakter krzywej wypływu wskaźnika różni się znacznie od krzywej teoretycznej i ma bardzo różny przebieg. Krzywa wypływu wskaźnika może mieć nie jeden, ale kilka punktów maksymalnego stężenia.

Jak już wspomniano wskaźniki stosowane do badań przepływu wód podziemnych można podzielić na trzy grupy. Pierwsza grupa, to wskaźniki chemiczne (roztwory elektrolitów lub barwników). W przypadku użycia jako wskaźnika elektrolitu do jego wykrycia stosuje się metody oparte na pomiarze zmian przewodnictwa elektrolitycznego wody, natomiast używając wskaźników barwnych można je wykryć przez bezpośrednią obserwację wizualną lub przy dużych rozcieńczeniach metodami kolorymetrycznymi. Wskaźniki biologiczne (spory i bakterie) wykrywa się metodami biologicznymi. Ostatnio czynione są próby połączenia metody chemicznej z biologiczną lub izotopową, tzn. stosowania zabarwionych lub znaczonych izotopami bakterii. Wskaźniki w postaci izotopów stabilnych stosowane do badań przepływu wykrywa się w wodzie metodami analizy aktywacyjnej lub radiochemicznej. Wśród wskaźników promieniotwórczych stosowanych do badań przepływu wód podziemnych można wydzielić kilka grup. Szczególnie miejsce zajmuje tu tryt.

W wielu przypadkach stosowanie wskaźników promieniotwórczych do badań wód podziemnych ograniczone jest przez trudności w przewidywaniu drogi rozchodzenia się izotopu oraz w określeniu aktywności warunkującej udanie się eksperymentu. Eksperymenty polowe przeprowadzane na dużą skalę muszą być w związku z tym poprzedzane dokładną analizą.

Obecnie w pracach hydrogeologicznych do badań przepływu wód stosuje się kilka różnych metod izotopowych. Przy wyborze jednego z możliwych do użycia izotopów należy brać pod uwagę zarówno własności chemiczne, jak i fizyczne izotopu promieniotwórczego oraz również własności środowiska, w którym prowadzone będą badania. Można wymienić kilka podstawowych własności izotopów promieniotwórczych, decydujących o wyborze odpowiedniego wskaźnika: okres połowicznego rozpadu, rodzaj i energia promieniowania, postać chemiczna, radiotoksyczność i dopuszczalne stężenie w wodzie, oraz cena i dostępność wybranego izotopu. Własności środowiska, w którym prowadzone będą badania mają również wpływ na dobór wskaźnika, należy więc uwzględnić budowę geologiczną terenu badań, własności sorbcyjne i jonowymienne skał oraz możliwe w danych warunkach rozcieńczenie wskaźnika.

W doświadczeniach hydrogeologicznych mamy do dyspozycji izotopy promieniotwórcze o okresie połowicznego rozpadu od kilku godzin do kilkunastu lat. W zasadzie należy dobrać izotopu o jak najkrótszym okresie połowicznego rozpadu, aby nie powodować nadmiernego i zbytecznego skażenia terenu badań. Należy przy tym pamiętać, że okres połowicznego rozpadu izotopu powinien być dostatecznie długi dla danego rodzaju badań, tak aby izotop nie uległ rozpadowi przed osiągnięciem punktu pomiaru. Do badań przepływu wody na niewielkich odległościach lub przy dużych prędkościach przepływu wody można użyć izotopu o krótkim okresie połowicznego rozpadu, natomiast przy badaniach na większych odległościach należy stosować izotopy o odpowiednio dłuższym

okresie połowicznego rozpadu. Izotop promieniotwórczy użyty do badań przepływu wód musi mieć okres połowicznego rozpadu kilkakrotnie dłuższy od przypuszczalnego czasu trwania badań tak, aby w chwili osiągnięcia strefy pomiaru jego stężenie w wodzie nie narastało trudności pomiarowych.

Wykorzystanie wskaźnika izotopowego do określania szeregu parametrów przepływu wód podziemnych, a w szczególności do badań kierunku i prędkości przepływu, dróg dalekiego krążenia infiltracji, dopływów do kopalń itp. wymaga wprowadzenia do wody odpowiedniej jego ilości oraz orientacyjnego określenia drogi jego rozchodzenia się.

Podstawowym warunkiem powodzenia eksperymentów prowadzonych z użyciem wskaźników promieniotwórczych jest, aby linie prądu wewnątrz warstwy wodonośnej przechodziły z otworu, gdzie wprowadzono wskaźnik do otworu pomiarowego. Przy badaniach na krótkich odległościach zjawisko to w rzeczywistości ma miejsce. Jeżeli przepływ ma być śledzony na odległościach powyżej 100 m nie można dokładnie przewidzieć drogi wskaźnika i odpowiednio rozmieścić otworów pomiarowych. Przepuszczalne otwory soczewkowate wewnątrz formacji geologicznych wpływają na kierunek przepływu, tak że wyliczenia, oparte na średniej przepuszczalności i wartości ciśnień w poszczególnych punktach wystarczają jedynie do przybliżonego określenia drogi.

Jeśli otwór, z którego pobiera się próbkę ma dorzeć do warstwy wodonośnej przez stosunkowo nieprzepuszczalne warstwy przylegające do przepuszczalnych otworów soczewkowatych, to wskaźnik może zupełnie ominąć otwór badawczy, zaś do samego otworu i warstw nieprzepuszczalnych dotrą jedynie minimalne, nie wykrywalne ilości wskaźnika. Jeżeli woda wskutek istniejących naturalnych połączeń wpływa z warstwy wodonośnej w postaci kilku źródeł lub jednego strumienia, to możliwe jest wykrycie wskaźnika w skupiskach wody powierzchniowej, z których można łatwo pobierać próbki nawet wówczas, gdy droga podziemnego przepływu nie może być jednoznacznie określona.

Innym czynnikiem ograniczającym wykrywalność wskaźnika jest jego rozpraszanie na zewnątrz z wody, do której został wprowadzony. Rozpraszanie to zachodzi zarówno w kierunku podłużnym, jak i poprzecznym do kierunku strumienia. Według Danela (1) wskaźnik wprowadzony do strumienia w danym punkcie ma tendencję do rozpraszania się wzdłuż strumienia w kształcie stożka, którego kąt zmienia się w zależności od uziarnienia gruntu. Nie udało się dotychczas opracować całkowicie zadowolającej teorii rozpraszania wskaźnika w wodach podziemnych. mimo że wykonano na ten temat poważną ilość prac.

W badaniach wskaźnikowych należy starać się oceniać straty wskaźnika, jakie nastąpić mogą na całej drodze jego przepływu. W przypadku wskaźników promieniotwórczych straty uwarunkowane są kilkoma czynnikami: rozpadem promieniotwórczym izotopu, jego sorbcją oraz rozcieńczeniem w wodzie. O ile dokładne obliczenie strat, jakie nastąpią wskutek rozpadu promieniotwórczego na dowolnie długiej drodze przepływu jest łatwe, o tyle dwa pozostałe czynniki mogą być w większości przypadków ocenione tylko orientacyjnie. Przed badaniami przepływu wód na dłuższych drogach lub na terenach, gdzie budowa geologiczna jest stosunkowo mało znana a zachodzą obawy, że sorbcja wskaźników może być znaczna, należy wykonać wstępnie doświadczenia modelowe w celu zbadania sorbcji wskaźnika w danym środowisku skalnym. Przy przepływie wód przez warstwy sorbcja może ulegać znacznym wahaniom, bowiem na różnych rodzajach skał wskaźnik będzie różnie sorbowany.

Wskaźniki izotopowe stosowane do trasowania wód podziemnych można podzielić na kilka grup:

- wskaźniki promieniotwórcze stosowane w postaci jonowej,
- wskaźniki promieniotwórcze stosowane w postaci związków kompleksowych,
- woda trytowa,

- wskaźniki wprowadzone do wody w postaci izotopów trwałych (nie promieniotwórczych) i wykrywane w wodzie metodą neutronowej analizy aktywacyjnej,
- wskaźniki wprowadzone do wody w postaci izotopów trwałych i wykrywane metodami radiochemicznymi,
- wskaźniki w postaci izotopów trwałych.

Metody te mogą być kombinowane ze sobą, np. mogą być używane izotopy trwałe w postaci związków kompleksowych i następnie aktywowane w celu otrzymania izotopów promieniotwórczych, mogą być używane także znakowane izotopem bakterie itp.

Spśród wymienionych grup wskaźników izotopowych używanych w badaniach hydrogeologicznych najbardziej perspektywiczne wydaje się stosowanie wskaźników promieniotwórczych w postaci związków kompleksowych i izotopów trwałych wykrywanych metodami analizy aktywacyjnej.

WSKAŹNIKI JONOWE

Wskaźniki w postaci jonowej mogą być używane do śledzenia przepływu wód podziemnych tylko na krótkich odcinkach, ponieważ intensywnie ulegają sorbcji w środowiskach gruntowych, przez które następuje przepływ. W tabeli I podano niektóre wskaźniki promieniotwórcze stosowane do badań w postaci jonowej. Jak z tabeli wynika mamy do dyspozycji szereg wskaźników o różnych okresach połowicznego rozpadu możliwych do stosowania w postaci różnych związków chemicznych. Fox (5) wykonał jeden z pierwszych pomiarów połowych przy użyciu wskaźnika promieniotwórczego stosując Rb^{86} w postaci chlorku do wyznaczenia drogi przepływu wód podziemnych na terenie budowy zbiornika wodnego w Egipcie. Podał on, że Rb^{86} wykrywany był w odległości ok. 11 km od miejsca wprowadzenia wskaźnika. Jest to jednak przypadek odosobniony. Gueron (7) badał zachowanie się szeregu wskaźników w postaci jonowej podczas przechodzenia przez warstwę gruntu. Fluoresceina przechodziła szybko przez daną warstwę, jednak odzyskiwana była tylko w 80%. Jodek metylu zawierający J^{131} przechodził również szybko i odzyskiwany był w 90%. Chlorek sodu, glicerofosforan sodu, eozynian cezu i bromek metylu zawierające Br^{82} zachowywały się w sposób mniej zadowolający. Skibitzke (18) stosował P^{32} do otrzymania diagramów przepływu przez jednorodny blok sztucznego piaskowca. Wielu badaczy radzieckich prowadziło również badania wskaźników w postaci jonowej. Korczew (11) stosował J^{131} do wyznaczenia chłonności przepuszczalnych warstw geologicznych i mierzył parametry adsorbcyjne różnych typów skał dla izotopów żelaza, kobaltu, cezu i cyrkonu. Spośród tych izotopów najsłabiej sorbowane było żelazo, a najsilniej cez. Leipunskaia i Pruslin (13) badali przepływ wody znazonej Rb^{86} i halogenów organicznych znaczonej J^{131} przez środowiska porowate. Halevy i Nir (8) wykonali badania laboratoryjne i polowe w celu zbadania zachowania się szeregu potencjalnych wskaźników stosowanych do znakowania wody. Przepuszczali oni przez kolumny zawierające skruszony wapień roztwory KJ^{131} , KCl^{36} , $Zn^{65}Cl$.

Dane o sorbcji związków promieniotwórczych w postaci jonowej, takich jak: $Co(NO_3)_2$, Na_2HPO_4 , Na_2SO_4 , Co^{60} , P^{32} , S^{35} w odniesieniu do piasku o średnicy cząstek poniżej 0,5 mm uzyskano w radzieckim instytucie „Orgenergostroj”. Ustalono, że P^{32} w związku Na_2HPO_4 intensywnie ulega sorbcji, natomiast J^{131} w związkach NaJ i KJ słabo. Wyciągnięto stąd wniosek, że J^{131} można stosować do kontroli przepływu wód gruntowych. Dobrym wskaźnikiem do badań przepływu wód w torfie jest S^{35} .

Mimo że wskaźniki w postaci jonowej nie nadają się do śledzenia przepływu wód podziemnych na dużych odległościach, w pewnych przypadkach mogą być z powodzeniem stosowane. Można ich użyć do określenia kierunku i prędkości przepływu lub do

Tabela I

NIKTÓRE IZOTOPY PROMIENIOTWÓRCZE STOSOWANE DO TRASOWANIA WÓD W POSTACI JONOWEJ

Izo-top	Energia promieniowania gamma, MeV	Okres połowicznego rozpadu	Postać chemiczna wskaźnika
Br ⁸²	0,77	35,9 godz	KBr, NH ₄ Br, CH ₃ Br
J ¹³¹	0,36	8 dni	NaJ, KJ, CH ₃ J
Na ²⁴	4,75	15 godz.	NaCl
Rb ⁸⁶	1,1	18,6 dni	RbCl
Zn ⁶⁵	1,11	245 dni	ZnCl ₂
Fe ⁵⁹	1,29	45 dni	FeCl ₃

trasowania wód na krótkich drogach przepływu. Zaletą wskaźników w postaci jonowej jest to, że większość ich jest gamma promieniotwórcza, a więc stosunkowo prostą sprawą jest ich detekcja. Mogą one być wykrywane bezpośrednio w otworach przy użyciu odpowiedniej aparatury detekcyjnej.

WSKAŹNIKI W POSTACI ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH

Straty wskaźników na drodze przepływu wynikające z ich sorpcji spowodowały konieczność poszukiwania takiej postaci chemicznej wskaźników, w której ich sorpcja byłaby minimalna. Jedną z takich prób było zastosowanie środków powodujących tworzenie się chelatów do zmniejszenia stężenia tych jonów wskaźnika w roztworze, które mogą ulegać wymianie. Przez chelatację rozumiemy tworzenie się związku kompleksowego, w którym para elektronów atomu donora, takiego, jak: tlen, azot lub siarka jest wspólna z atomem zazwyczaj metalu, takim jak: wapń, żelazo lub miedź. Na ogół środkiem chelatującym jest atom donora, zaś jon metaliczny jest tym, który ulega chelatacji.

W warunkach idealnych chelat nie może utracić jonu metalicznego ani przez proces strącania, ani przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem, ani też przez wymianę jonową. Własność ta może być wykorzystana do wytworzenia takiej postaci chemicznej wskaźnika, w której będzie on w minimalnym stopniu sorbowany. Proces tworzenia takich związków kompleksowych może prowadzić do powstawania utworów naładowanych i nie naładowanych.

Środki chelatujące takie, jak: acetyloaceton, kupferon, ditizon, 8-chinolinol tworzą związki nie naładowane, w zasadzie kowalencyjne łatwo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast nie rozpuszczalne w wodzie. Środki chelatujące takie, jak dwupirydyna, o-fenantrolina oraz EDTA (kwas etylenodwuaminoczwerooctowy) tworzą chelaty naładowane, które są nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, a łatwo rozpuszczalne w wodzie. Do trzeciego typu chelatów, znanych jako związki kompleksowe wewnątrzjonowe lub niejonowe, należą związki nienaładowane, na ogół lotne nierozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalne w rozpuszczalnikach takich, jak: chloroform, benzen i czterochlorek węgla.

Wykonano szereg prób zastosowania zjawiska chelatacji do utrwalenia w roztworze izotopu promieniotwórczego stosowanego jako wskaźnik. Podstawowym warunkiem stawianym chelatowi jest, aby był on rozpuszczalny w wodzie. Ponadto powinna go cechować duża trwałość chemiczna, aby nie ulegał wymianie jonowej ani strącaniu. Izotopy promieniotwórcze muszą oczywiście spełnić warunki stawiane dobremu wskaźnikowi, tzn. mieć odpowiedni okres połowicznego rozpadu, odpowiednią energię promieniowania itp.

Chelaty metaliczne kwasów aminokarboksylowych stanowią niektóre z najbardziej trwałych, rozpuszczalnych w wodzie chelatów. W tabeli II podano

Tabela II

STAŁE RÓWNOWAGI CHEMICZNEJ (log K) ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH JONÓW METALI Z KWASAMI AMINOKARBOKSYLOWYMI

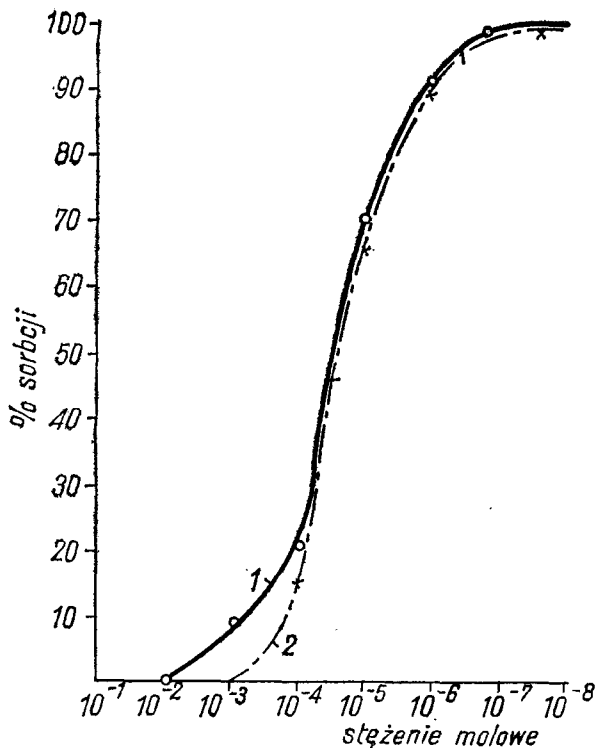
Kwas	Ba ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Hg ⁺⁺	Mn ⁺⁺
1-2-dwuamino-cykloheksanoczwerooctowy	7,99	—	18,92	19,23	24,30	16,78
dwuetyleno-trójamino-pięciooctowy	8,6	—	—	18,0	25,8	15,5
etyleno-dwuamino-czwerooctowy	7,76	14,33	16,31	16,46	21,8	13,58
hydroksyetyleno-aminodwuoctowy	3,4	6,8	8,3	7,1	5,5	5,6

stałe równowagi chemicznej chelatów tych kwasów dla szeregu często spotykanych dwuwartościowych kationów.

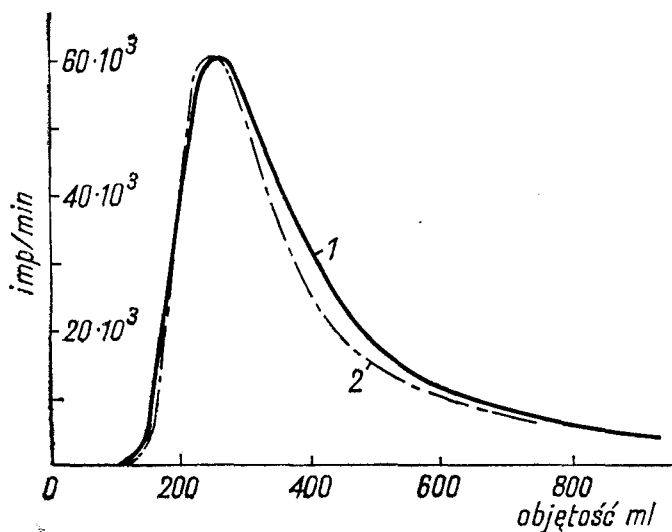
Heemstra (9) i współautorzy wykazali w badaniach laboratoryjnych prowadzonych z użyciem 6 chelatów kwasu EDTA, że najbardziej obiecujące wyniki daje antymon. Należy zatem przyjąć, że związek antymonu z kwasem EDTA jest trwalszy niż związek indu, który ma większą stałą równowagi. Innym ciekawym rezultatem była pozorna wyższość związku kobaltu z kwasem EDTA nad związkami chromu.

Niektóre ze związków chelatowych nie mogą być użyte jako wskaźniki, mimo że posiadają wysokie stałe równowagi chemicznej. Np. związek V⁺⁺⁺ z kwasem EDTA oraz z innymi kwasami tej grupy, wykazującymi najwyższe stałe równowagi chemicznej, nie może być użyty jako wskaźnik ani w postaci promieniotwórczej, ani w postaci izotopu stabilnego wykrywanego następnie metodą neutronowej analizy aktywacyjnej, brak jest bowiem promieniotwórczego izotopu wanału, który posiadałby odpowiedni okres połowicznego zaniku. Związek Fe⁺⁺⁺ EDTA ma z kolei drugą, co do wielkości stałą równowagi chemicznej, zaś odpowiednie izotopy promieniotwórcze żelaza są łatwo dostępne i mogą być stosowane jako wskaźniki. Podobnie mogłaby być stosowana aktywacja neutronowa stabilnych izotopów żelaza.

Oczywiście należy pamiętać, że nawet wówczas, gdy użyje się wskaźnika w postaci chelatu może on doznać strat w czasie przepływu. Atomy wskaźnika mogą ulegać wymianie z innymi atomami tego samego pierwiastka obecnego w stanie naturalnym w wodzie, zmniejszając tym samym skuteczność stosowania chelatu. Jednakże im większa jest trwałość chemiczna związku tym mniejszy będzie wpływ innych reakcji na wskaźniki i tym pewniej wskaźnik będzie trwale utrzymywał się w roztworze. Następni dwoma związkami chelatowymi mającymi duże perspektywy zastosowania są związki indu i chromu z EDTA. Można wnioskować, że związek Cr⁺⁺⁺ EDTA pomimo swojej trwałości chemicznej, wchodzi w jakąś reakcję, która rozбивa cząsteczkę chelatu, natomiast In⁺⁺⁺ EDTA okazał się zupełnie zadawalający Celowe może być zastosowanie związku Sc⁺⁺⁺ EDTA. Jeżeli zastosuje się go w postaci niepromieniotwórczej i podda aktywacji neutronowej, wówczas utworzy się Sc⁴⁶, który mógłby być oznaczony metodami radiochemicznymi. Potencjalną grupę wskaźników stanowią chelaty lantanowców z EDTA.



Ryc. 1. Zależność sorbcji od molowego stężenia chelatonu III (krzywa 1 dla Y^{91} , krzywa 2 dla La^{140}).



Ryc. 2. Zależność aktywności wskaźnika od objętości przepływającego roztworu.

Peter i Tresa (16) przebadali sorbcję niektórych wskaźników promieniotwórczych stosowanych w postaci chelatów. Początkowo badano możliwość zastosowania anionów Co^{60} , Sb^{124} i Cr^{51} z EDTA. Stwierdzono, że dobrymi kompleksonami (związkami powodującymi kompleksowanie jonów metalicznych) są: kwas nitrylotrójoctowy (chelaton I), kwas etylenodwuaminoczworoctowy (chelaton II) i sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczworoctowego (chelaton III). Anion kompleksowy był przygotowywany przez dodanie kationu promieniotwórczego do roztworu kompleksonu. Jako izotopu promieniotwórczego użyto Y^{90} . Z EDTA itr tworzy anion kompleksowy o składzie $[Y(EDTA)]^{-1}$, który ma wysoką stałą nietrwałość (18, 09). Zaletami takiego związku kompleksowego jest prostota przygotowania wskaźnika w warunkach

połowych, odpowiedni okres połowicznego rozpadu itru (64,2 godz.) i odpowiednia energia promieniowania (2,24 MeV), co umożliwia prostą detekcję wskaźnika. Wskaźnik ten w minimalnym stopniu ulega sorbcji. W następnej serii badań zastosowano lantan (La^{+++}). Zależność sorbcji od stężenia izotopu w związku kompleksowym dla obu izotopów promieniotwórczych podano na ryc. 1.

Zbadano również zależność aktywności wskaźnika przy przepływie przez kolumnę o średnicy 11 mm i długości 7 m napełnionej piaskiem o porowatości 42%, przy przepuszczaniu wskaźnika z różną ilością chelatonu III (ryc. 2). Doświadczenia te wykazały, że w celu zapobieżenia stratom sorbcyjnym wystarczy dodatek niewielkiej ilości chelatonu. Otrzymano prawie całkowite wypłukanie z kolumny itru pochłoniętego uprzednio w piasku wypełniającym kolumnę. Stosowano także czterosodową sól kwasu etylenodwuaminoczworoctowego do wytworzenia chelatów Co^{60} , Sb^{124} i Cr^{57} . Chelaty te były porównywane z kationowymi postaciami izotopów promieniotwórczych. Roztwory zawierające te wskaźniki były przepuszczane przez kolumny drobnoziarnistego, nieco zwietrzałego łupku wapiennego, którego zdolność wymiany jonowej wynosiła 30 miligramorównoważników na sto gramów. Chociaż w doświadczeniach tych izotopy promieniotwórcze w postaci kationów (chlorków) sorbowane były w ilościach powyżej 80%, to w postaci chelatów odzyskiwane były prawie w 100% w przypadku Co^{60} i Cr^{51} oraz około 70% w przypadku Sb^{124} .

Zastosowanie wskaźników w postaci związków kompleksowych wydaje się być jedną z najbardziej perspektywicznych dróg zmniejszenia strat sorbcyjnych. Możliwe jest użycie innych czynników kompleksujących poza grupą kwasów aminokarboksylowych. Zagadnienie to wymaga jednak jeszcze poważnych badań, niemniej już w chwili obecnej można stwierdzić, że jest to metoda, która może dać dobre rezultaty przy trasowaniu wód podziemnych.

WODA TRYTOWA

Tryt jest idealnym wskaźnikiem przy badaniach przepływu wód podziemnych. Jako izotop wodoru wchodzi on w skład cząsteczki wody (HTO), a więc woda zawierająca tryt nie różni się swoimi własnościami chemicznymi od zwykłej wody (H_2O). Praktycznie można przyjąć, że do badań używa się zwykłej wody. Woda trytowa nie ulega sorbcji. Do badań przepływu wód podziemnych może być wykorzystany tryt pochodzenia naturalnego oraz tryt sztucznie wprowadzony do wody. Tryt naturalny produkowany jest w górnych warstwach atmosfery przez strumień promieniowania kosmicznego. Atomy promieniotwórczego wodoru (trytu) łącząc się z cząsteczkami tlenu tworzą cząsteczki wody, która w postaci opadów atmosferycznych zasila wody powierzchniowe i zbiorniki wód podziemnych. Oprócz trytu produkowanego w wyniku oddziaływania promieniowania kosmicznego z jądrami azotu i tlenu poważne ilości tego izotopu były wyprodukowane w wyniku doświadczalnych eksplozji jądrowych. W ciągu ubiegłych kilku lat podstawowe ilości trytu znajdujące się w atmosferze i wodach powstały w wyniku eksplozji jądrowych.

Tryt jako idealny wskaźnik może służyć do trasowania wód podziemnych oraz do określania wieku wód podziemnych. Datowanie wód na podstawie zawartości w nich naturalnego trytu może być wykorzystane do oceny prędkości ruchu wody. Jeśli przyjmemy, że produkcja trytu w atmosferze jest stała, to w wodach kontaktujących się z wodami opadowymi zawartość trytu jest również stała. W wodach tych wytwarza się równowaga między szybkością zasilenia wody w tryt i jego rozpadem promieniotwórczym. W przypadku, gdy wody podziemne nie kontaktują się z wodami powierzchniowymi zawartość trytu w nich jest niewielka. Naturalny wskaźnik trytowy stosowany może być do badania dróg dalekiego krążenia wód podziemnych. Jest to jedyna praktycznie metoda, która pozwala na prowadzenia tego rodzaju

Tabela III

NIEKTÓRE CHARAKTERYSTYKI IZOTOPÓW STOSOWANYCH DO TRASOWANIA WÓD PRZY WYKORZYSTANIU NAPROMIENIOWANIA NEUTRONAMI

Pierwiastek	Aktywowany izotop	Produkt aktywacji	Przekrój czynny barny	Okres połowicznego rozpadu
Fe	Fe ⁵⁴	Fe ⁵⁵	2,5	2,96 lat
	Fe ⁵⁸	Fe ⁵⁹	0,98	46 dni
Mg	Mg ²⁶	Mg ²⁷	0,027	9,5 min.
Mn	Mn ⁵⁵	Mn ⁵⁶	13,3	2,58 godz.
Sc	Sc ⁴⁵	Sc ⁴⁶	12	85 dni
Cr	Cr ⁵⁰	Cr ⁵¹	13,6	27,8 dni
La	La ¹³⁹	La ¹⁴⁰	8,2	40 dni
Ce	Ce ¹⁴⁰	Ce ¹⁴¹	0,31	32 dni
	Co ¹⁴²	Ce ¹⁴³	0,95	32 godz.

badania. Stosowanie wskaźnika trytowego jest jednak ograniczone wysokimi kosztami pomiarów trytu i celowe jest stosowanie tej metody do rozwiązywania poważnych zagadnień hydrogeologicznych obejmujących duże obszary lub duże skupiska wód.

Tryt przepływa wraz z wodą bez dostrzegalnej sorpcji w warstwach wodonośnych. Badania wykonane przez Kaufmana i Orloba wykazały, że woda trytowa wymienia się z wodą wypełniającą środowisko porowate w bardzo małym stopniu. Wpływ ten sprządza się do opóźnienia ruchu wskaźnika przez środowisko o ok. 5%.

Współczesna technika pomiarowa pozwala mierzyć bardzo małe aktywności trytu, a więc dobór odpowiedniego stężenia trytu jako wskaźnika nie przedstawia specjalnych trudności. Małe ilości trytu występujące w wodzie wymagają wykonania przed pomiarem wzbogacania próbek na drodze elektrolizy lub destylacji frakcjonowanej. Do pomiaru trytu nie można użyć typowej aparatury radiometrycznej, konieczne jest posiadanie odpowiednich zestawów aparatury o wyjątkowo wysokiej czułości.

METODA NEUTRONOWEJ ANALIZY AKTYWACYJNEJ

Metoda neutronowej analizy aktywacyjnej oparta jest na zdolności niektórych pierwiastków do reakcji z neutronami, w których wyniku powstają izotopy promieniotwórcze tego pierwiastka. Analizowana próbka poddawana jest działaniu strumienia neutronów w reaktorze lub generatorze neutronów. Czas trwania aktywacji zależy od przekroju czynnego danego izotopu i czasu połowicznego rozpadu produktu aktywacji. Na ogół aktywowana próbka zawierać będzie izotopy promieniotwórcze powstałe w wyniku reakcji z neutronami nie tylko użytego wskaźnika, ale i innych pierwiastków zawartych w wodzie.

Niektóre pierwiastki mogą być mierzone w stężeniach do jednej części na bilion ponieważ przy użyciu strumienia neutronów $10^{12}n/cm^2$ sek można wykryć ilości od 10^{-16} do 10^{-11} grama tych pierwiastków. W większości przypadków procedura stosowana przy wykonywaniu eksperymentu metodą aktywacji neutronowej wskaźnika podobna jest do stosowanej przy trasowaniu konwencjonalnym. Pewną ilość pierwiastka użytego jako wskaźnik rozpuszcza się w dogodnej chemicznie postaci i roztwór taki wprowadza się do wody. W wybranych punktach obserwacyjnych pobiera się szereg próbek, przy czym część ich pobierana jest jeszcze przed wprowadzeniem wskaźnika w celu wyznaczenia tła. Ponieważ pojawienie się wskaźnika nie będzie „widoczne” zanim próbka nie będzie poddana aktywacji wskazane jest uzyskanie wcześniejszych informacji o charakterystyce hydrogeologicznej danego obszaru. Przed przybyciem wskaźnika do miejsca obserwacji należy pobrać szereg próbek wody, wykazujących ewentualne małe ilości wskaźnika, które wędrowały szybciej niż wynosi średnia prędkość przepływu. Zwykle do stwierdzenia czasu przybycia wskaźnika wystarcza niewielka ilość analiz, jednak przed spodziewaną chwilą dojścia wskaźnika należy zwiększyć częstość pobierania próbek.

Woda naturalna zawiera szereg pierwiastków, których stężenia sięgają od kilku procent aż do 10-7% lub nawet mniej. Jeżeli składniki te nie zostały oddzielone od wskaźnika przed naświetleniem próbki neutronami, a rozdzielenie takie jest rzadko kiedy możliwe, wówczas wiele z nich ulegnie aktywacji. Wydzielenie promieniowania pochodzącego od wprowadzonego do wody wskaźnika możliwe jest na drodze spektralnej selekcji promieniowania. W tabeli III podano niektóre charakterystyki izotopów stosowanych w metodzie neutronowej analizy aktywacyjnej.

Przy doborze odpowiedniego wskaźnika w metodzie aktywacyjnej należy brać pod uwagę szereg czynników, takich, jak:

— stężenia naturalnych składników wody i aktywności, które uzyskuje się w wyniku ich naświetlenia;

- aktywność otrzymaną w wyniku naświetlenia wskaźnika właściwego;
- własności chemiczne wskaźnika w środowisku wodnym;
- sposób naświetlania i analizy spektralnej;
- ograniczenia czasowe i finansowe.

Szerokie wykorzystanie izotopów trwałych wykrywanych metodą aktywacji neutronowej wydaje się całkiem realne. Szereg pierwiastków posiada wystarczająco duże przekroje czynne na neutrony, aby można było wykryć aktywność powstałą przy naświetleniu jednego lub więcej mikrogramów pierwiastka. Najbardziej perspektywiczne wydaje się zastosowanie takich pierwiastków, jak: Ss, Co, Ru, Sb, Ce, Hf, Ir, Au, Hg oraz lantanowców.

METODA RADIOCHEMICZNA

Radiochemiczna metoda identyfikacji wskaźnika pozwala, podobnie jak metoda neutronowej analizy aktywacyjnej na wprowadzenie do badanej wody izotopu w postaci trwałej, a następnie na uwalnianie przez te izotopy zawarte w próbkach wody, izotopów promieniotwórczych w kolumnie jonowymiennej. Metoda ta posiada wiele zalet m. in. to, że możliwe jest jej stosowanie do badań wód pitnych. Przy stosowaniu tej metody należy uwzględnić chemiczną toksyczność użytego wskaźnika. Z reguły dopuszczalne stężenia związków chemicznych użytych jako wskaźniki są dość duże, dzięki czemu można stosować duże początkowe stężenie wskaźnika. Radiochemiczne metody analityczne są bardzo czułe, a więc całą metodę charakteryzuje duża czułość.

Wskaźniki można stosować w postaci związków jonowych lub kompleksowych. Znacznie wygodniej jest stosować wskaźniki w postaci kompleksowej ze względu na możliwość uniknięcia strat sorbcyjnych.

Przygotowany wskaźnik wprowadza się do otworu i po pewnym czasie pobiera się próbki wody do analiz w miejscu prowadzenia obserwacji. Metoda analiz radiochemicznych oparta jest na zdolności jonów do wypierania stechiometrycznych ilości jonów promieniotwórczych w kolumnie jonowymiennej. W przypadku stosowania jako wskaźnika wanadu w postaci kompleksu z EDTA (wanadan sodu lub wanadan amonu z EDTA) próbki wody pobrane z otworu badawczego zakwasza się kwasem szczawiovym do pH 0,7—2,7 i przepuszcza przez kolumnę wypełnioną granulowanym srebrem zawierającym dodatek promieniotwórczego izotopu srebra (Ag¹¹⁰). Jony wanadowe utleniają srebro do jonów srebrowych, same redukując się do jonów wanadylowych. Stwierdzono, że

w tych warunkach ulega redukcji do jonów wanadyliowych tylko pół mola wanadanu. Wiąże się to prawdopodobnie z obecnością EDTA. Ponieważ układ Ag/Ag^+ posiada słabe własności redukujące, można spodziewać się, że niewiele jonów zawartych w badanych wodach może powodować zakłócenia.

Z kolumny jonowymiennej pobiera się próbki wody i mierzy aktywność zawartego w nich promieniotwórczego srebra. Czulość metody w przypadku użycia wanadu i srebra pozwala na wykrycie 0,1 części wanadu na milion części wody. Zwiększenie czulości (nawet do 10^{-3}) można osiągnąć przez zwiększenie czulości radiometrycznej aparatury pomiarowej.

WSKAŹNIKI TRWAŁE

Czynione były próby zastosowania wskaźników trwałych do trasowania wód podziemnych. Próbowano stosować wskaźniki takie, jak: deuter i ciężki izotop tlenu. Mimo że stosowanie wskaźników w postaci stabilnej znacznie uprościłoby badania pod względem ochrony radiologicznej, jednak czulość detekcji tych wskaźników jest znacznie mniejsza i nie mogą one konkurować z izotopami promieniotwórczymi. Próbowano także zastosować do trasowania wód podziemnych promieniotwórczy węgiel, bor oraz inne pierwiastki.

Izotopowe metody trasowania wód podziemnych, przy których używa się zarówno izotopów promieniotwórczych, jak i izotopów trwałych wykrywanych metodami neutronowej analizy aktywacyjnej oraz metodami radiochemicznymi znajdują coraz szersze zastosowanie w badaniach prowadzonych dla potrzeb hydrogeologii, geologii inżynierskiej i hydrotechniki. Niewątpliwie zalety, jakie mają te metody wysuwają je na czoło wskaźnikowych metod trasowania wód podziemnych.

LITERATURA

1. Danel P. — Proc. of Ankara Symposium on Arid Zone Hydrology. Ankara, 1953.
2. Feely H. W., Walton A., Barnett C. R., Bazan F. — The Potential Application of Radioisotopes Technique to Water Resource Investigations. Report NYO-9040.
3. Fleksier N. J. — Zastosowanie izotopów promieniotwórczych w badaniach wód gruntowych. Postępy Techniki Jądrowej, Dodatek 45/1962.

SUMMARY

The paper discusses several methods of investigating underground water flow by means of isotope indicators. Methods based on both radioactive and stable isotopes detected by activation analysis are classified. Principles of selection of indicators to investigate water flows, techniques applied to avoid losses caused by sorption, and those carried on by means of determined kinds of indicators, as well as ways of detecting various indicators used during investigations are discussed. Moreover, perspectives of practical use of the individual research methods are taken into consideration, too.

4. Florkowski T. — Możliwości oznaczania trytu w próbkach wody w zastosowaniu do badań hydrogeologicznych. Kwart. Geol. t. 8, nr 4, 1964.
5. Fox S. C. — Application of Radioisotopes to Water Investigations. Public. Works, 83, 57—58, 1952.
6. Fox S. C. — Radioactive Isotopes to Water Flow Investigations. Municipal Utilities, 90, 4, 30—32, 1952.
7. Gueron J. — Technical Applications of Radioisotopes. Nucleonics, 9, 2, 53—59, 1951.
8. Halevy E., Nir A. — Applications of Radioisotopes to Ground Water Investigations. Proc. 2nd U. N. International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 20, 162—165, 1958.
9. Heemstra R. J. — Some Results to Applied of Complex Compound to Water Flow Examination. Nucleonics, 1, 92, 1961.
10. Jurkiewicz L. — Zastosowanie izotopów promieniotwórczych w badaniach geologiczno-inżynierskich i hydrologicznych. Kwart. Geol. t. 8, nr 4, 1964.
11. Korczew A. A. — Raziwedka i Razrabotka Polieznich Iskopajemych. Izd. AN SSSR, Moskwa 1958.
12. Krotowicz J. — Kryteria doboru izotopów promieniotwórczych do badań hydrogeologicznych. Prz. Geol. 1964, nr 2.
13. Leipunskaja D. I., Pruslin I. A. — Tjeplotiechnika i Gidrodinamika. Izd. AN SSSR, Moskwa 1958.
14. Mesner J. — Niejtronnyj aktiwacionnyj analiz w issliedowaniach podziemnych wod. Konferencja RWPG, Sofia 1964.
15. Payne B. R., Cameron J. F., Peckham A. E., Thatcher L. L. — Zastosowanie izotopów promieniotwórczych w badaniach wód podziemnych. Konferencja Genewska 1964, referat P/875.
16. Peter P., Tresa F. — Proc. of the Seminar on Soil Mechanics and Foundation Engineering. Łódź 1964.
17. Radioisotopes in Hydrology, Symposium in Tokyo Proceedings, 1964.
18. Skibitzke H. E., Chapman H. T., Robinson G. M., McCulloch R. A. — Radioactive Tracers in Hydrology. Int. J. Appl. Radiation and Isotopes, 6, 15, 1961.

РЕЗЮМЕ

Рассматривается ряд методов определения потока подземных вод с помощью изотопных индикаторов. Дается классификация методов, основанных на применении радиоактивных и стабильных изотопов, выявляемых методами активационного анализа. Описываются правила выбора индикаторов для определения потока вод, способы избежания потерь в результате поглощения, способы проведения исследований с помощью определенных видов индикаторов и способы детектирования различных индикаторов. Указываются возможности практического использования отдельных методов.