

ZASTOSOWANIA WSKAŹNIKÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH W BADANIACH GLEBY

Zofia Sokołowska

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27

Streszczenie. Znaczna czułość i prostota przeprowadzania pomiarów promieniotwórczości stwarza duże możliwości różnorodnych zastosowań izotopów promieniotwórczych w nauce i przemyśle. Pomimo tego techniki radioizotopowe są jednymi z rzadziej stosowanych instrumentalnych metod analizy. Wymagają one bowiem odpowiedniego laboratorium, przeszkolonego personelu oraz specjalistycznego sprzętu laboratoryjnego i pomiarowego. W pracy przedstawiono zwięźle techniki radioizotopowe, szczególnie metodę atomów znaczonych oraz podstawowe pojęcia i definicje funkcjonujące w chemii jądrowej i radiochemii. Podano również przykłady zastosowań atomów znaczonych w badaniach rolniczych. Największe zastosowanie znalazły techniki izotopowe do badania gleb, nawozów i mineralnego odżywiania się roślin, zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi i związkami organicznymi oraz kumulacji ich w roślinach oraz do analizy glebowej substancji organicznej. Drugą ważną dziedziną wykorzystania izotopów promieniotwórczych jest analiza elementarna gleb, a szczególnie roślin. W pracy omówiono również metody pozwalające na określenie wieku minerałów i innych obiektów.

Słowa kluczowe: techniki radioizotopowe, metoda atomów znaczonych, zastosowanie w naukach rolniczych

WSTĘP

Techniki radioizotopowe są jednymi z rzadziej stosowanych instrumentalnych metod analizy. Stosowanie tych technik wymaga bowiem przygotowanego odpowiednio pod względem bezpieczeństwa laboratorium, przeszkolonego personelu oraz specjalistycznego sprzętu laboratoryjnego i pomiarowego do przeprowadzania doświadczeń oraz detekcji promieniowania jądrowego [2,5,6,10,16,30]. Zastosowanie metod izotopowych wynika niewątpliwie z faktu, że są to metody bardzo wygodne i w wielu przypadkach niezastąpione. Zakres stosowania izotopów jako atomów znaczonych był do połowy lat trzydziestych bardzo ograniczony. Do badań chemicznych i biologicznych można było stosować tylko naturalne izotopy

promieniotwórcze kilku ciężkich pierwiastków. Dopiero, gdy w 1932 roku odkryto ciężki wodór zaczęła się szybko rozwijać technika rozdzielania trwałych izotopów i wykonano szereg badań przy zastosowaniu deuteru, a także ciężkich izotopów węgla, azotu i tlenu. Jeszcze większe znaczenie miało odkrycie sztucznej promieniotwórczości w roku 1934, które doprowadziło do opracowania metod otrzymywania izotopów wszystkich pierwiastków.

Jako pierwsi Havesy i Paneth [17] powzięli myśl wykorzystania identyczności zachowania się dwóch rodzajów substancji, ołowiu i radu D (ołów Pb-210), do badania właściwości reakcji związków ołowiu. Metodę polegającą na “znaczeniu” nieaktywnego pierwiastka lub związku aktywnym izotopem i śledzeniu jego przemian w oparciu o odpowiednie pomiary zastosował Havesy do badania wymiany izotopowej oraz lokalizacji ołowiu w roślinach, a Paneth do celów analitycznych i pomiarów powierzchni kryształów.

Smith [26] wymienia najczęściej stosowane radiochemiczne metody mające zastosowanie w analizie gleb. Są to neutronowa analiza aktywacyjna i metoda rozcieńczenia izotopowego stosowane do analizy elementarnej gleb, roślin i innych obiektów występujących w przyrodzie oraz metoda atomów (jonów) znaczonych takich jak fosforany, siarczany, jony potasu, wapnia, siarki i innych mikroelementów oraz badanie substancji organicznej metodą ^{14}C .

Celem niniejszej pracy było krótkie przedstawienie technik radioizotopowych, głównie metody atomów znaczonych, oraz wykorzystanie ich do badań w rolnictwie.

PODSTAWOWE DEFINICJE

Izotopia – zjawisko występowania jąder atomowych z tą samą liczbą protonów, lecz z różną liczbą neutronów. Atomy z takimi jądrami zajmują to samo miejsce w układzie okresowym, lecz mają różne wartości masy atomowej (są izotopami). Izotopy tego samego pierwiastka są prawie identyczne pod względem chemicznym i fizycznym, z wyjątkiem niewielu właściwości, które zależą bezpośrednio od masy atomowej. Dla rozróżnienia izotopów podaje się przybliżoną liczbę masową z lewej strony u góry symbolu pierwiastka, np. izotopy wodoru ^1H = prot, ^2H = deuter, ^3H = tryt.

Izotopy – każdy z dwóch lub więcej rodzajów atomów o tej samej liczbie atomowej, lecz o różnych liczbach masowych. Wszystkie pierwiastki mają po kilka izotopów, chociaż niekiedy tylko jeden z nich występuje w przyrodzie w postaci trwałego izotopu. Na ogół jednak pierwiastki stanowią jednorodną mieszaninę kilku trwałych izotopów o ściśle określonym składzie np. cyna składa się z dziesięciu izotopów o ciężarach atomowych od 112 do 124.

Izotopy trwałe (nie promieniotwórcze) – nuklidy nie ulegające samorzutnym przemianom jądrowym i nie wysyłające żadnego promieniowania, np. ^{15}N , ^{18}O , ^2H .

Izotopy promieniotwórcze (radioizotopy) – nuklidy (jądra) ulegające samorzutnym przemianom jądrowym i wysyłające promieniowanie α , β lub γ . Wszystkie pierwiastki chemiczne mają izotopy promieniotwórcze. Pierwiastki ciężkie, o liczbie porządkowej $Z > 82$, składają się wyłącznie z izotopów promieniotwórczych.

Izotopy promieniotwórcze naturalne – promieniotwórcze nuklidy występujące w przyrodzie [31]. Są to ^3H , ^{14}C , ^{40}K , ^{87}Rb , ^{115}In , ^{124}Sn , ^{144}Nd , ^{147}Sm , ^{178}W , ^{209}Bi oraz wszystkie pierwiastki o liczbie porządkowej $Z > 82$. Cechą charakterystyczną tych izotopów, za wyjątkiem ^3H i ^{14}C , jest bardzo długi okres połowicznego zaniku, np. dla ^{40}K wynosi on $1,12 \times 10^{10}$ lat.

Okres półrozpadu (półzaniku) – jest to czas, po upływie którego początkowa liczba atomów izotopu promieniotwórczego zmniejszy się do połowy.

Reakcje wymiany izotopowej – wymiana izotopowa obejmuje zjawiska prowadzące do zmiany rozdziału izotopów w wyniku zachodzących procesów, których mechanizmy bywają różne. Różnorodność przyczyn i złożoność reakcji wymiany izotopowej utrudnia zdefiniowanie tego zjawiska. Według Rogińskiego [23] wymianą izotopową nazywa się dowolny proces, który nie prowadzi do zwykłych chemicznych lub fizykochemicznych zmian układu, lecz w wyniku którego ulega zmianie rozdział izotopów pomiędzy różne postacie chemiczne, różne fazy lub też wewnątrz cząstek. Rozróżniamy dwa rodzaje reakcji wymiany izotopowej – reakcje proste i złożone.

Promieniowanie α – składa się z jąder helu. Promieniowanie to, oprócz kilku wyjątków, wysyłane jest jedynie przez jądra najcięższe ($Z > 82$), a w szczególności przez naturalne izotopy promieniotwórcze. Cząstki α wysyłane przy rozpadzie promieniotwórczym mają energię zawartą w granicach od 2 do 12 MeV.

Promieniowanie β – składa się ze strumienia elektronów (β^-) lub pozytonów (β^+). Obie te cząstki mają jednakowe masy, spiny i jednakowe co do wielkości ładunki, lecz różnią się ich znakami. Ponadto różnią się czasem życia – elektron może istnieć przez nieograniczenie długi czas, natomiast pozyton jest bardzo nietrwały. Większość stosowanych w chemii izotopów promieniotwórczych wysyła cząstki β o energiach rzędu kilku MeV.

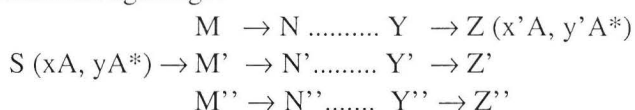
Promieniowanie γ – jest tej samej natury co promieniowanie świetlne lub rentgenowskie. Różni się od nich jedynie długością fali – jest dużo mniejsze. Z punktu widzenia fizyki klasycznej jest to promieniowanie elektromagnetyczne, a z punktu widzenia fizyki kwantowej – jest strumieniem fotonów. Jest to promieniowanie bardzo przenikliwe.

PODSTAWY CHEMII WSKAŹNIKÓW IZOTOPOWYCH

Istnieją trzy główne typy badań izotopowych [2,5,6,10,11,29]. Są to: i) prace ze wskaźnikami izotopowymi – izotop jest w nich używany jako wygodny środek pomocniczy, pozwalający na śledzenie zachowania się znaczonego atomu lub cząsteczki w skład której wchodzi; ii) badania izotopowe - tu wykorzystuje się małe różnice pomiędzy izotopami tego samego pierwiastka; iii) właściwości jądrowe.

Poniżej zostanie omówiony pierwszy typ badań izotopowych, tj. prace ze wskaźnikami izotopowymi [5,7,10].

Zasadę wskaźników promieniotwórczych można przedstawić za pomocą następującego schematu ogólnego:



Symbolem $S (xA, yA^*)$ oznaczono układ chemiczny zawierający x atomów rodzaju A (jest to na ogół ilość makroskopowa) oraz y izotopu promieniotwórczego A^* . Zakłada się, że wszystkie spostrzeżenia dotyczące A^* dotyczą również A . I tak, na przykład jeśli odnajdziemy y' atomów A^* w układzie Z , będącym jednym z produktów przemiany lub reakcji, to również znajduje się w nim równoważna ilość atomów A , równa $x' = xy'/y$. Jeśli po czasie t wykrywa się ułamek x''/x atomów A w przejściowej postaci N , to po tym samym czasie postać ta zawiera ułamek $x''/x = y''/y$ atomów A itd. Założenie to pociąga za sobą tezę identyczności fizykochemicznej izotopów tego samego pierwiastka, a więc nie uwzględnienia efektów izotopowych. Zmusza ponadto do przyjęcia, że promieniotwórczość nie wywiera uchwytne go wpływu na znaczony wskaźnikiem układ lub chociaż na badaną właściwość lub badane zjawisko. Oczywiście, powyższy schemat jest słuszny jeżeli atomy A i A^* znajdują się początkowo w tym samym stanie chemicznym i fizycznym. W przeciwnym razie koleje losu atomów A mogą być inne niż atomów A^* .

Tezę o nieobecności efektów izotopowych można przyjąć bez zastrzeżeń w przypadku większości badań wykonywanych z pierwiastkami o dużym lub średnim ciężarze atomowym, ale jest ona niesłuszna w przypadku ilościowych badań dotyczących wskaźników lekkich pierwiastków o liczbach atomowych poniżej 20. Pomijając ^3H (tryt) praktycznie nie ma radioaktywnych atomów lżejszych od ^7Be , który różni się masą od trwałego izotopu ^9Be już tylko o około 25%. Następnym najbliższym atomem jest węgiel, w którym właściwy efekt izotopowy można pominąć.

Efekty promieniowania można pominąć, jeśli jego natężenie lub aktywność właściwa produktu są bardzo małe.

Metoda wskaźników promieniotwórczych ma dwie cechy charakterystyczne, które czynią ją wyjątkowo przydatną i dzięki którym można za jej pomocą rozwiązywać zagadnienia właściwie niedostępne przy zastosowaniu innych metod. Tymi cechami są czułość i specyficzność.

Specyficzność spowodowana jest charakterystycznymi właściwościami każdego nuklidu, a mianowicie okresem rozpadu i rodzajem promieniowania. Umożliwia to nieomyłne śledzenie w czasie i w przestrzeni przemian substancji znaczonych w układzie.

W zwykłych badaniach chemicznych zakres stosowanych stężeń jest ograniczony czułością dostępnych metod analitycznych. Za pomocą metod analitycznych opartych na badaniu radioaktywności można oznaczać stężenie rzędu kilku tysięcy cząstek promieniotwórczych w preparatach dużych rozmiarów. W odpowiednich warunkach możliwe jest wykrycie i oznaczenie tak małych ilości materii jak 10^{-19} grama, a nawet kilkudziesięciu tysięcy atomów (dokładność jest mała i spowodowana statystycznym rozpadem jąder promieniotwórczych). Praktycznie granice oznaczeń uwarunkowane są okresem półrozpadu oraz charakterem promieniowania.

Opierając się na prawie rozpadu promieniotwórczego:

$$dN/dt = -N\lambda, \quad \lambda = 0,693/T_{1/2},$$

gdzie: N oznacza liczbę atomów w czasie t , λ – stałą rozpadu promieniotwórczego, a $T_{1/2}$ – okres półrozpadu lub połowicznego zaniku można wyliczyć liczbę atomów potrzebną do otrzymania danej szybkości rozpadu promieniotwórczego.

Dla przykładu rozpatrzmy izotop ^{14}C , mający okres połowicznego zaniku $T_{1/2} = 5760$ lat. Do uzyskania 1000 rozpadów w ciągu 1 sekundy (co jest bardzo łatwe do wykrycia) konieczna jest liczba atomów zawartych w $5,7 \times 10^{-9}$ g substancji. Taka masa węgla jest niewykrywalna za pomocą zwykłych metod chemicznych. Nawet wtedy, gdy okres połowicznego zaniku byłby rzędu 10^9 lat jak np. dla ^{238}U o $T_{1/2} = 4,49 \times 10^9$ lat, to do uzyskania tej samej szybkości rozpadu potrzeba tylko około 10^{-4} g aktywnego materiału. Ponieważ większość praktycznie stosowanych radionuklidów ma okres półrozpadu od 30 minut do 10 lat można przyjąć, że z chemicznego punktu widzenia w badaniach wskaźnikowych wchodzią w grę nie mające znaczenia ilości materii promieniotwórczej.

Zastosowanie wskaźników promieniotwórczych w analizie chemicznej staje się coraz popularniejsze i to nie tylko na skutek wymienionych wyżej zalet, ale

również dlatego, że w odpowiednich warunkach umożliwiają one wykonanie analizy, która nie pociąga za sobą naruszenia i przemiany badanego produktu lub zamiany struktury badanego układu.

Aby można było stosować metodę wskaźników konieczne jest spełnienie trzech podstawowych warunków:

1. Izotop powinien mieć dostatecznie długi okres połowicznego zaniku, porównywalny z czasem trwania operacji i pomiarów,
2. Natężenie promieniowania po wszczepieniu wskaźnika do układu powinni być dostatecznie wielkie, aby można je było zmierzyć i określić jego zmiany spowodowane podziałem aktywności pomiędzy różne fazy lub związki,
3. Należy także uwzględnić charakter promieniowania.

Promieniowanie silnie absorbowane (α) z trudnością daje się mierzyć za pomocą zwykłych liczników i wymaga stosowania liczników scyntylacyjnych lub półprzewodnikowych. Z drugiej strony przenikliwe promieniowanie γ zakłóca pomiary mające na celu ustalenie położenia atomów w przestrzeni. Promieniowanie β (beta) jest najdogodniejsze do detekcji licznikowej, a promieniowanie α (alfa) do autoradiografii.

Natężenie wskaźnika nie powinno przekraczać pewnych granic, aby z jednej strony nie powodować błędów przy zliczaniu, a z drugiej – unikać chemicznego oddziaływania promieniowania oraz skażenia aparatów i wykonawców. Dlatego też stosowanie izotopów o krótkim okresie połowicznego zaniku jest korzystniejsze. Aby pomiary były pewne, wskaźnik powinien odznaczać się czystością promieniotwórczą, tzn. nie powinien zawierać radioaktywnych atomów nieizotopowych.

Do znaczenia wielu pierwiastków można posługiwać się zarówno izotopami trwałymi jak i promieniotwórczymi, dobierając je odpowiednio w zależności od przedmiotu badań i warunków doświadczenia. Wybór taki nie zawsze jest jednak możliwy. Pewne pierwiastki posiadają tylko po jednym izotopie trwałym. Należą do nich, między innymi, Na, Al, P, Mn, Co, J, Cs, Au. Natomiast u takich pierwiastków jak Li, N, O, B brak jest radioizotopów o dogodnych okresach i do znaczenia ich musi się stosować jedynie izotopy trwałe. Stosowanie trwałych izotopów ma oczywiście swoje wady i zalety. Praca z nimi nie jest ograniczona czasem i nie wysyłają one promieniowania mogącego oddziaływać z badanym układem. Wadą ich jest natomiast trudne otrzymywanie i skomplikowane metody ich analizy (spektroskopii masowej). Najczęściej stosowane izotopy trwałe to azot ^{15}N , tlen ^{18}O , wodór ^2H .

Największe znaczenie mają izotopy służące do znaczenia C, H, N, O, P, S, Na, K, Ca. W tabeli 1 zestawiono izotopy najczęściej używane w badaniach

rolniczych oraz charakter ich promieniowania wraz z podaniem jego energii i okresu połowicznego zaniku danego izotopu [14]. Bardziej obszerne charakterystyki dotyczące izotopów, w tym także tych zamieszczonych w tabeli 1 można znaleźć także w innych opracowaniach [3,31].

Tabela 1. Charakterystyka wybranych izotopów najczęściej stosowanych w badaniach rolniczych
Table 1. Some useful tracer radioisotopes

Pierwiastek Chemical element	Symbol Radio- isotope	$T_{1/2}$	Promienio- wanie Radiation	E_{β} (MeV)	E_{γ} (MeV)
fosfor, phosphorus	P-32	14,3 d	β^{-}	1,7	----
siarka, sulphur	S-35	37,1 d	β^{-}	0,167	----
wapń, calcium	Ca-45	165 d	β^{-}	0,254	----
sód, sodium	Na-24	14,9 h	β^{-}, γ	1,39	2,75; 1,37
sód	Na-22	3,6 l	β^{+}, γ	0,542	1,28
potas, potassium	K-42	12,4 h	β^{-}, γ	3,52	1,52
potas	K-40	$1,3 \times 10^9$ l	β^{-}, γ	1,32	1,46
węgiel, carbon	C-14	5760 l	β^{-}	0,156	----
mangan, manganese	Mn-54	314 d	γ	-----	0,84
żelazo, iron	Fe-59	45 d	β^{-}, γ	0,46; 0,27; 1,59	1,1; 1,29; 0,19
kobalt, cobalt	Co-60	5,26 l	β^{-}, γ	0,31	1,33
cynk, zinc	Zn-65	245 d	β^{+}, γ	0,33	1,11
stront, strontium	Sr-89	50,4 d	β^{-}	1,46	---
stront	Sr-90	28 l	β^{-}	0,54	---
bar, barium	Ba-133	39 h	γ	-----	0,012

Oznaczenia: h – godziny; d – dni; l – lata; $T_{1/2}$ – okres półrozpadu; E_{β} – energia maksymalna promieniowania β ; E_{γ} – energia promieniowania γ .

Abbreviation: h – hours; d – days; l – years; $T_{1/2}$ – half-life; E_{β} – max. energy of β radiation; E_{γ} – energy of γ radiation.

ZASTOSOWANIE W BADANIACH ROLNICZYCH

Czułość i prostota prowadzenia pomiarów promieniotwórczości pozwala na wiele zastosowań izotopów promieniotwórczych, zarówno w nauce jak i w praktyce, tj. przemyśle. Atomy promieniotwórcze znalazły zastosowanie w chemii, głównie w chemii analitycznej i chemii polimerów, w geologii, w biologii – w biochemii i fizjologii, w medycynie, w technologii, w metalurgii, w przemyśle papierniczym, metalurgii, itd. Przykłady zastosowań atomów znaczonych w różnych dziedzinach nauki, w tym również w rolnictwie, znaleźć można w monografiach [5-7,12,17,29].

Również rolnictwo jest rozległą dziedziną zastosowań izotopów promieniotwórczych [1,11,13,15,18-20,24,25,31]. W badaniach rolniczych używano dawniej głównie radioaktywnego fosforu i węgla. Dane statystyczne Machold'a [14] wykazały, że fosfor ^{32}P stosowano w 30%, a węgiel ^{14}C w 5%. Badania prowadzono w następujących kierunkach:

1. Badania gleb, nawozów i mineralnego odżywiania się roślin
 - stan i przyswajalność dostępnych dla roślin składników mineralnych gleby
 - pobieranie składników mineralnych i fizjologia korzenia
 - przemieszczanie i odkładanie się różnych składników w roślinach,
2. Badania zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi i związkami organicznymi oraz kumulacji ich w roślinach,
3. Analiza glebowej substancji organicznej,
4. Prowadzono też prace metodyczne szukając odpowiednich metod izotopowych do badania gleb i roślin, do otrzymywania i stosowania nawozów znakowanych oraz ustalania ich dawek toksycznych dla roślin.

Metodę wskaźników promieniotwórczych stosowano do badania procesów sorpcji w glebach, równowag kationowych w układzie gleba-roślina, równowag jonowymiennych oraz pojemności wymiennej gleb. Procesy wymiany izotopowej wykorzystywano do badania wzajemnych oddziaływań pomiędzy ważnymi dla roślin pierwiastkami a glebą lub jej składnikami, jak również do badania ruchliwości pierwiastków w glebie. Wykorzystanie zjawiska wymiany izotopowej i rozcieńczenia izotopowego pozwoliło na określenie dostępnych w glebie fosforanów. Wykorzystanie izotopu promieniotwórczego ^{32}P umożliwiło wyjaśnienie mechanizmów sorpcji fosforu w glebach poprzez zidentyfikowanie rodzaju powstających związków tego pierwiastka oraz wykazanie roli tlenków żelaza i glinu w procesie pochłaniania i zatrzymywania fosforanów. Ponadto izotopy promieniotwórcze są stosowane do badań nad zachowaniem się pierwiastków śladowych w glebach, rozkładu i przemian substancji organicznej w glebie oraz do określania jej wieku. Bardziej szczegółowe omówienie wykorzystanie izotopów promieniotwórczych do badania gleb, a także przykłady zastosowania można znaleźć w pracach zbiorowych Raczyńskiego i in. [19-21], Sokołowa [25], Nerpina [16], Zamiataniny [32], przeglądowej pracy Szczypa i Sokołowskiej [29], a także w literaturze dotyczącej konkretnych zagadnień np. [8,9,23,24,26,27].

Odrębnym zagadnieniem jest stosowanie zamkniętych źródeł radioizotopowych do badania właściwości fizycznych gleb np. wilgotności [4]. Ostatnio [21] stosuje się izotopy promieniotwórcze do badania i pomiarów procesu erozji

gleb. Zdolność łączenia się ich z najdrobniejszymi frakcjami glebowymi pozwala badać mechanizm erozji oraz ilościowo określać jej przebieg.

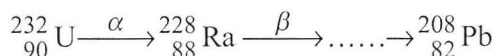
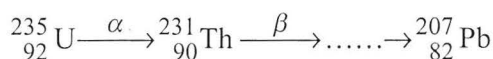
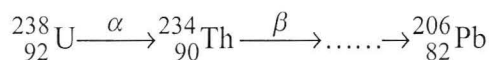
Przedstawione poniżej zagadnienie określania wieku minerałów i innych obiektów nie jest związane z metodą wskaźników promieniotwórczych (atomówznaczonych) i różni się zasadą stosowania. Jednakże we wszystkich promieniotwórczych metodach określania wieku geologicznego izotopy stanowią również wskaźnik służący do oznaczania w produktach rozpadu domieszek o pochodzeniu niepromieniotwórczym, a więc spełniają tym samym rolę atomówznaczonych [2].

OKREŚLENIE WIEKU MINERAŁÓW I INNYCH OBIEKTÓW

Najbardziej znanym zastosowaniem badań składu izotopowego pierwiastków jest wykorzystanie ich do określania wieku minerałów i skał oraz obiektów archeologicznych i paleontologicznych. Zasada pomiaru opiera się na założeniu, że jeżeli próbka zawiera pierwiastek promieniotwórczy i produkt jego rozkładu nie wydziela się z niej, to z szybkości rozpadu oraz z ilości nagromadzonego produktu rozpadu można wyliczyć czas, w ciągu którego ten rozpad zachodził. Najbardziej rozpowszechnione są metody oparte na oznaczeniu zawartości ołowiu i helu, końcowych trwałych produktów rozpadu promieniotwórczego uranu i toru. Dlatego też wiek próbek zawierających uran można określić ze stosunku uranu do ołowiu, U/Pb, lub uranu do helu, U/He. Natomiast wiek próbek zawierających tor – ze stosunku toru do ołowiu, Th/Pb, lub toru do helu, Th/He.

Metoda ołowiowa

Przy dokładnych badaniach tą metodą należy wziąć pod uwagę, że trzy podstawowe izotopy ołowiu powstają w różny sposób, jako produkty końcowe przemian zachodzących w trzech naturalnych szeregach promieniotwórczych:



Ołów utworzony w mineralu stanowi sumę produktów tych przemian. Znajac okresy półrozpadu ${}^{238}\text{U}$ ($4,5 \times 10^9$ lat) i ${}^{235}\text{U}$ ($7,1 \times 10^8$ lat) można wyliczyć, że 1 g uranu o składzie izotopowym ${}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U} = 140$ daje $1,34 \times 10^{-10}$ g ${}^{206}\text{Pb}$ i $0,06 \times 10^{-10}$ g

^{207}Pb , czyli razem $1,4 \times 10^{-10}$ g ołowiu rocznie. Analogiczne obliczenia dla toru o okresie półrozpadu $1,40 \times 10^{10}$ lat wskazują, że w jednym roku z 1 g ^{232}Th tworzy się $4,43 \times 10^{-11}$ g ^{208}Pb . Przy wyliczeniach zakładano, że cały zawarty w mineralu ołów pochodzi z rozpadu promieniotwórczego. Założenie to nie jest prawdziwe, a w wielu przypadkach błędne.

Mniej wątpliwą jest metoda określania wieku ze stosunku $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, który oznacza się w spektrometrze masowym, przeprowadzając analizę ołowiu w badanej próbce. Tutaj także zachodzi możliwość popełnienia błędu związanego z ewentualną obecnością w próbce ołowiu nie pochodzącego z rozpadu promieniotwórczego.

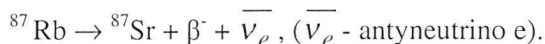
Wiek minerałów można również określić ze stosunku $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$, $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ itd. metodą pomiarów na spektrometrze masowym.

Metoda helowa

Podstawą do wyliczeń wieku minerałów jest, że z 1 g uranu wydziela się w ciągu roku $1,1 \times 10^{-7}$ cm³ helu. Wiek oznaczony tą metodą ma często wartość mniejszą w porównaniu z wiekiem wyliczonym metodą ołowiową, co spowodowane jest uchodzeniem helu z minerałów.

Metoda strontowa

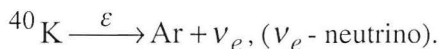
Wiek minerałów zawierających rubid można oznaczyć z ilości nagromadzonego strontu, powstającego w wyniku przemiany naturalnego promieniotwórczego izotopu rubidu o okresie półrozpadu β , wynoszącym 6×10^{10} lat:



Źródłem błędu w tej metodzie jest niestabilność składu izotopowego, występującego w przyrodzie, strontu.

Metoda argonowa

Została zaproponowana do określania wieku minerałów potasowych. Oparta jest na przemianie naturalnego, promieniotwórczego izotopu potasu:



Przy stosowaniu tej metody trzeba również uwzględnić poprawkę na zawartość argonu pochodzącego z innych źródeł.

Metoda węglowa

Została ona zaproponowana przez Libby'ego [12] do oznaczania wieku obiektów archeologicznych i paleontologicznych. Jak wiadomo, pochodzące z promieni kosmicznych neutrony przechodząc przez atmosferę tworzą z jądrami azotu, w obecności tlenu, promieniotwórczy dwutlenek węgla $^{14}\text{CO}_2$. Związek ten przechodzi z atmosfery do organizmów żywych biosfery oraz do węglanów, których węgiel stale wymienia się z węglem atmosferycznym. Uwzględniając szybkość takiej wymiany oraz czas półrozpadu dla ^{14}C , wynoszący 5570 lat można przyjąć, że cały węgiel z wymienionych źródeł znajduje się w stanie równowagi promieniotwórczej – liczba tworzących się jąder ^{14}C jest równa liczbie rozpadających się jąder tego izotopu. Znajac natężenie strumienia neutronów oraz ogólną liczbę wymieniającego się z atmosferą węgla wyliczono, że zawartość ^{14}C w biosferze i wodach oceanów winna odpowiadać około 17 rozpadom na minutę węgla. Obliczenia dla węgla o współczesnym pochodzeniu dały średnio 15 rozpadów na minutę.

W martwych roślinach i zwierzętach wymiana z atmosferycznym CO_2 zostaje przerwana, a więc rozpadający się ^{14}C nie jest uzupełniany. Dlatego też promieniotwórczość takich próbek winna zmniejszać się z upływem czasu zgodnie z powyższą zależnością. Zależność aktywności próbki od wieku dana jest wzorem:

$$I = I_0 \times e^{-((0,693 \times t) / 5568)}$$

gdzie: I jest obserwowaną liczbą rozpadów β na minutę na 1 g węgla, $I_0 = 15,3$ to liczba rozpadów dla węgla współczesnego, pochodzenia organicznego, a 5568 to okres półrozpadu ^{14}C tzw. okres Libby'ego. Obecnie, według nowych danych, do obliczeń stosowany jest okres połowicznego zaniku (półrozpadu) węgla $T_{1/2} = 5730$ lat, tzw. okres Cambridge. Obliczenia wykonuje się uwzględniając oba okresy (okres Libby'ego i okres Cambridge), co pozwala na porównywanie wyników określania wieku obiektów z danymi literaturowymi.

Metoda węglowa określania wieku wymaga bardzo dokładnych pomiarów małych aktywności. Zakres jej jest ograniczony do okresu od 500 do 45000 lat, dając dokładność rzędu 100 lat dla dolnej granicy i rzędu 10^3 lat dla górnej granicy. Ciągłe trwają prace nad udoskonaleniem tej metody.

Metoda trytowa

Metoda ta została zaproponowana do określania wieku wody, która nie miała możliwości kontaktowania się z innymi wodami oraz parą wodną atmosfery.

Opiera się ona na określaniu zawartości trytu w danej wodzie. Tryt tworzy się w atmosferze pod działaniem neutronów z promieni kosmicznych. Obliczono, że ilość tworzących się w atmosferze, w reakcji $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{12}\text{C} + ^3\text{H}$, atomów trytu powinna wynosić od 0,1 do 0,3 na sekundę na 1cm^2 powierzchni Ziemi [31]. Powstały tryt utlenia się i bierze udział w obiegu wody w przyrodzie i znajduje się w równowadze promieniotwórczej, której powinna odpowiadać obecność 1,8 kg trytu na ziemi. W wodzie nie mającej możliwości wymiany zawartość trytu zmniejsza się zgodnie z prawami rozpadu promieniotwórczego i to pozwoliła stworzyć skalę czasową, analogiczną do skali węglowej. Skala ta stosowalna jest jednak do okresu od 1 roku do 30 lat.

Oczywiście niniejszy przegląd nie wyczerpuje problematyki stosowania technik izotopowych w naukach rolniczych, a ograniczony został praktycznie tylko do wykorzystania otwartych źródeł promieniowania w badaniach gleb.

PODSUMOWANIE

Znaczna czułość i stosunkowo duża prostota przeprowadzania pomiarów promieniotwórczości stwarza duże możliwości różnorodnych zastosowań izotopów promieniotwórczych w nauce i przemyśle. Promieniowanie wysyłane przez izotopy promieniotwórcze może być wykorzystane w dwojaki sposób. Po pierwsze, mierząc natężenie tego promieniowania można wyznaczyć ilość atomów danego, konkretnego izotopu w badanym układzie. Następnie przeprowadzając wielokrotne pomiary promieniowania w tym samym układzie można śledzić ruch tych atomów w czasie i w przestrzeni. Po drugie, promieniowanie wysyłane przez radioizotopy może być użyte do wytwarzania pożądanych zmian natury chemicznej, fizycznej lub biologicznej w związkach, substancjach i obiektach niepromieniotwórczych. Izotopy oraz izotopowe techniki analizy znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, w tym także w naukach rolniczych. Zastosowanie metod izotopowych wynika niewątpliwie z faktu, że są to metody bardzo wygodne i w wielu przypadkach niezastąpione. Znacznym ograniczeniem przy stosowaniu tych technik są względy bezpieczeństwa, konieczność posiadania odpowiedniego laboratorium, przeszkolonego personelu oraz specjalistycznego sprzętu laboratoryjnego i pomiarowego do przeprowadzania doświadczeń oraz detekcji promieniowania jądrowego.

PIŚMIENNICTWO

1. **Borisowa N.J., Mazel J.J., Raczyński W.W., Szitt T.P.:** Praktikum po primienieniu izotopow i izluczeni w sielskom chozjajstwie. Wypusk IX, TSNA, Moskwa 1963.
2. **Brodski A.J.:** Chemia izotopów. PWN, Warszawa, 1958.
3. **Browne E., Firestone R.B.:** Table of Radioactive Isotopes (V.S. Shirley Ed.), Wiley&Sons, New York, 1986.
4. **Czachor H., Walczak R.:** Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb. Problemy Agrofizyki, 11, 1974.
5. **Cook G.B., Duncan J.F.:** Modern Radiochemical Practices. Oxford Univ., Oxford Press, 1952.
6. **Campbell I., O'Connor D.:** Podstawy radioizotopowych metod badawczych. PWN, Warszawa, 1956.
7. **Duncan J.F., Cook G.B.:** Izotopy w Chemii. PWN, Warszawa 1970. (tłum. z ang.)
8. **Deruś M.S.:** Badanie dynamiki sorpcji jonu fosforanowego metodą radiochromatografii elucyjnej na glebie piaszczystej sztucznie strukturowanej. Praca magisterska, UMCS, Lublin, 1977.
9. **Gąszyk R.:** Badanie mechanizmu i kinetyki procesów sorpcyjno-desorpcyjnych Sr-90 w układach glebowych. Praca doktorska, UMCS, Lublin, 1981.
10. **Haissinsky M.:** Chemia Jądrowa i jej Zastosowanie. PWN, Warszawa, 1959.
11. **L'Annunziata M.F.:** Radiotracers in Agricultural Chemistry. Acad. Press, Londyn, 1979.
12. **Libby W.F.:** Carbin Dating. 2nd ed., Univ. Chicago Press, Chicago, 1963.
13. **Machold O.:** Radioactive Isotope in der landwirtschaftlichen Forschung. Deutsche Landwirtschaft, 10, 1955.
14. **Massalska S., Massalski J.:** Tablice Izotopów. Ośrodek Informacji o Energii Jądrowej, Warszawa, 1966.
15. **Nerpin S.W., Sawin W.N., Batigin W.M., Stepanenko O.G.:** Ispolzowanie izotopow i izluczenii w issledowanijach po sielskomu chozjajstwu. Gidrometeorologiceskoe Izd., Leningrad, 1970.
16. **Niesmiejjanow A.B., Baranow W.I., Zaborenko K.B., Rudenko K.B., Prisielkow J.A.:** Ćwiczenia z Radiochemii. PWN, Warszawa, 1959.
17. **Paneth F.:** Radio-elements as Indicators. McGraw-Hill, N.Y., 1928.
18. **Raczyński W.W.:** K'teorii primienienia radiochromatograficeskowo metoda w izuczeni dwizenia wieszczestw w poczwach. Dokłady TSNA, 24, 1957.
19. **Raczyński W.W.:** Praktikum po primienieniu izotopow i izluczeni w sielskom chozjajstwie. Wypusk VIII, TSNA, Moskwa 1962.
20. **Raczyński W.W., Boris E.K.:** K'woprosu o kinetike, statike i dynamike sorbcii fosfata poczwami. Dokłady TSNA, 79, 1962.
21. **Rajda W., Natkaniec J.:** Założenia, możliwości oraz perspektywy wykorzystania metod radioizotopowych w badaniach procesów erozji na terenach użytkowanych rolniczo. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 460, 587-598, 1998.
22. **Roginski S.Z.:** Teoreticeskoje osnovy izuczenia chimiczeskich reakcji. Izd. AN SSSR, 1956.
23. **Rzeźnik T.:** Wpływ substancji agregujących na właściwości sorpcyjne i agregację gleb. Praca magisterska, UMCS, Lublin, 1974.
24. **Sokołow A.W.:** Primienienie izotopow pri agrochimiczeskich i poczwiennych isledowanijach. Sbornik statiej. Izd. AN SSSR, Moskwa, 1955.
25. **Smith K.A., Swift R.S.:** General radioisotope techniques. W: Soil Analysis. Instrumental Techniques and Related Procedures. Ed. Keith A. Smith. Marcel Dekker, INC. New York and Basel, 229-298, 1983.

26. **Sokołowska Z.:** Badanie dynamiki sorpcji jonów fosforanowych metodami izotopowymi w glebach modulowanych. Praca doktorska, UMCS, Lublin, 1979.
27. Sprawozdanie końcowe z międzyresortowego tematu MR.II.8 realizowanego w latach 1975-80 pt."Badanie dynamiki sorpcji jonów fosforanowych w glebach przy użyciu metod radioizotopowych". IA PAN, Lublin, 1980.
28. **Szczypa J., Sokołowska Z.:** Zastosowanie radioizotopów do badania fizykochemicznych właściwości gleb. Problemy Agrofizyki, 14, 1975.
29. **Talbert N.E., Pearson P.B.:** Atomic Energy and the Plant Sciences. Advances in Agronomy, 4, 1952.
30. **Tupicyn I.F.:** Metody produkcji izotopów promieniotwórczych i związków znaczonych. W: „Radiochemia”. Praca zbiorowa pod redakcją A.N. Murina, W.D. Niefiedowa, W.P. Szwedowa. PWN, Warszawa, 1964.
31. Wybrane pierwiastki promieniotwórcze: W: „Kryteria zdrowotne środowiska”, Praca zbiorowa pod redakcją J.A Indulskiego, tom 25, PZWL, Warszawa, 1991.
32. **Zamiatanina W.:** Wykorzystanie reakcji wymiany izotopów w badaniach fosforu glebowego. W: Zastosowanie Izotopów w Badaniach Rolniczych. Praca zbiorowa. PWRiL, Warszawa, 278-289. 1956.

USE OF THE RADIOACTIVE TRACER TECHNIQUES TO SOIL ANALYSIS

Zofia Sokołowska

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27

Abstract. Radioactive isotopes are universally measured by instrumental methods. The relative ease with which radioisotopes may be detected, and quantitatively measured, has led to their widespread use as tracers in chemical, physical and biological systems. Radioisotope techniques take place in the study of chemical, physical and microbiological processes in soil. In soil sciences the major applications are to investigate the fate of labelled nutrient ions added to soil, to demonstrate the dynamic nature of the exchange ions equilibrium and to determine the size of the labile pools of various nutrient ions and their interaction with soil materials. Another important application of radioisotopes has been elemental analysis of soil and plant materials. Most radioisotope work with the soil organic matter has involved the use of ^{14}C to study the decomposition or transformation of labelled compounds or plant materials, and the evolution of $^{14}\text{CO}_2$.

Key words: radioisotope techniques, radioactive tracer techniques, soil analysis