

Metody hydrogeologického výzkumu

VI.

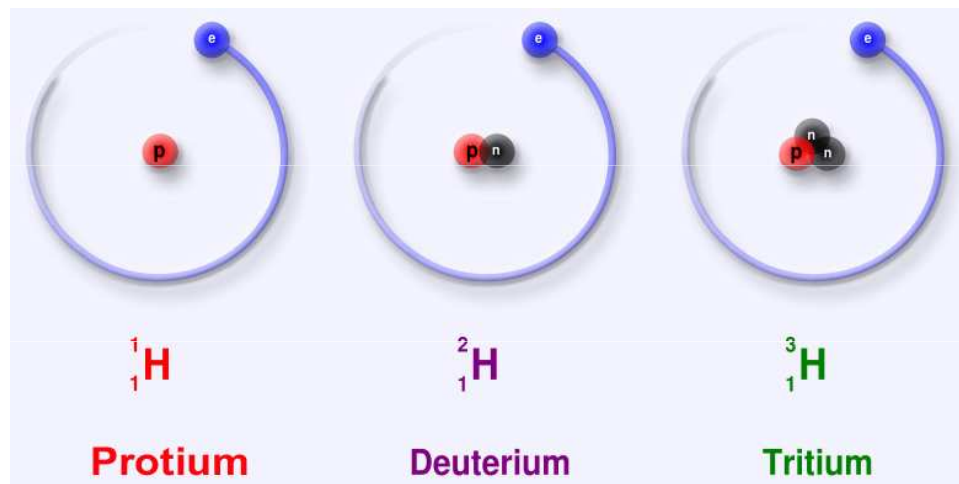
Stabilní izotopy v hydrogeologii

Co je to izotop?

- Iso (stejno) + topos (místo) stejná pozice v periodické tabulce prvků
- Atom stejného prvku (stejný počet protonů) s odlišným počtem neutronů → rozdílné nukleonové číslo

Nukleonové číslo → $N+Z$
Protonové číslo → Z Prvek

např. izotopy vodíku



Vlastnosti izotopů

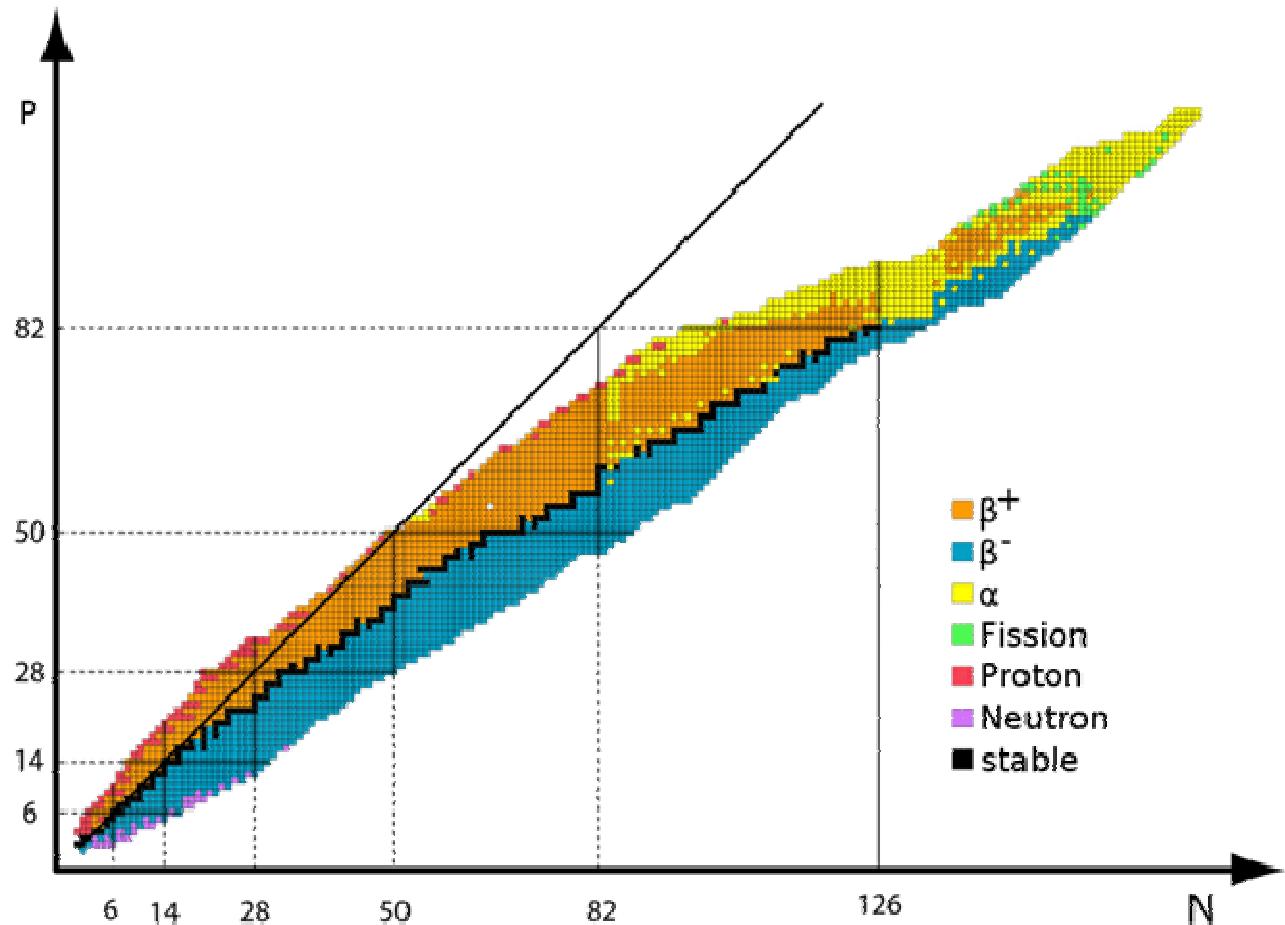
Existuje více než 2000 izotopů

Stabilní izotopy

- pouze 264 je stabilních
- např. ^{18}O ; ^2H ; ^{13}C

Nestabilní izotopy

- radioaktivní rozpad
- např. ^3H (tritium); ^{14}C



Využití izotopů

Tam kde tradiční nástroje HG výzkumu nepostačují nebo nedávají jednoznačnou odpověď

- **Stabilní izotopy** - využití jako stopovače:
původ vody, klimatické a topografické poměry v době infiltrace vod (relativní datování vod), původ rozpuštěných látek
- **Nestabilní izotopy**
Datování doby vzniku podzemních vod

Aplikace výsledků

zpřesnění konceptu studovaného hydrogeologického systému:

- rozlišení odlišných typů podzemních vod – čerstvé vs. starší aj.
- detekce prostředí a intenzity infiltrace posouzení hloubky oběhu podzemních vod
- propojení s jinými zvodněmi, atd.

Izotopy běžně využívané v hydrogeologii

Využití izotopů

Isotope	Phase	Half Life	Use
Deuterium (^2H , D)	H_2O (HDO)	stable	Marker, formation
Tritium (^3H , T)	H_2O (HTO)	12.32 yr	Dating (input)
Helium-3 (^3He)	dissolved He	stable	Dating ($^3\text{H}/^3\text{He}$)
Helium-4 (^4He)	dissolved He	stable	Dating (accumulation)
Carbon-13 (^{13}C)	DIC, DOC,...	stable	Marker
Carbon-14 (^{14}C)	DIC, DOC,...	5730 yr	Dating (decay)
Nitrogen-15 (^{15}N)	diss. N_2 , NO_3 ,...	stable	Marker
Oxygen-18 (^{18}O)	H_2O (H_2^{18}O)	stable	Marker, formation
Sulfur-34 (^{34}S)	SO_4 ,...	stable	Marker
Chlorine-36 (^{36}Cl)	Cl^-	308'000 yr	Dating (decay)
Chlorine-37 (^{37}Cl)	CHCs,...	stable	Marker
Argon-39 (^{39}Ar)	dissolved Ar	269 yr	Dating (decay)
Argon-40 (^{40}Ar)	dissolved Ar	stable	Dating (accumulation)
Krypton-81 (^{81}Kr)	dissolved Kr	210'000 yr	Dating (decay)
Krypton-85 (^{85}Kr)	dissolved Kr	10.7 yr	Dating (input)
Radon-222 (^{222}Rn)	dissolved Rn	3.8 d	Dating (accumulation)
U-series (^{238}U , ^{234}U ,...)	dissolved UO_2	variable	Dating (disequilibrium)

Zastoupení a původ izotopů

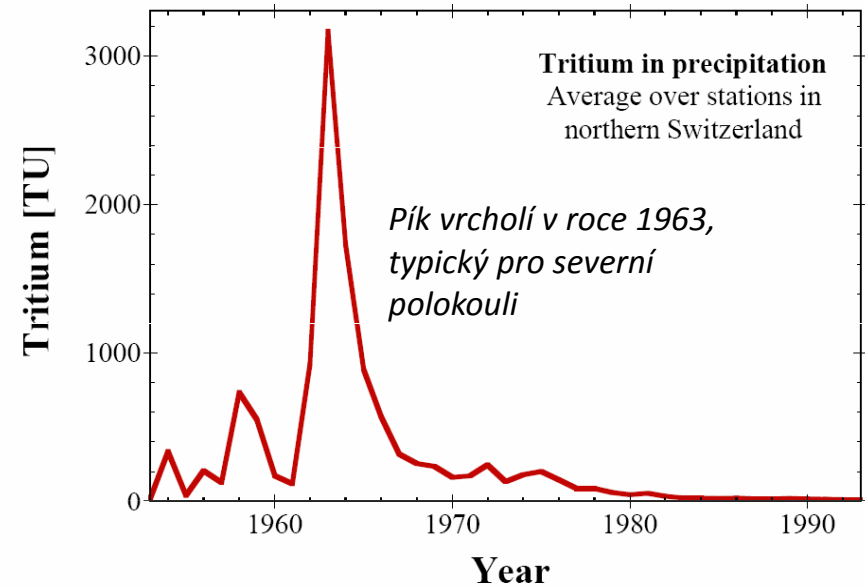
Zastoupení stabilních izotopů

Element	Abundance of stable isotopes (%)					
Hydrogen	¹ H	99.985	² H	0.015		
Helium	⁴ He	99.9999	³ He	0.0001		
Carbon	¹² C	98.89	¹³ C	1.11		
Nitrogen	¹⁴ N	99.63	¹⁵ N	0.37		
Oxygen	¹⁶ O	99.758	¹⁸ O	0.204	¹⁷ O	0.038
Neon	²⁰ Ne	90.51	²² Ne	9.22	²¹ Ne	0.27

Zastoupení nestabilních izotopů

Isotope	Abundance (%)	Half Life (yr)	Decay mode
⁴⁰ K	0.0117	1.28×10^9	β^- , EC
⁵⁰ V	0.250	1.4×10^{17}	EC, β^-
⁸⁷ Rb	27.83	4.75×10^{10}	β^-
¹⁴⁴ Nd	23.8	2.29×10^{15}	α
¹⁴⁸ Sm	11.3	8×10^{15}	α
¹⁷⁶ Lu	2.59	4.0×10^{10}	β^-
¹⁷⁴ Hf	0.162	2.0×10^{15}	α
²³² Th	100	1.45×10^{10}	α , SF
²³⁵ U	0.72	7.038×10^8	α , SF, Ne
²³⁸ U	99.27	4.468×10^9	α , SF

Vliv člověka na zastoupení nestabilních izotopů



Isotope	Half-life (yr)	Origin
³ H	12.32	bomb tests
¹⁴ C	5730	bomb tests
³⁶ Cl	308'000	bomb tests
⁸⁵ Kr	10.7	fuel reprocessing

Zkreslení dat vlivem jaderných testů a spalování fosilních paliv

Izotopické poměry

- rozdíly v zastoupení jednotlivých izotopů jsou velmi malé
- absolutní hodnotu koncentrace je obtížné analyzovat
- pro většinu studií je tak využíváno **poměrů v jejich zastoupení**
- mnohem přesnější je porovnání poměrů izotopů ve vzorku s poměrem izotopů ve srovnávacím vzorku - **standartu**

Izotopové standardy

- *V-SMOW* – *Vienna Standard Mean Ocean Water* – oceánská voda uchovávaná v Rakousku – O and H standard
- *PDB* – *Pee Dee Belemnite* – fosilie belemnita z lokality Pee Dee formace v Kanadě – C a O
- *CDT* – *Canyon Diablo Troilite* – úlomek meteoritu v kráteru v Arizoně, obsahuje FeS minerál Troilite – S
- *AIR* – atmosférický vzduch - N

Vzorkování vod na izotopovou analýzu

- důkladné naplánování míst odběru, četnosti vzorkování a volby analyzovaných izotopů
- vzorkování podzemních vod: prameny – co nejbližší místu jejich vývěru; vrtu – ne z hladiny; povrchové vodoteče – v době hydrologického minima
- vzorkování atmosférických srážek – srážky kumulovat pod tenkou vrstvou oleje k zamezení výparu
- vzorkovnice musí být suchá
- ve vzorku nesmí být vzduchová bublina, vzorkovnice musí dobře těsnit (závit lze zakapat voskem)
- vzorky se musí chladit, v plastové vzorkovnici je vhodné zmrazit (omezení výparu)
- požadované min. množství vody je 50 ml



Měření stabilních izotopů

Vyjádření izotopového poměru jako počet částic na tisíc (per mil) v promile ‰:

$$\delta^{18}\text{O} = [R_x / R_s - 1] \times 1000 = \text{per mil (‰)}$$

kde:

R_x = těžší izotop (^{18}O) / lehčí izotop (^{16}O) ve vzorku

R_s = těžší izotop (^{18}O) / lehčí izotop (^{16}O) ve standartu

Měření stabilních izotopů

Vyjádření izotopového poměru jako počet částic na tisíc (per mil) v promile ‰:

$$\delta^{18}\text{O} = [\text{Rx} / \text{Rs} - 1] \times 1000 = \text{per mil (‰)}$$

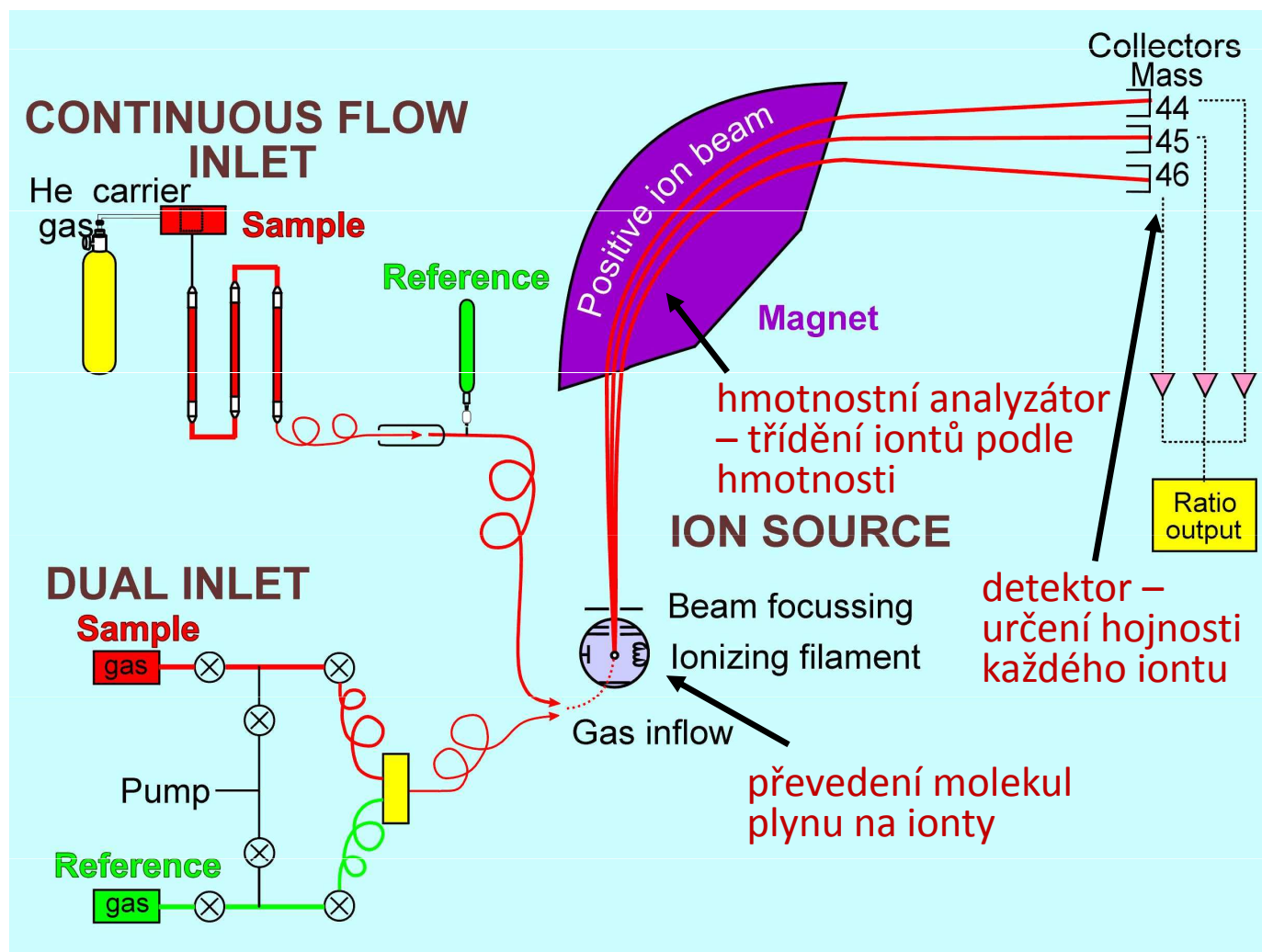
Např. $\delta^{18}\text{O} = -10 \text{ ‰}$ znamená, že v odebraném vzorku je o 10 částic izotopu ^{18}O méně než ve srovnávacím vzorku (SMOW).

➔ V analyzovaném vzorku je tedy deficit těžších izotopů oproti standardu.

Měření stabilních izotopů

Hmotnostní spektroskop – široké spektrum analyzovaných izotopů

- Vzorek je umístěn do přístroje a podstoupí odpařování.
- Složky vzorku jsou ionizovány například dopadem elektronového paprsku -- vytvoření nabitých částic – iontů.
- Ionty jsou odděleny podle m/Q poměru v analyzátoru elektromagnetického pole.
- Ionty jsou detekovány, obvykle kvantitativní metodou.
- Iont je zpracován hmotnostním spektrem.



Měření stabilních izotopů

Laserový spektroskop (Martin Šanda, ČVUT)

Měření

- z vialky v autosampleru je napíchnut 1.2 mL stříkačkou vzorek a transportován do výparníku za septem pouze cca 700 nL (4×10^{16} molekul vody)
- vypařený vzorek je po cca 1 min transportován podtlakovým čerpadlem do komory laseru
- v laseru probíhá měření (vpuštění světla las. diodou a měření útlumu – tzv. ringdown (vyznění)) – cca 6 ms – 20x
- komora je po každém měření vyprázdněna suchým vzduchem (1 měření a čištění ~ 2 minuty)



Ekonomika provozu

- každý vzorek je napíchnut 9x pro statistické zpracování měření (jedno měření 108sec) = 50 vzorků + standardy = cca 23.5 hodin denně získáme analýzy cca 50 vzorků bez průběžné obsluhy
- nákladová cena výsledku $^{18}\text{O} + ^2\text{H}$ v jednom vzorku je cca 250 Kč
- (10x levnější než hmotnostní spektrometr) - 10x menší pořizovací cena (cca 1.5 mil Kč) a levnější provoz a obsluha – více vzorků za den

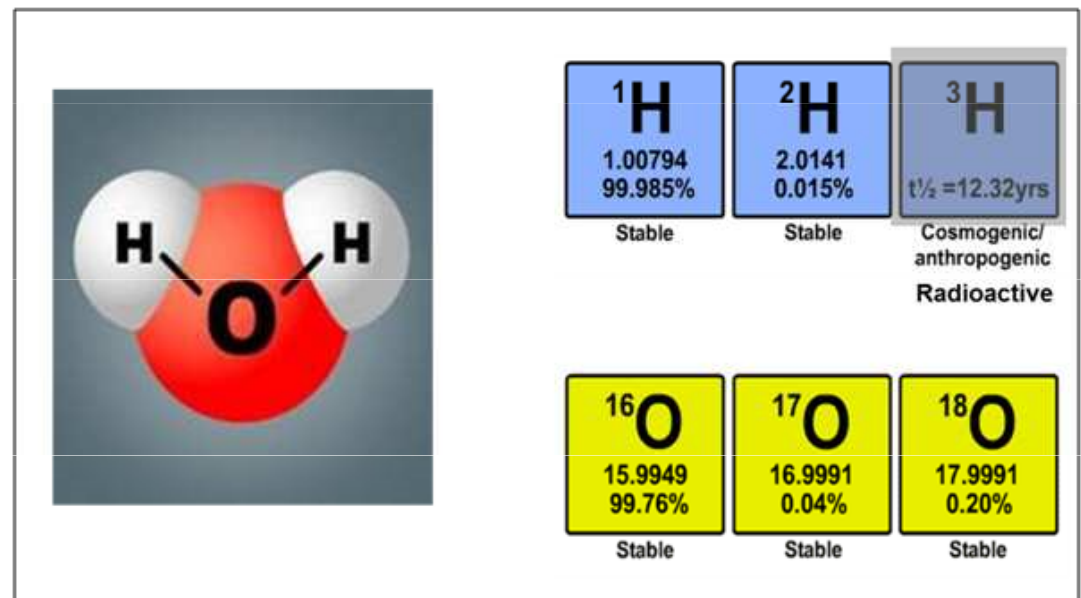
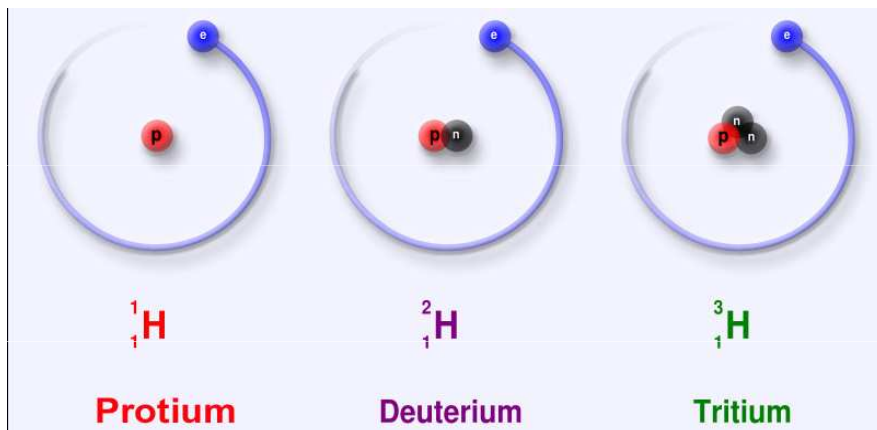
Frakcionace izotopů

- Proces při kterém dochází k selekci izotopů.
- Pokud proces upřednostňuje těžší izotopy, dochází k reakci vedoucí k izotopicky těžšímu produktu, zbytek je naopak izotopicky lehčí.

Izotopy vody:

Izotopy vody jsou vždy srovnávány se standardem V-SMOW.

Využívány jsou nejčastěji radioaktivní izotop tritium ^3H a stabilní izotopy deuterium ^2H , protium ^1H a kyslík ^{18}O a ^{16}O .



Izotopový standard pro vodu V-SMOW

- V-SMOW – Vienna Standard Mean Ocean Water
- Jedná se o čistou neslanou vodu, která je směsí vybraných vod oceánů s průměrným zastoupením ^{18}O a ^2H vyskytujícíím se v oceánech.



Stabilní izotopy vody

Izotopy kyslíku: měření dvou nejhojnějších izotopů

- $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 2.0052 \cdot 10^{-3}$ (V-SMOW)
- v hydrologii v rozmezí 1:500–1:507

^2H (Deuterium)

- $^2\text{H}/^1\text{H} = 1.5576 \cdot 10^{-4}$ (V-SMOW)
- v hydrologii v rozmezí 1:6420–1:7400

Proč dochází k frakcionaci izotopů vody?

- Kinetická energie je pro těžké a lehké izotopy:

$$\frac{v_L}{v_H} = \sqrt{\frac{m_H}{m_L}}$$

- V případě např. ^{18}O a ^{16}O je: $\frac{v_L}{v_H} = \sqrt{\frac{18}{16}} = 1.06$

- Bez ohledu na teplotu je rychlost molekul lehčího izotopu ^{16}O 1,06krát vyšší než rychlost těžšího ^{18}O .
- Lehčí molekuly tak difundují a vypařují se rychleji než těžší.
- To je příčinou typického deficitu těžších izotopů vody ve vzorcích – *voda se během vodního cyklu zlehčuje.*

Frakcionace izotopů ve vodním prostředí

- voda/pára – lehčí izotop ^{16}O se vypařuje snadněji
- voda/hornina – frakcionace probíhá také mezi vodou a horninou, přednostní včlenění ^{18}O do horniny, protože ^{16}O má nižší vibrační energii (vibrační energie roste s atomovou hmotností) – obtížněji se včleňuje do horniny
- poměr izotopů v CaCO_3 odráží poměr v mořské vodě, srovnávací standard je *PDB*

Frakcionace jako odraz změn klimatu

Vliv výparu

- preferenční výpar izotopicky lehčí vody
- zakomponování do deště a sněhu
- během glaciálu odebráno více ^{16}O z oceánu a uchováno na souši ve formě ledu
- poměr $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ vody „zbývající“ v oceánu se stává těžším (více ^{18}O)
- stejně tak schránky mořských živočichů se obohacují o ^{18}O

Frakcionace jako odraz změn klimatu

Vliv teploty

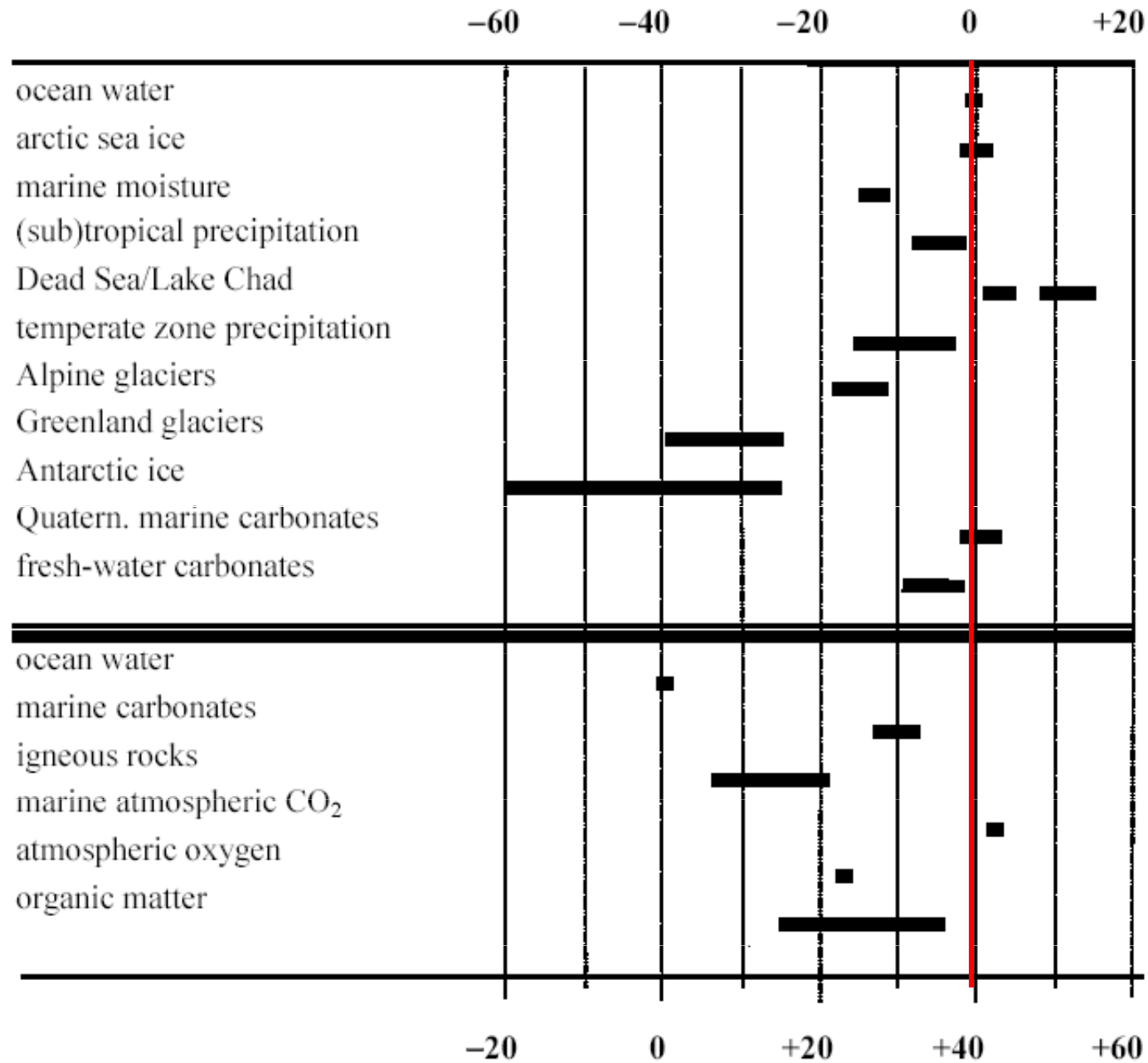
- rozdíly ve vibračních energiích jsou zřetelnější při nižších teplotách
- schránky živočichů do sebe zakomponují více ^{18}O když je chladněji

Frakcionace jako odraz polohy hydro(geo)logického systému na Zemi

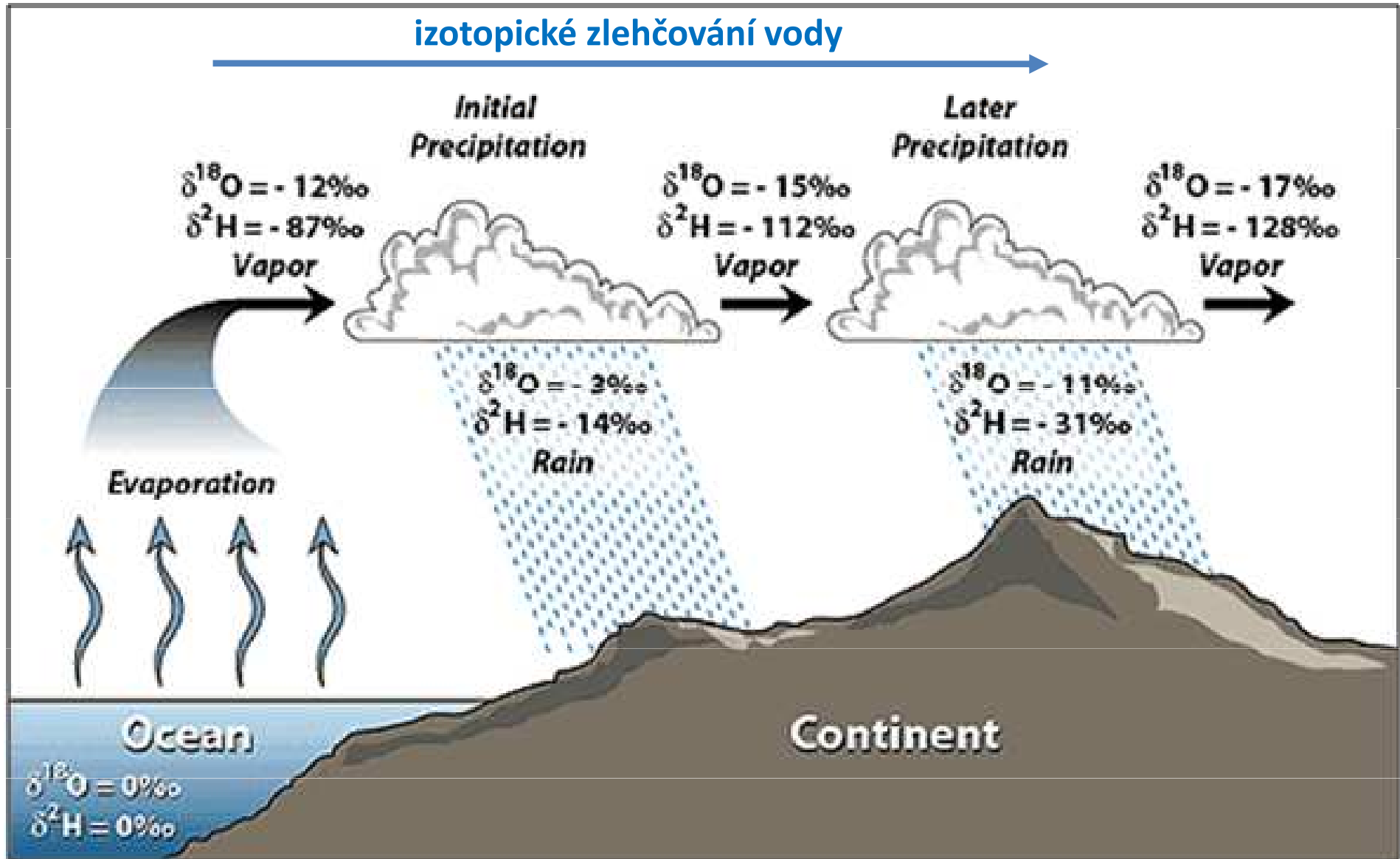
Vliv na výsledný poměr izotopů $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ má:

- nadmořská výška infiltrace srážek
- vzdálenost místa infiltrace od moře
- teplota vzduchu v místě infiltrace srážek
- salinita vod v místě jejich výparu

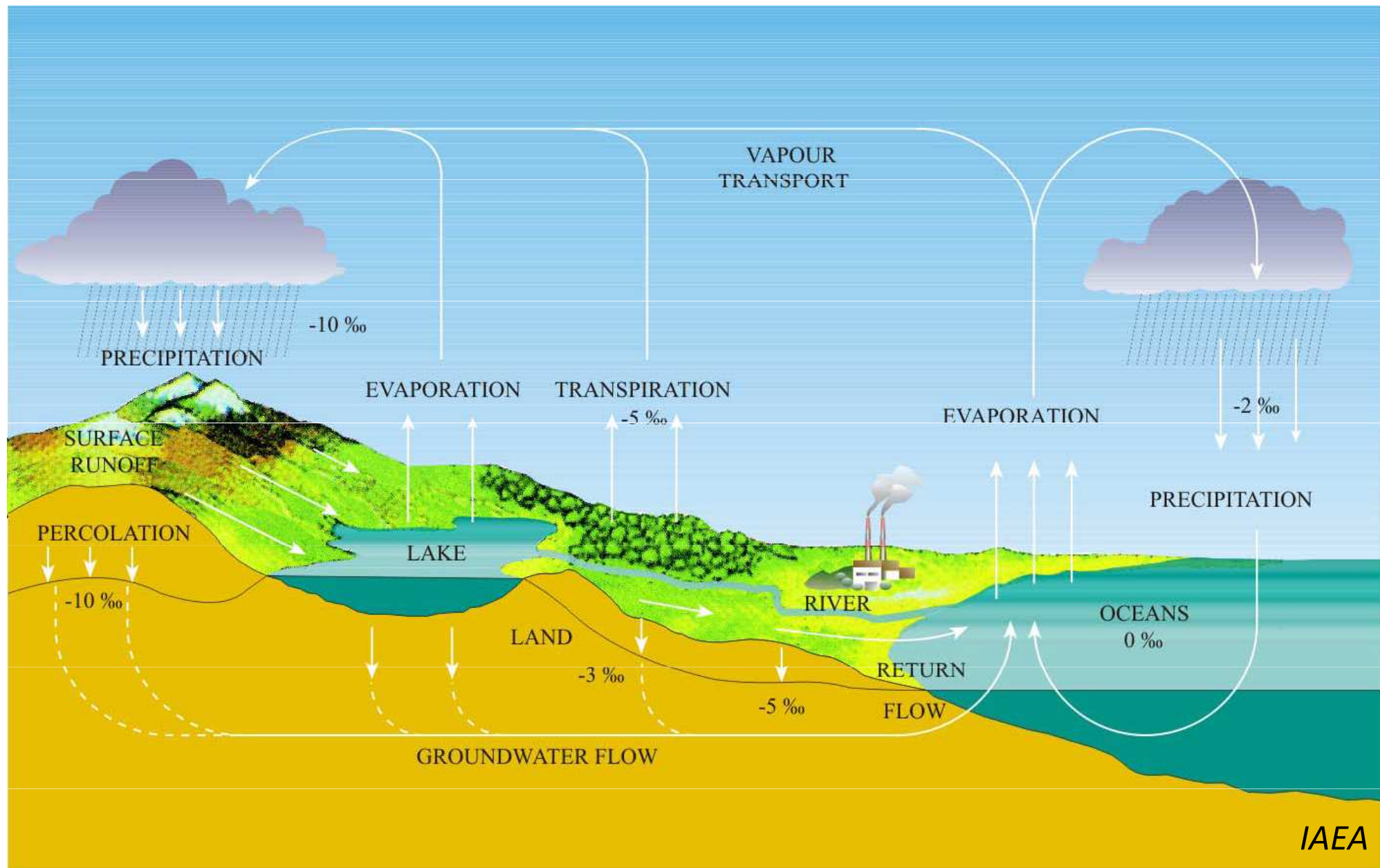
Frakcionace izotopů ve vodním prostředí



Frakcionace izotopů ve vodním prostředí

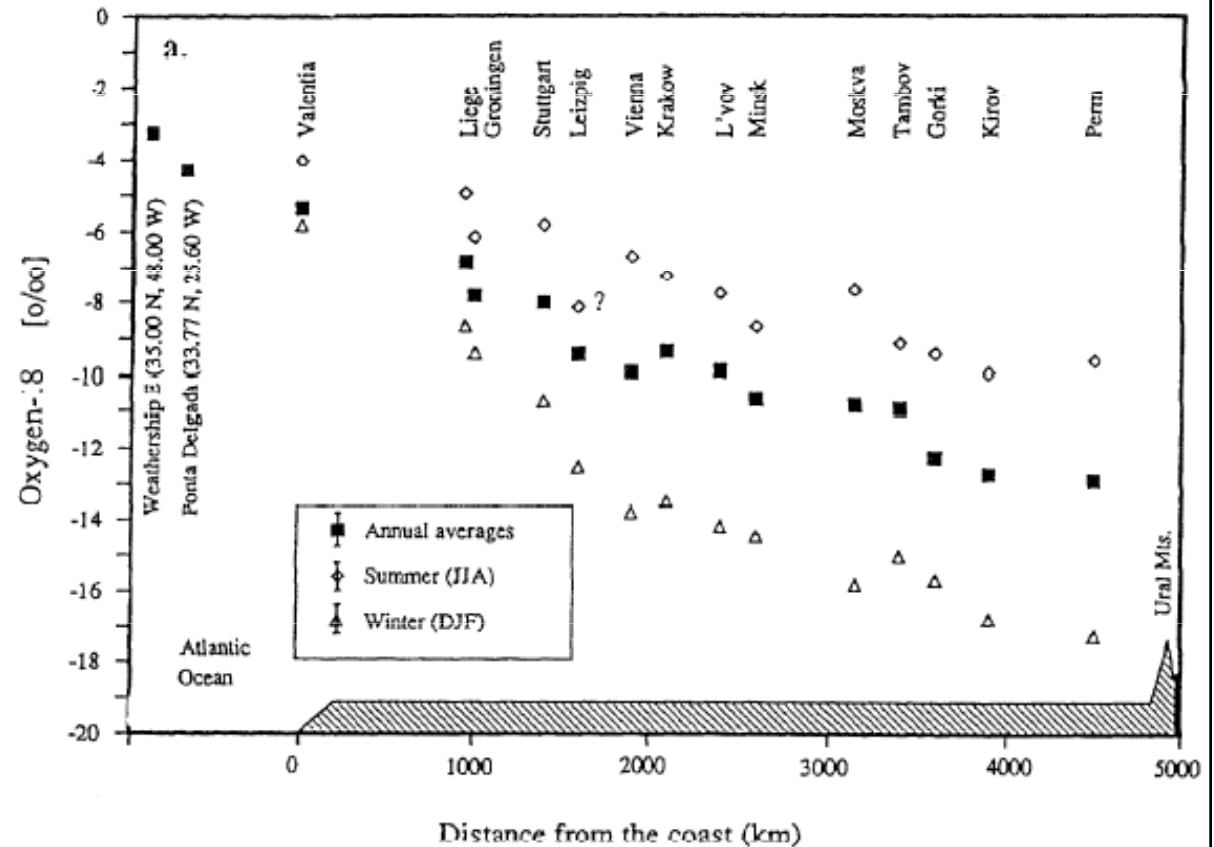
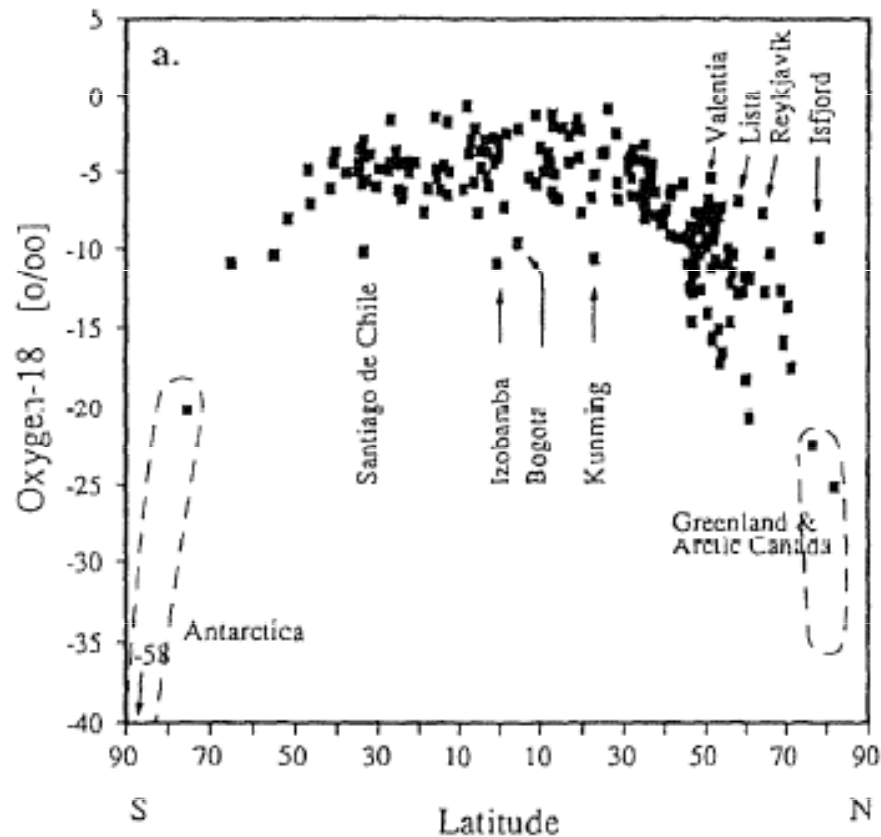


Frakcionace izotopů ve vodním prostředí



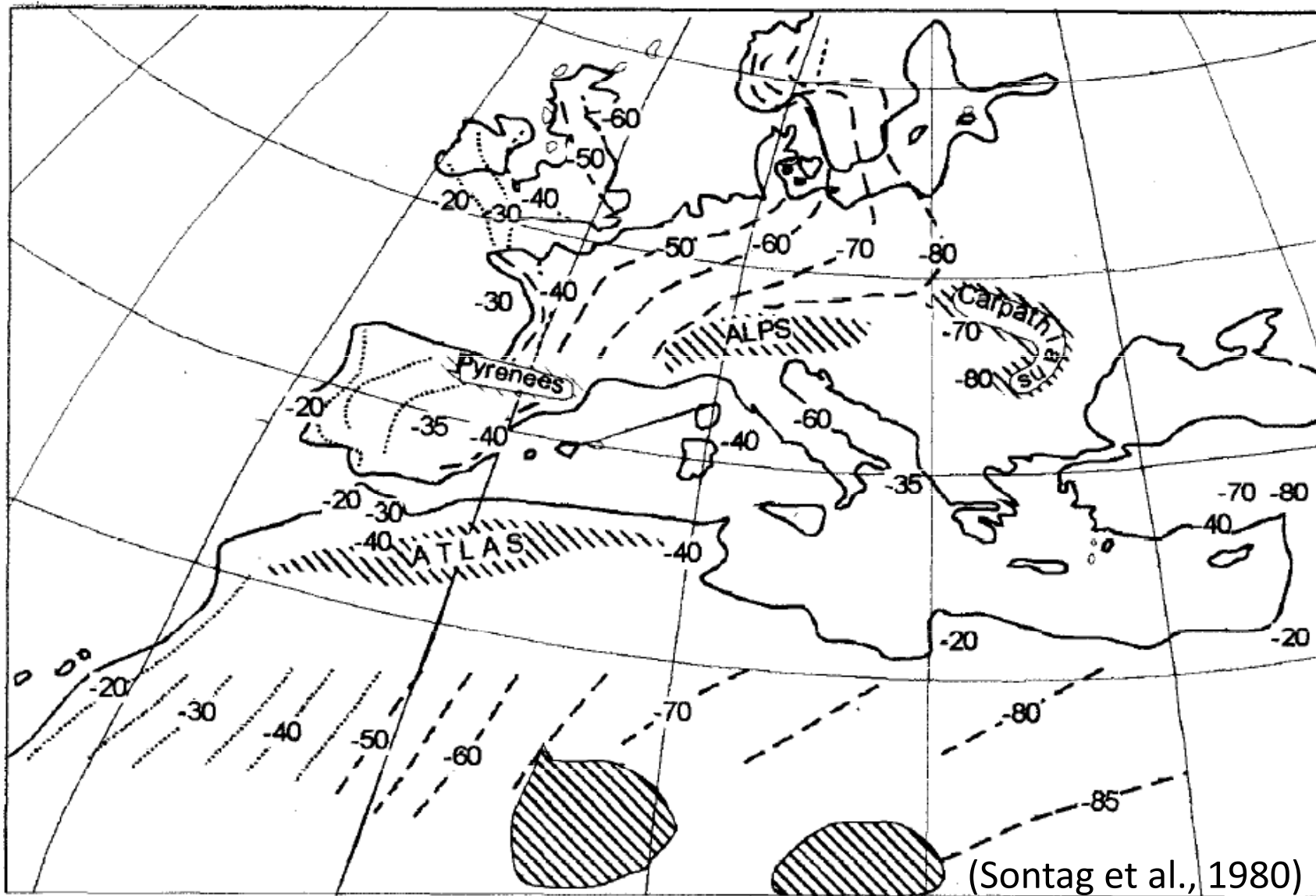
Izotopové složení vody vs. vzdálenost

Deficit ^{18}O se zvyšuje s rostoucí vzdáleností od zdroje par tedy od moře - Rayleighova destilace těžších izotopů z vodních par.



Izotopové složení vody vs. vzdálenost

Deficit 2H v podzemní vodě kvartérních zvodní se zvyšuje s rostoucí vzdáleností od Atlantského oceánu jakožto zdroje vod kvartérních zvodní.



Izotopové složení vody vs. teplota

Deficit ^{18}O se snižuje s rostoucí teplotou vzduchu v mracích –
určení teploty vzduchu v době infiltrace vod.

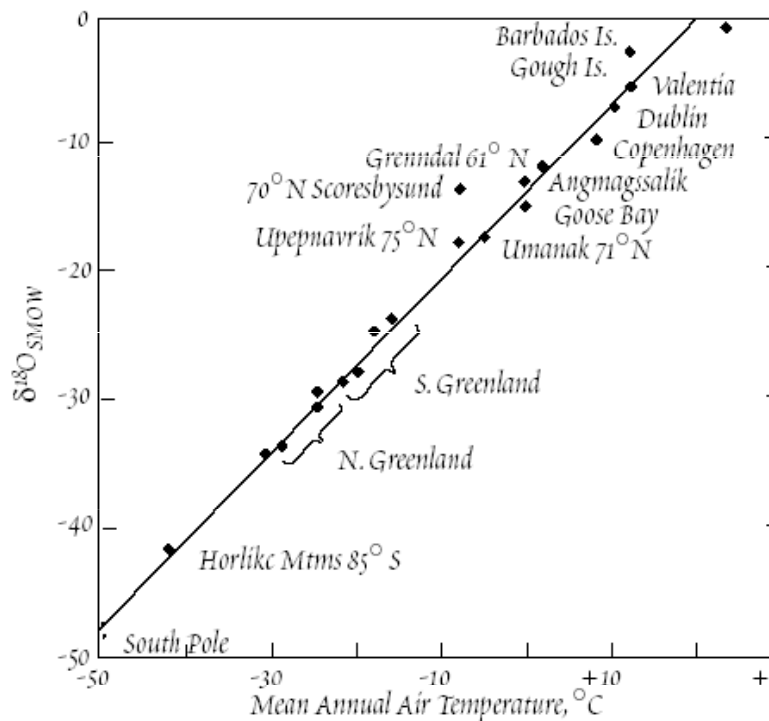


Figure 9.8. Variation of $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation as a function of mean annual temperature.

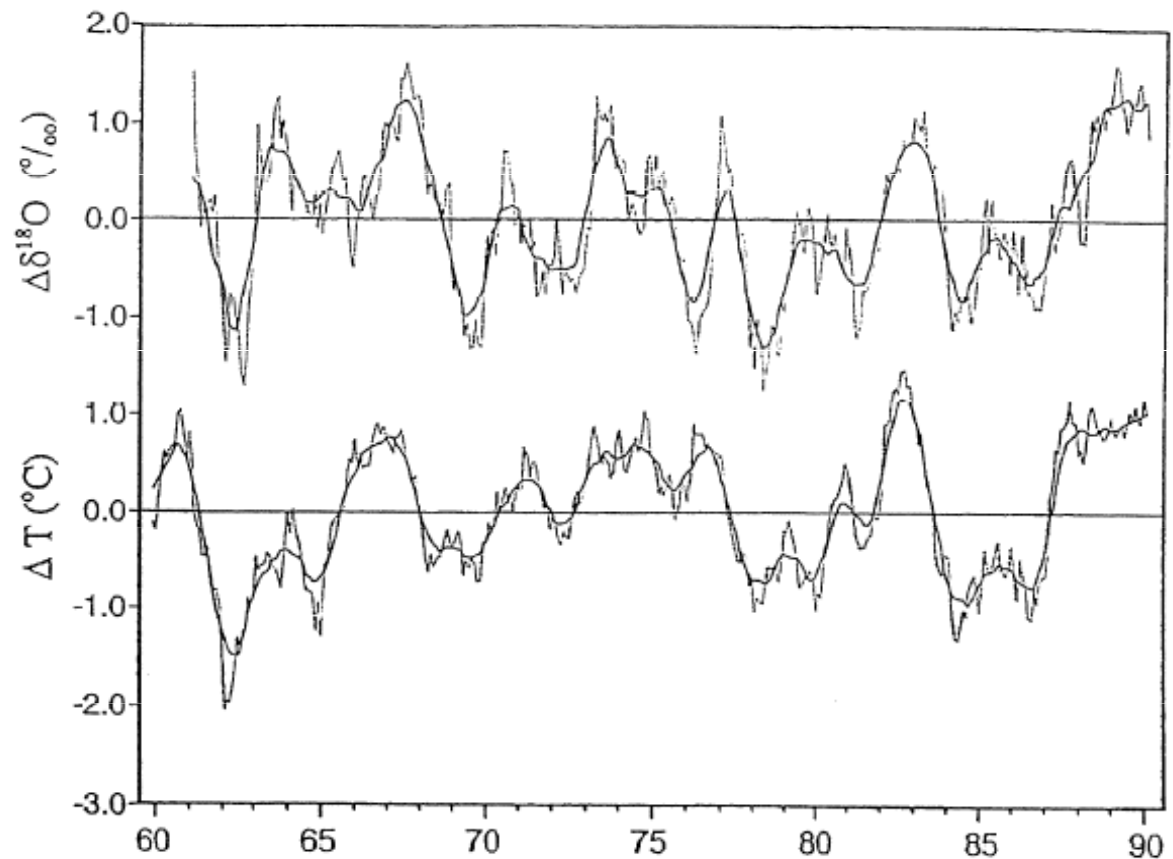
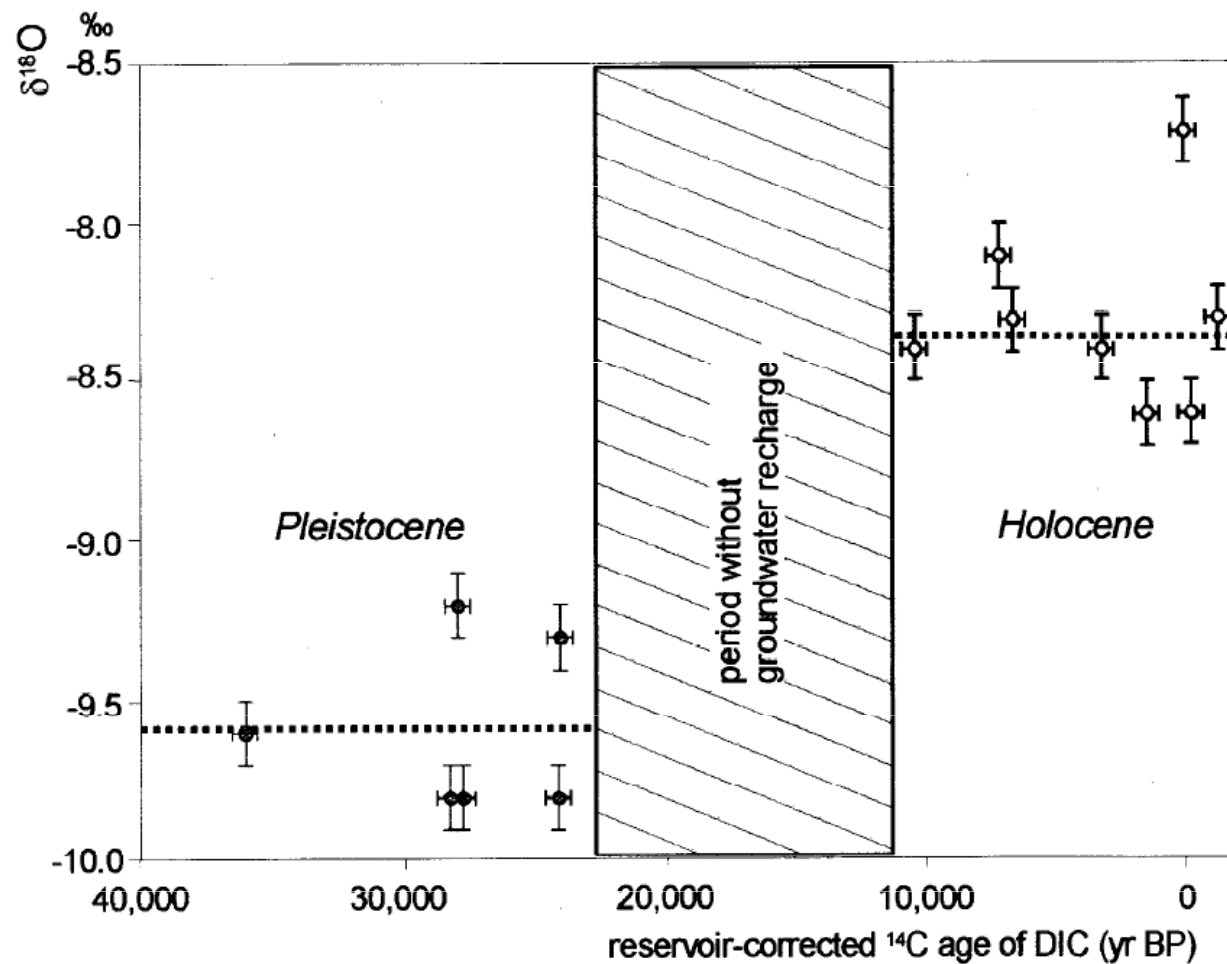


Fig. 20. Long-term trend curves of $\delta^{18}\text{O}$ and surface air temperature for the Vienna station. The trend curves $\Delta\delta^{18}\text{O}$ and ΔT were calculated by applying a 12-month running average over the monthly time series and subtracting the resulting curves from the long-term annual means of $\delta^{18}\text{O}$ and temperature (broken lines). The resulting curves were then smoothed by applying again a 12-month running average (heavy lines).

Relativní určení stáří vod

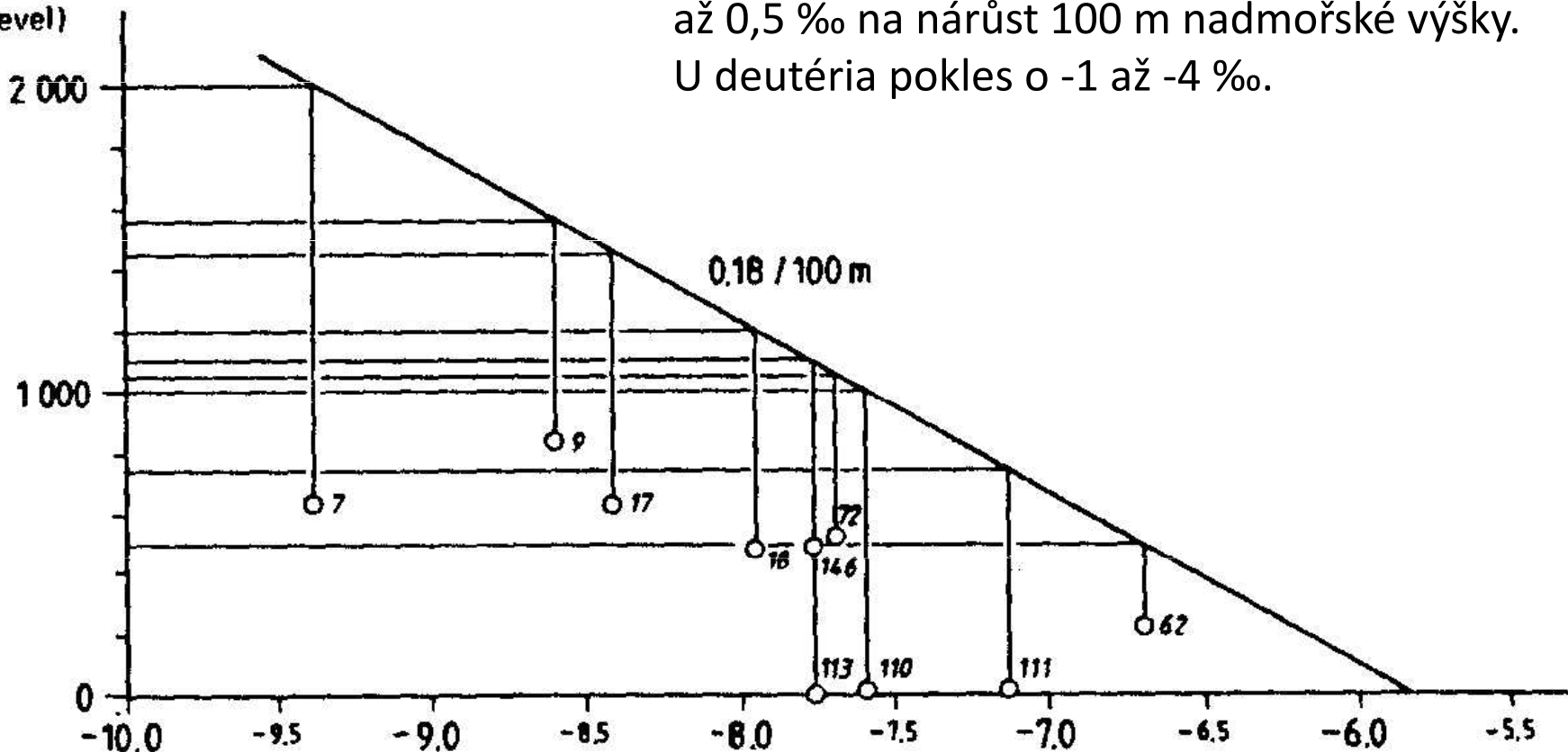
- Odraz teploty v době vzniku podzemních vod
- Deficit ^{18}O v podzemních vodách pocházejících z Pleistocénu a Holocénu v jižní Anglii (podle Bath et al. 1979).



Izotopové složení vody vs. nadmořská výška

Deficit ^{18}O se zvyšuje s rostoucí nadmořskou výškou, určení nadmořské výšky infiltrační zóny.

ALTITUDE
(metres above
sea level)

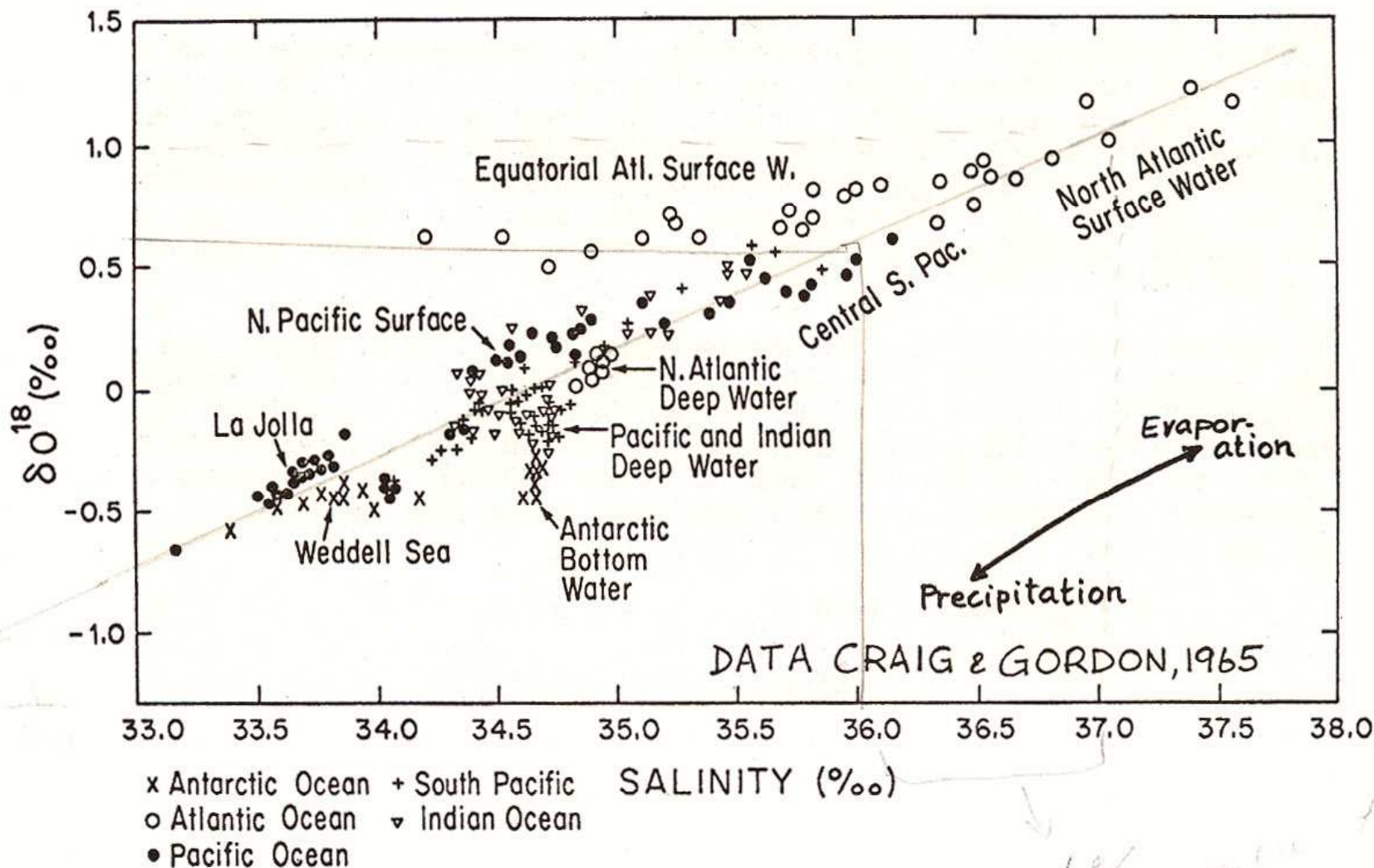


Obvykle ochuzení vod o ^{18}O v intervalu -0,15 až 0,5 ‰ na nárůst 100 m nadmořské výšky. U deutéria pokles o -1 až -4 ‰.

(Luis Araguás, IAEA, 2010) $\delta^{18}\text{O}$ (‰)

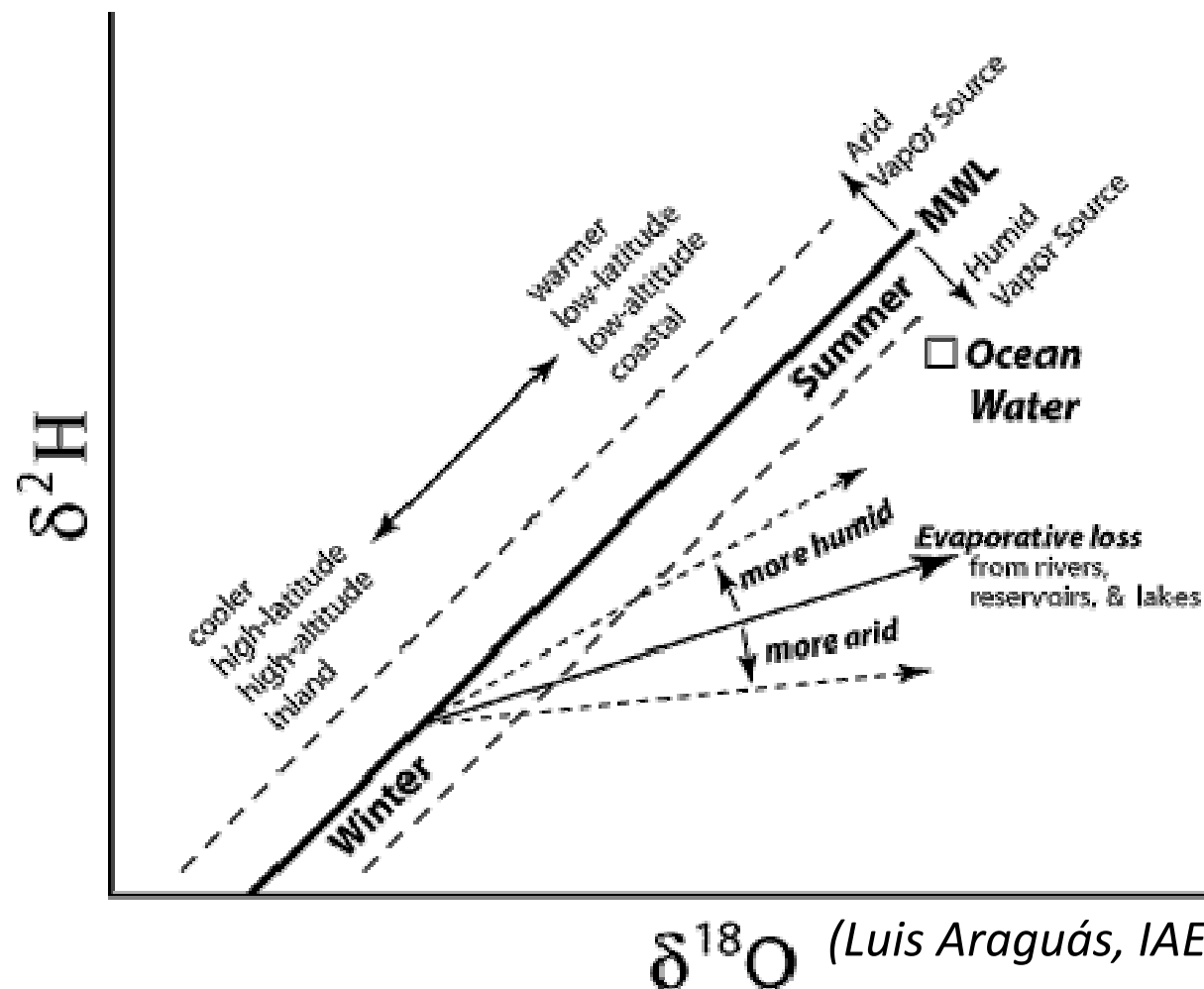
Izotopové složení vody vs. salinita

Deficit ^{18}O se snižuje s rostoucí salinitou vody v oceánu.



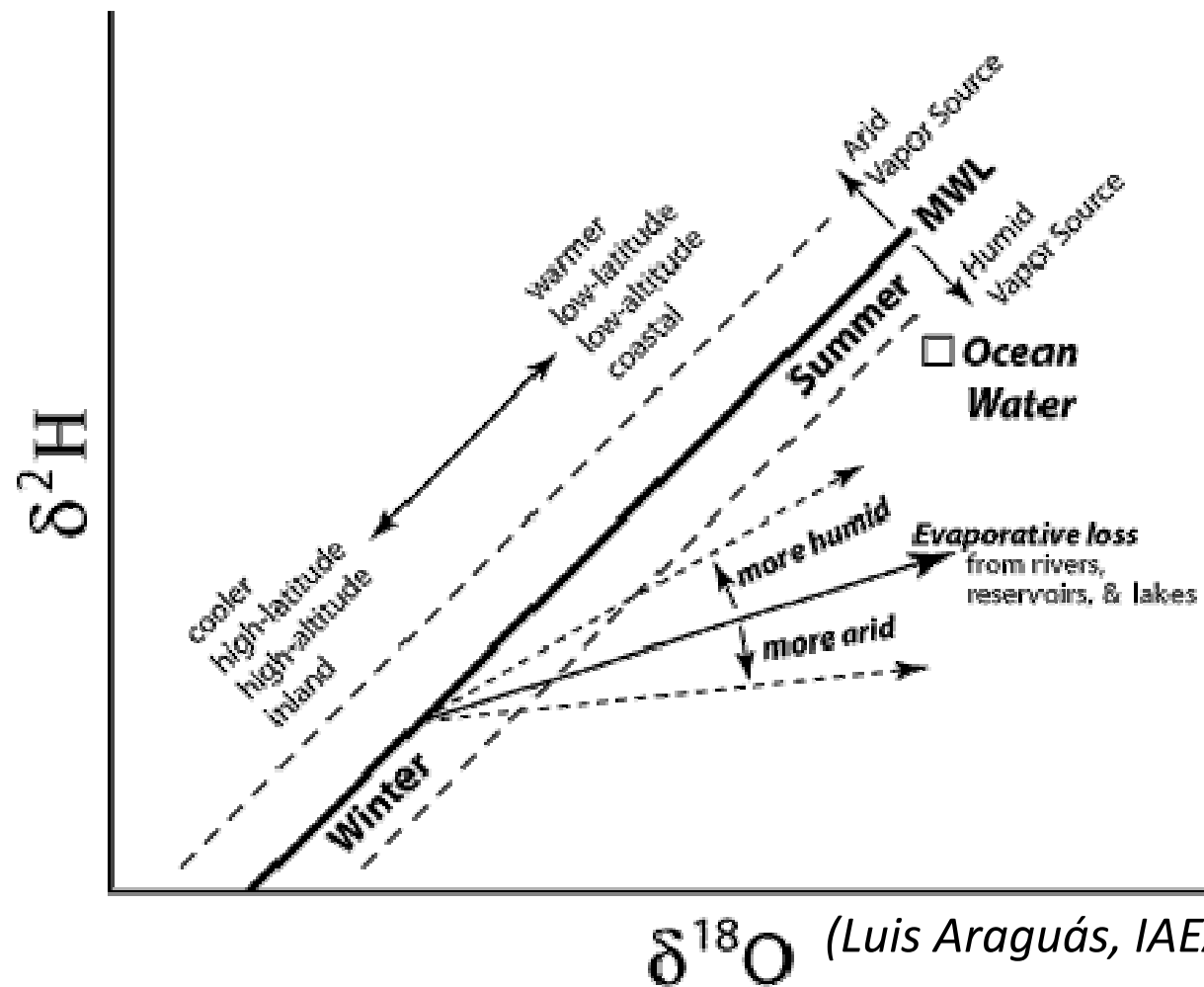
Global Meteoric Water Line

- Dlouhodobé pozorování potvrdilo lineární korelaci mezi $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ reprezentovanou rovnicí $\delta\text{D} = 8(\delta^{18}\text{O}) + 10$
- Pomocí této linie lze identifikovat prostředí v době infiltrace (vzniku) vzorkovaných vod



Local Meteoric Water Line

- Dlouhodobé pozorování potvrdilo lineární korelaci mezi $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ reprezentovanou rovnicí $\delta\text{D} = 8(\delta^{18}\text{O}) + 10$
- Pomocí této linie lze identifikovat prostředí v době infiltrace (vzniku) vzorkovaných vod



Vliv evaporace

- Deuterium excess

Indikátor paleoklimatu, je funkcí průměrné relativní humidity v atmosféře nad oceánem (východní středomoří +22 ‰ (izotopicky těžší oproti GWML = 10 ‰) a nad Antarktidou 0 ‰

- Efekt evaporace

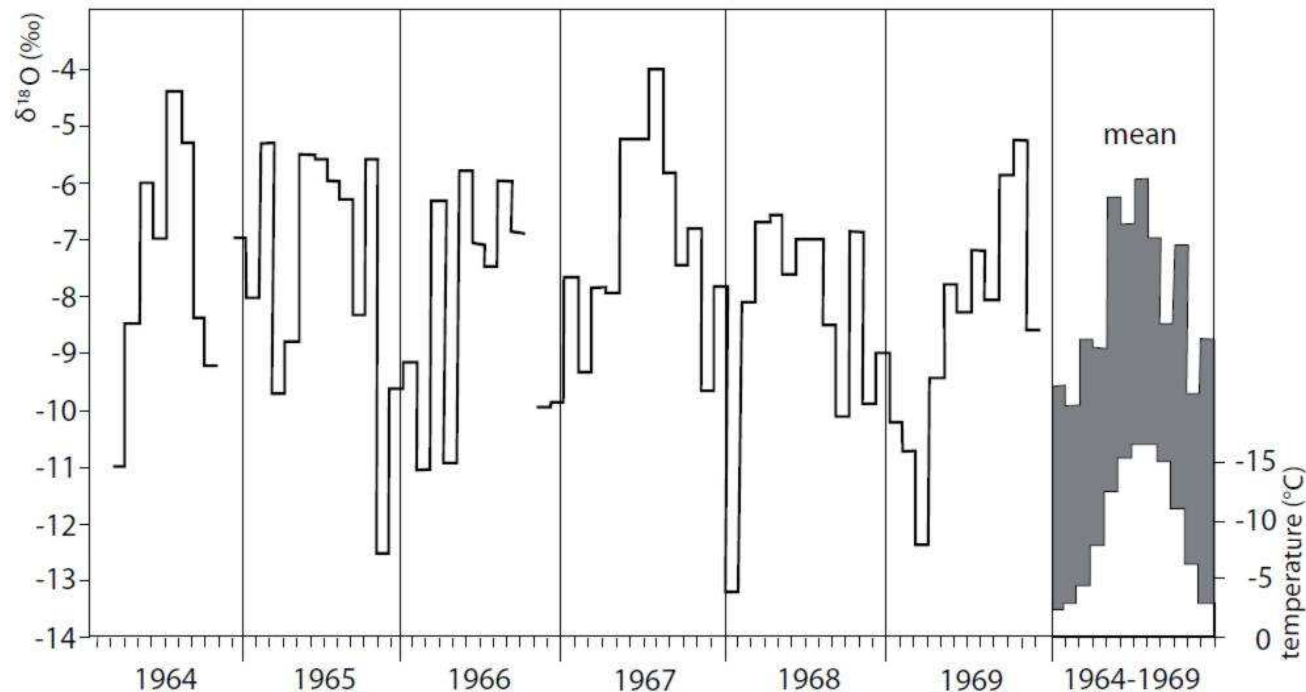
Obohacení vody těžšími izotopy. Lineární regrese prokládající vody se sklonem 4 (evaporace z povrchových vod) až 2 (evaporace z nenasaturované zóny) je typický pro vody, které byly v době vzniku ovlivněny evaporací

Vliv teploty

Vodní molekuly s různou molekulární hmotností mají různé tlaky par, proto molekuly lehčí snadněji přecházejí do par. Tento proces je teplotně závislý – frakcionace, v zimě jsou srážky izotopicky lehčí.

Teplotní koeficient:

- pro ^{18}O je 0,58 ‰ na jeden $^{\circ}\text{C}$ nebo méně (přibližní oblasti 0,2)
- teplotní koeficient pro ^2H je 5,6 ‰ na jeden $^{\circ}\text{C}$ nebo méně

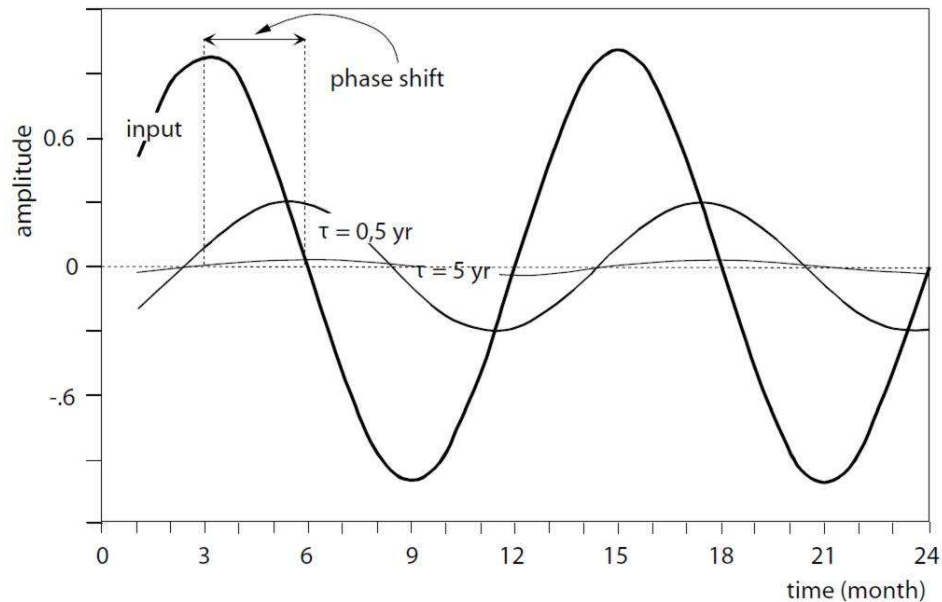


Vliv teploty

Určení absolutního stáří vody

Sezónní kolísání izotopového složení

- Sezónní trend lze popsat sinusoidou jejíž amplituda může u mladých podzemních vod určit jejich čas vzniku - do 5 let

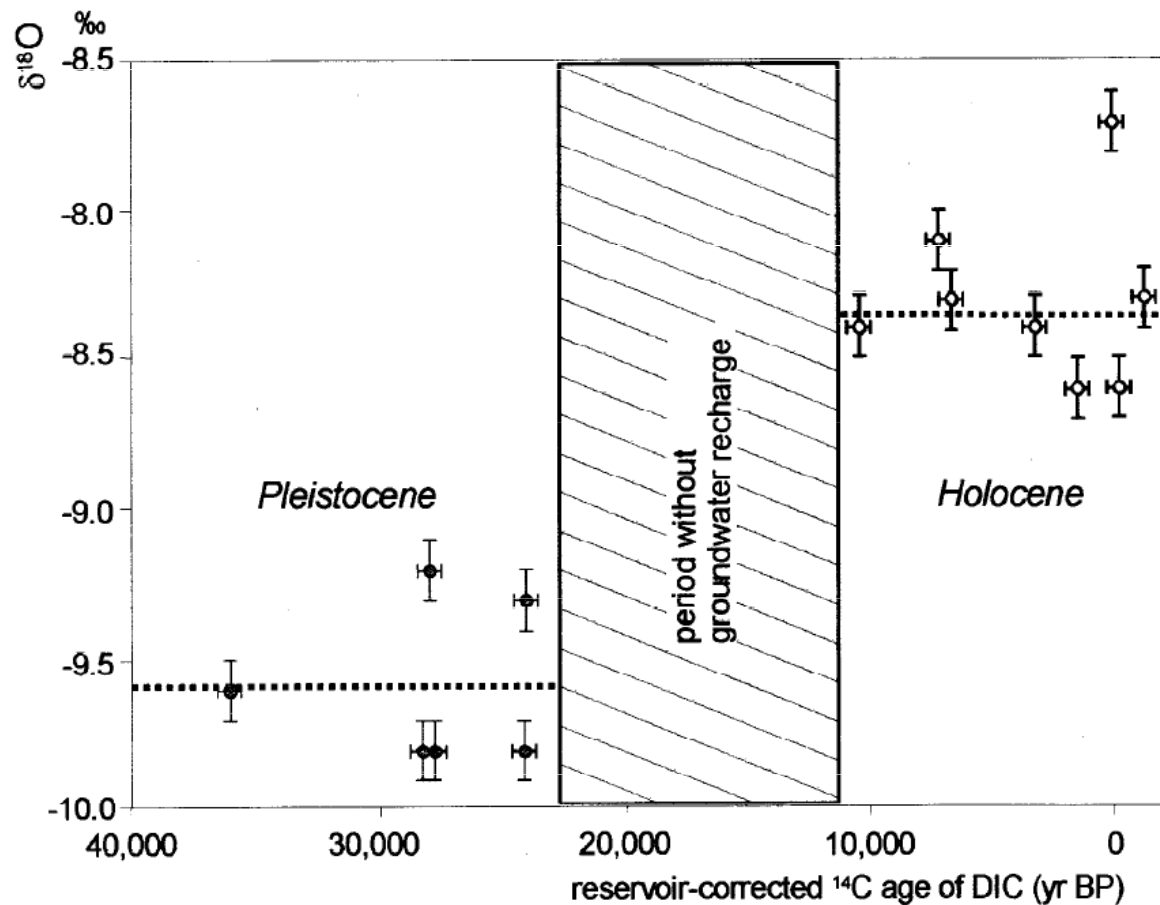


- Separace podzemního odtoku z hydrogramu

Vliv teploty

Určení absolutního stáří vody

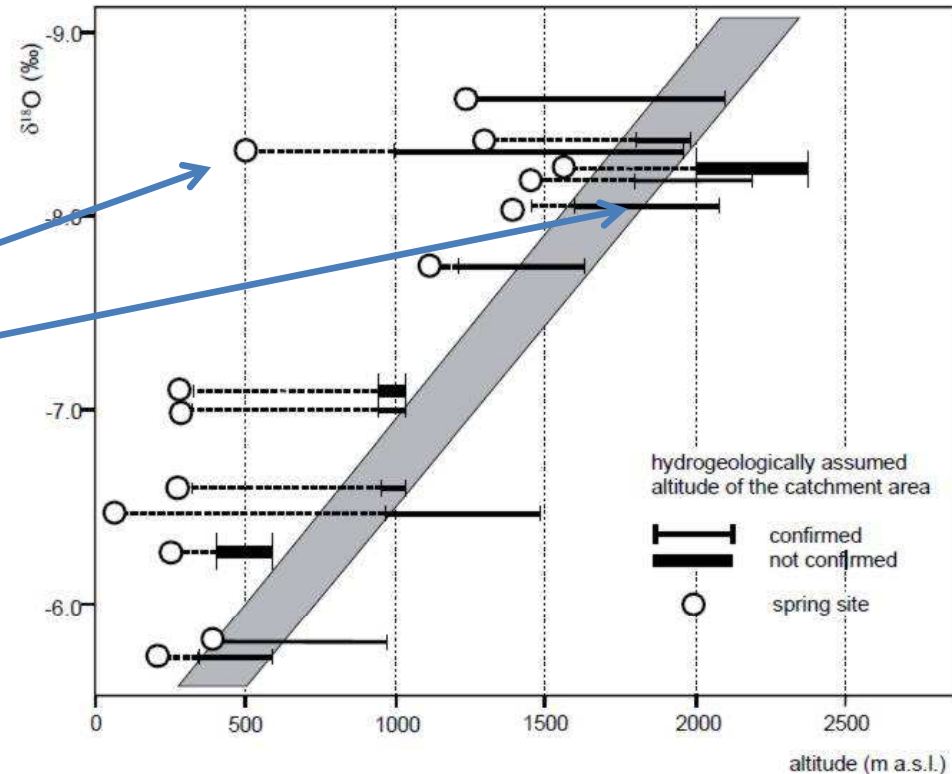
- Určení stáří vod na základě výrazných změn klimatu – doby ledové, meziledové
→ Pleistocén a Holocén
- Během dob ledových srážky vlivem nižších teplot izotopicky lehčí (v Evropě o 1,5 ‰ až 2,0 ‰ ^{18}O)



Vliv nadmořské výšky

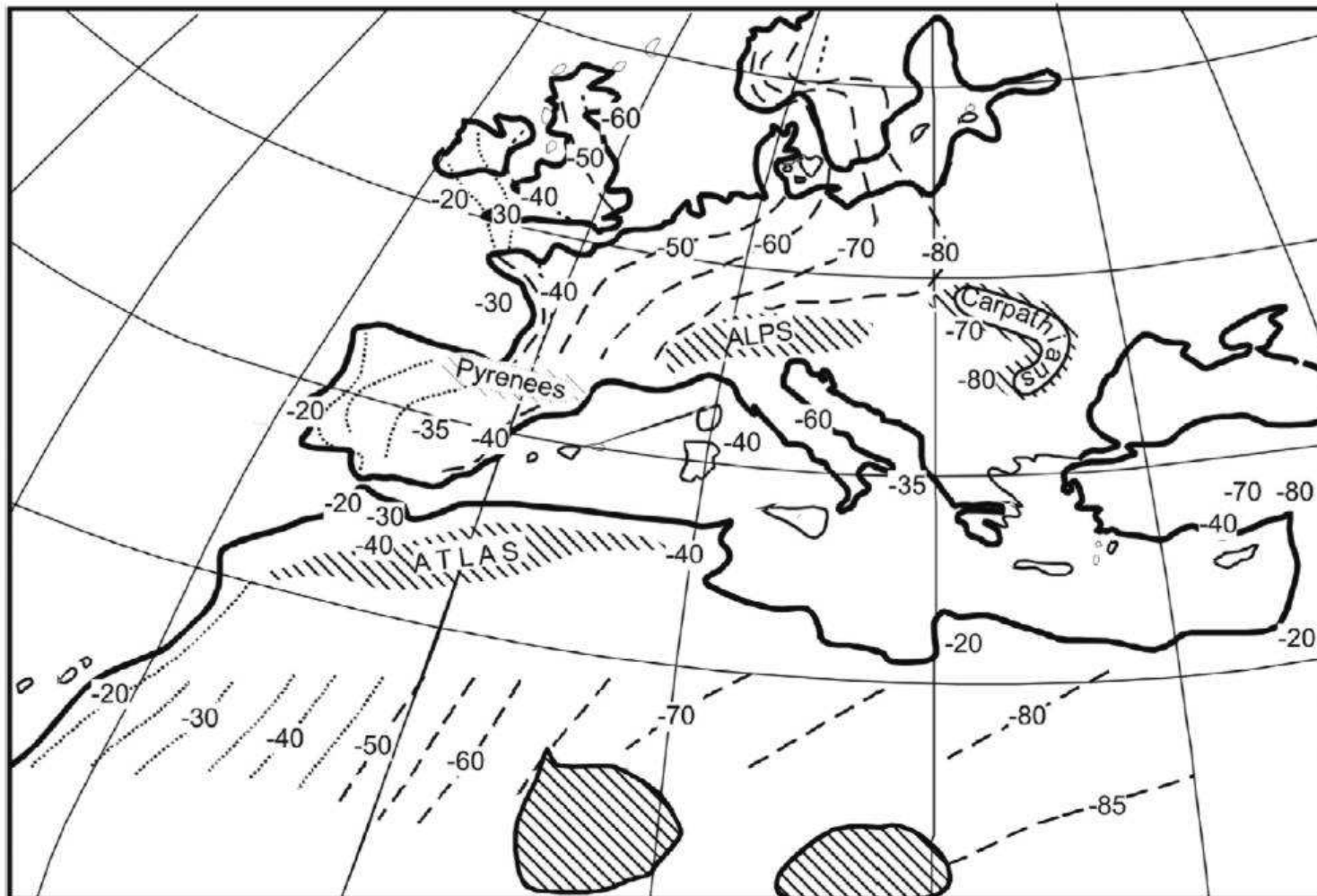
- S rostoucí nadmořskou výškou klesá teplota a mění se izotopové složení
- Ve vyšších nadmořských výškách jsou srážky izotopicky lehčí
- Výškový gradient pro $\delta^{18}\text{O}$ je od -0,15 do 0,4 ‰ na 100 m, pro $\delta^2\text{H}$ cca 8krát vyšší
- Podle této závislosti lze posoudit nadmořskou výšku oblasti infiltrace podzemních vod, vzorkované body však od sebe nesmějí být příliš vzdáleny, protože vliv nadmořské výšky by mohl být převážen tzv. kontinentálním efektem.

pozice míst drenáže
je níže než pozice
infiltračních oblastí



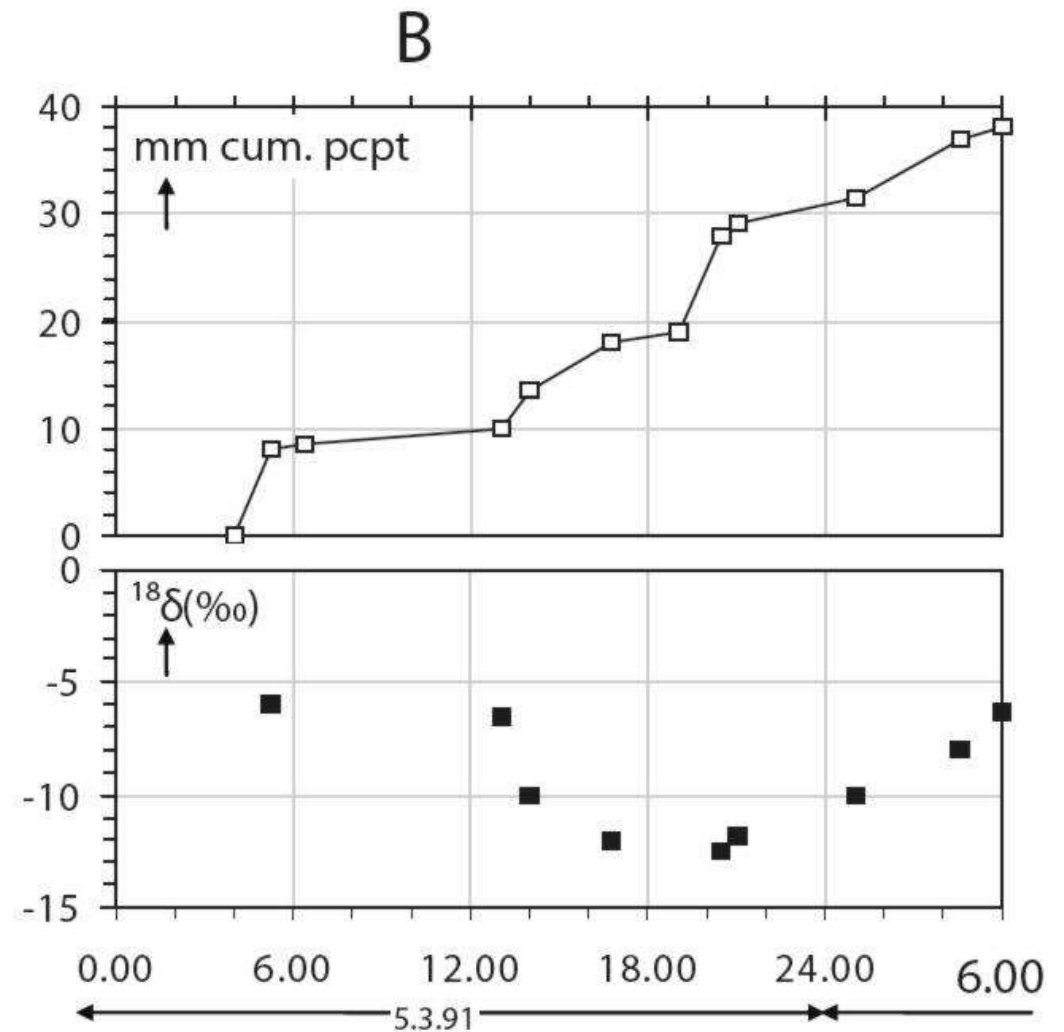
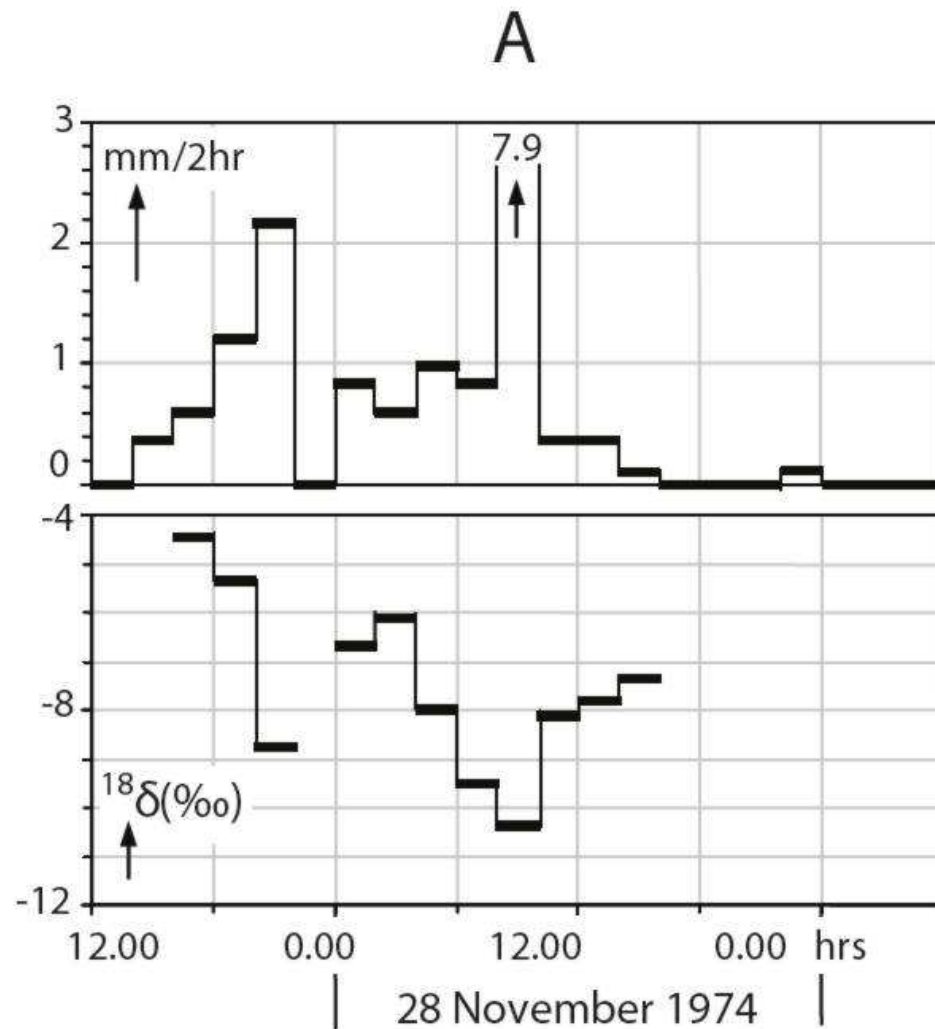
Kontinentální efekt

- Během postupu mraku nad kontinentem dochází ke kondenzaci par
- Do kondenzované fáze přednostně vstupují těžší molekuly, tedy $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$
- Výsledný prostorový vzorec rozdělení isotopového složení je dán morfologií terénu a vzdáleností od zdroje vodních par



Vliv objemu srážek

- Intenzivní náhlé dešťové srážky způsobují výraznější ochuzení o těžší izotopy než mírný déšť



Využití stabilních izotopů v hydrogeologii

- Určení místa infiltrace podzemních vod
 - paleovody – izotopicky odlišné od současných srážek (databáze GNIP), důležitým ukazatelem je především d excess (nadbytek ^2H při zastoupení ^{18}O na WML 0,0)
 - nadmořská výška oblasti infiltrace a vzdálenost od zdroje vodních par
- Určení doby infiltrace podzemních vod
 - velmi mladé vody – sezónní kolísání izotopového složení
 - určení klimatických poměrů v době vzniku vod a datování absolutního stáří podzemních vod podle studií pylů vs. ^{14}C , jezerních sedimentů vs. ^{14}C (Pleistocén až Holocén – období výrazných a četných klimatických změn)

Příklady využití GMWL

Viz prezentace *Luise Araguáse*:

Workshop on Flow-path characterization,
Munich, 29 June 2010, IAEA

Zdroj:

[www.bioforsk.no/ikbViewer/Content/96922/ARAGUAS_Workshop_Flowpat
h%20Characterization.pdf](http://www.bioforsk.no/ikbViewer/Content/96922/ARAGUAS_Workshop_Flowpath%20Characterization.pdf)