

# **Použití přirozených stopovačů obsažených v podzemních vodách pro stanovení průměrné doby zdržení vody v horninovém prostředí**

**Renáta Kadlecová 1), Jiří Bruthans 2) a František Buzek 1)**

**1) Česká geologická služba, Klárov 3/131, 11821 Praha 1**

**2) Universita Karlova, ústav hydrogeologie, Albertov 6, 120 00 Praha**

*e-mail: kadla@cgu.cz*

## Stopovače se pohybují spolu s vodou horninovým prostředím a mají obdobné vlastnosti jako běžné složky podzemní vody

Používají se tam, kde dobu zdržení nelze ani řádově odhadnout z hydraulických vlastností kolektoru

stopovače lze dělit podle způsobu zavádění

**přirozené** (environmentální)

$\delta^{18}\text{O}$  a  $\delta^{15}\text{N}$

freony a  $\text{SF}_6$

tritium

$^{14}\text{C}$

atd.

**umělé** (injektované)

fluorescein

chlorid sodný

atd.

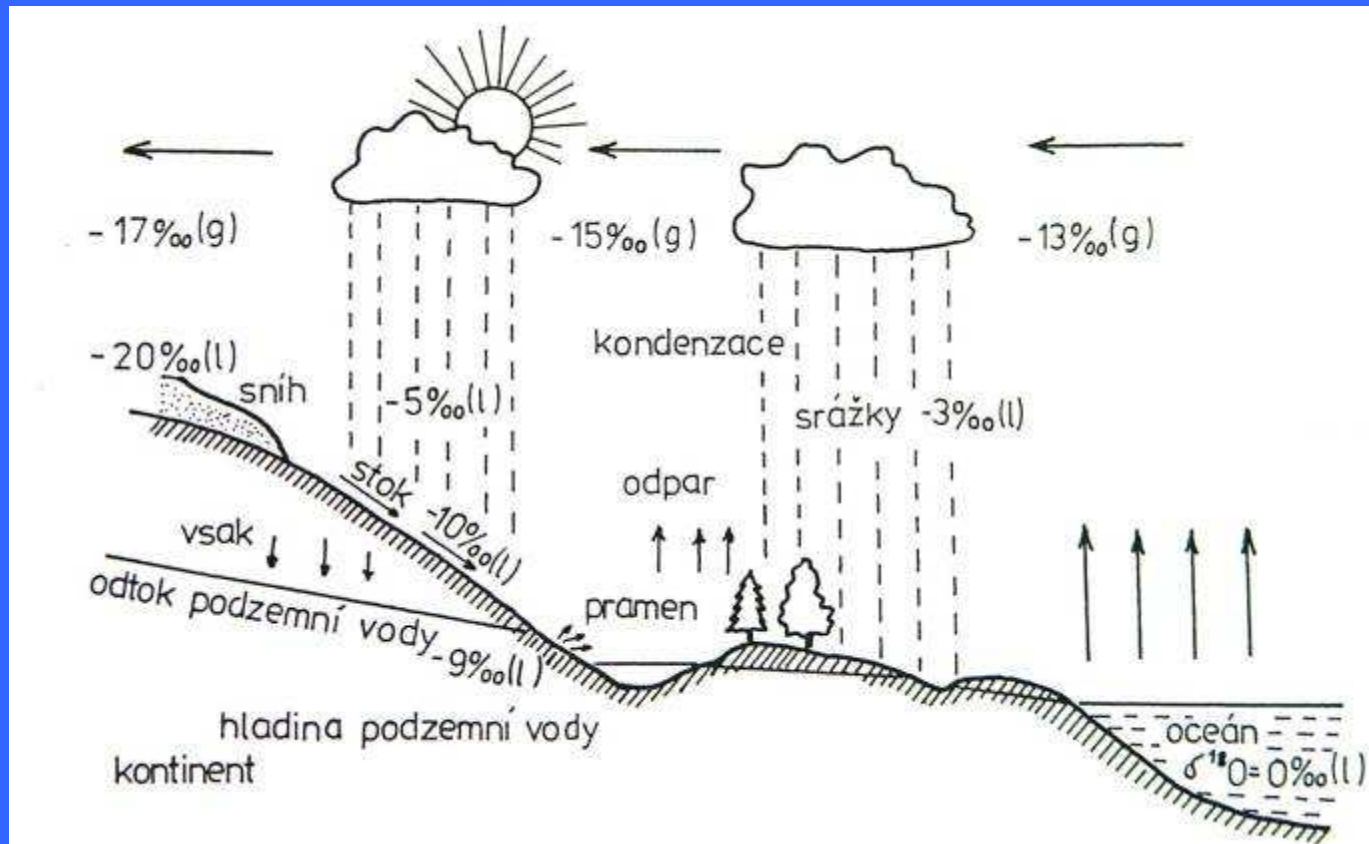
- ❖ Přírodní stopovače se dostávají do horninového prostředí rozptýleně přes celý povrch území spolu se srážkovou vodou
- ❖ umožňují studovat horninové prostředí s výrazně delší dobou zdržení než je možné pomocí uměle injektovaných látek např. fluorescein, chlorid sodný
- ❖ jednotlivé přírodní stopovače indikují s ohledem na své vlastnosti rozdílnou dobu zdržení v horninovém prostředí
- ❖ obsahy přírodních stopovačů se vyjadřují různým způsobem (jako poměr stabilních izotopů ku standardu, koncentrace u freonů a SF<sub>6</sub>, aktivita u radiouhlíku a tritia)

- pro studium střední doby zdržení v řádu měsíců až 3 let se používá  $\delta^{18}\text{O}$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{vzorek}} = \left( \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{vzorek}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ (‰) SMOW}$$

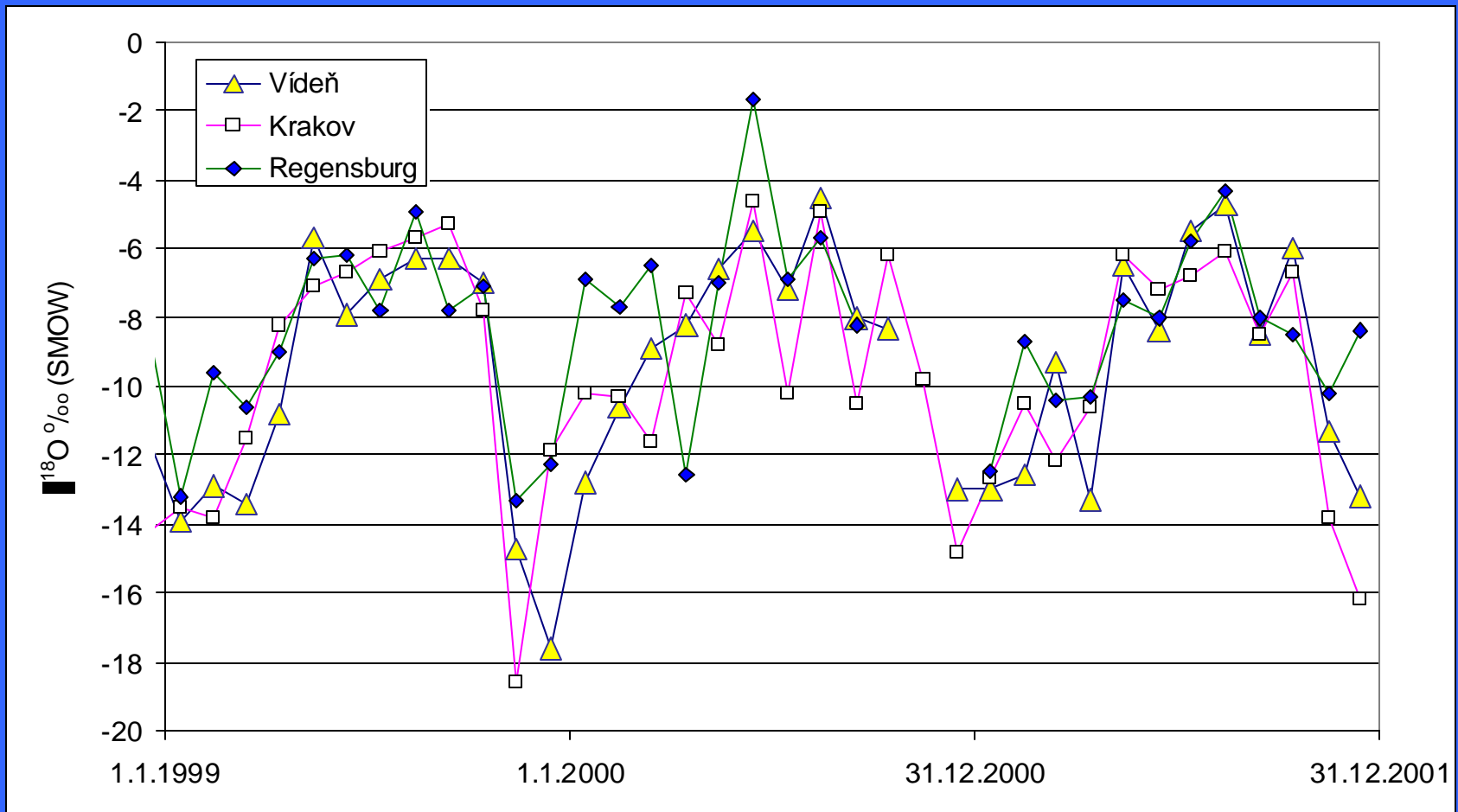
- pro střední doby zdržení v řádu let až desítek let se používají tritium, freony,  $\text{SF}_6$  a  $^{85}\text{Kr}$
- pro střední doby zdržení v řádech tisíců až desítek tisíc let se používá  $^{14}\text{C}$

Izotop  $\delta^{18}\text{O}$  je stabilním izotopem obsaženým přímo v molekule  $\text{H}_2\text{O}$ , proto je vhodným stopovačem pro sledování jejího pohybu v horninovém prostředí



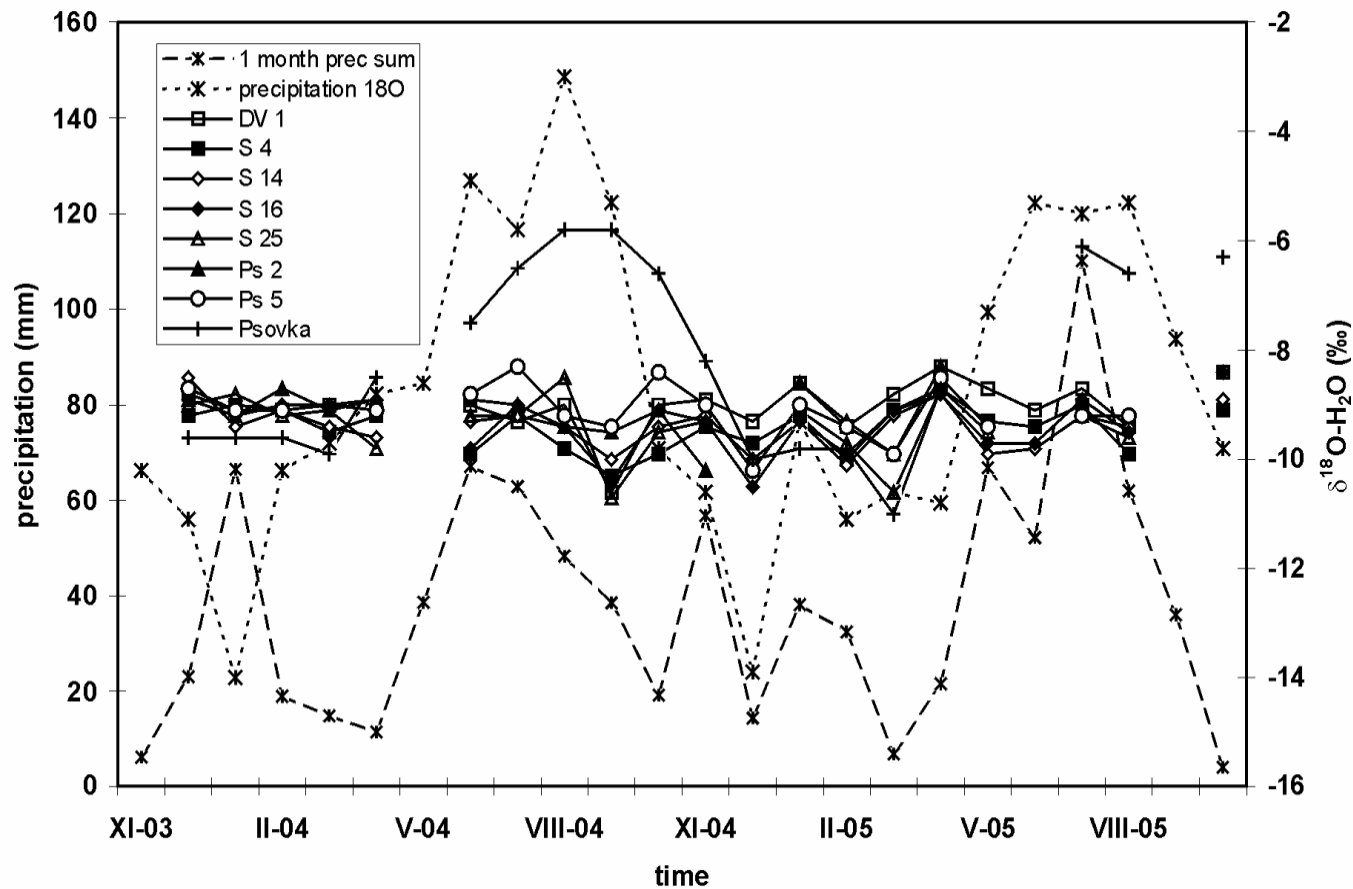
(Hladíková  
1988)

Izotopové složení kyslíku vody má ve srážkových vodách výrazný sezónní chod odpovídající daným geografickým a klimatickým podmínkám



(IAEA/WMO 2006)

- Průběh hodnot  $\delta^{18}\text{O}$  ve srážkách v určitém období (vstup do systému) je možné porovnat s průběhem hodnot  $\delta^{18}\text{O}$  ve vzorkované vodě (výstup ze systému).
- Míry a charakter utlumení kolísání hodnot mezi vstupem a výstupem ze zkoumaného systému odpovídá střední době zdržení vody v systému (v podzemí).

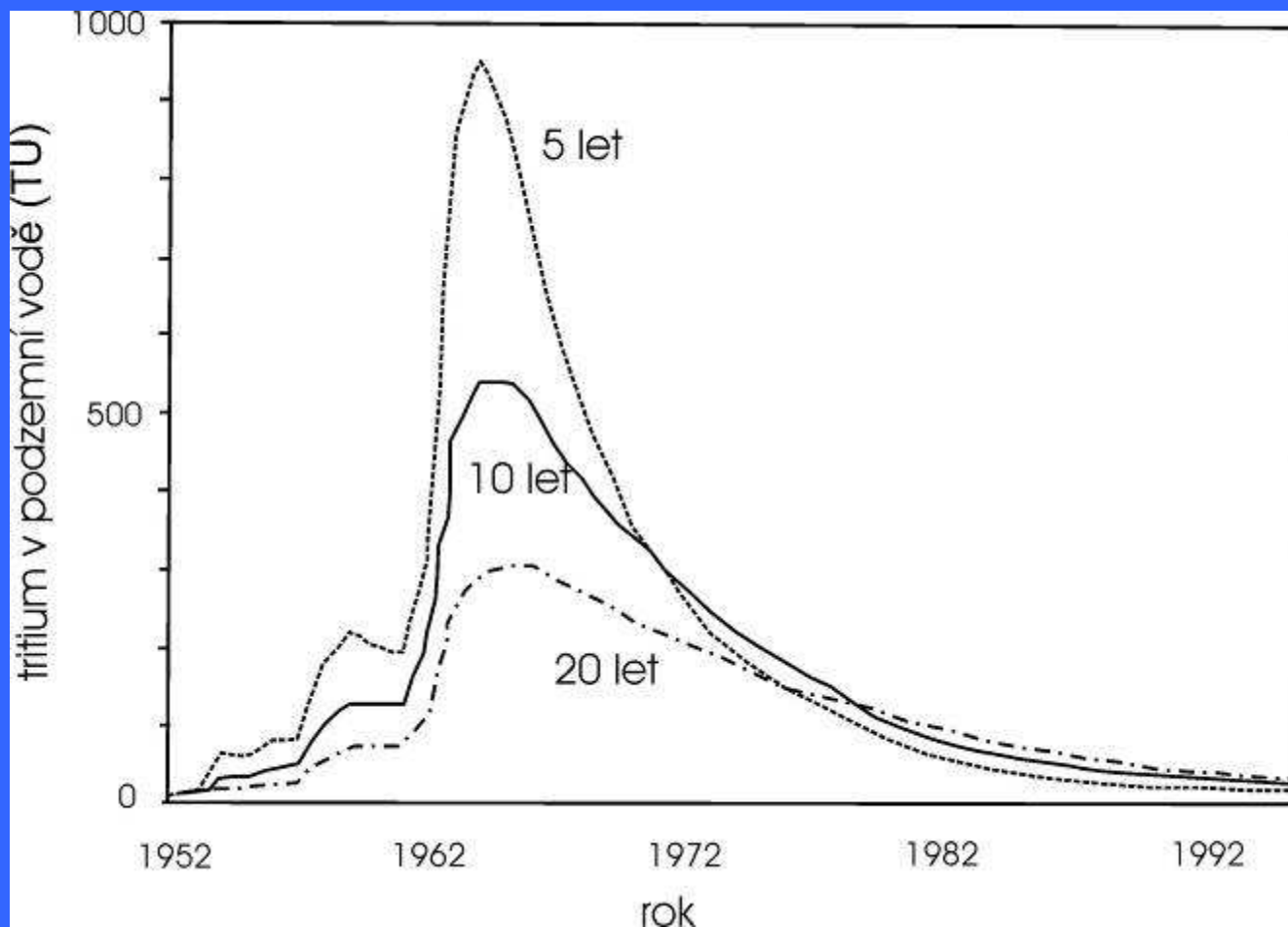


Závislost  $\delta^{18}\text{O}$  srážek, Pšovky a vrtů v oblasti Řepínský důl na čase spolu s měsíčními srážkovými úhrny v oblasti.

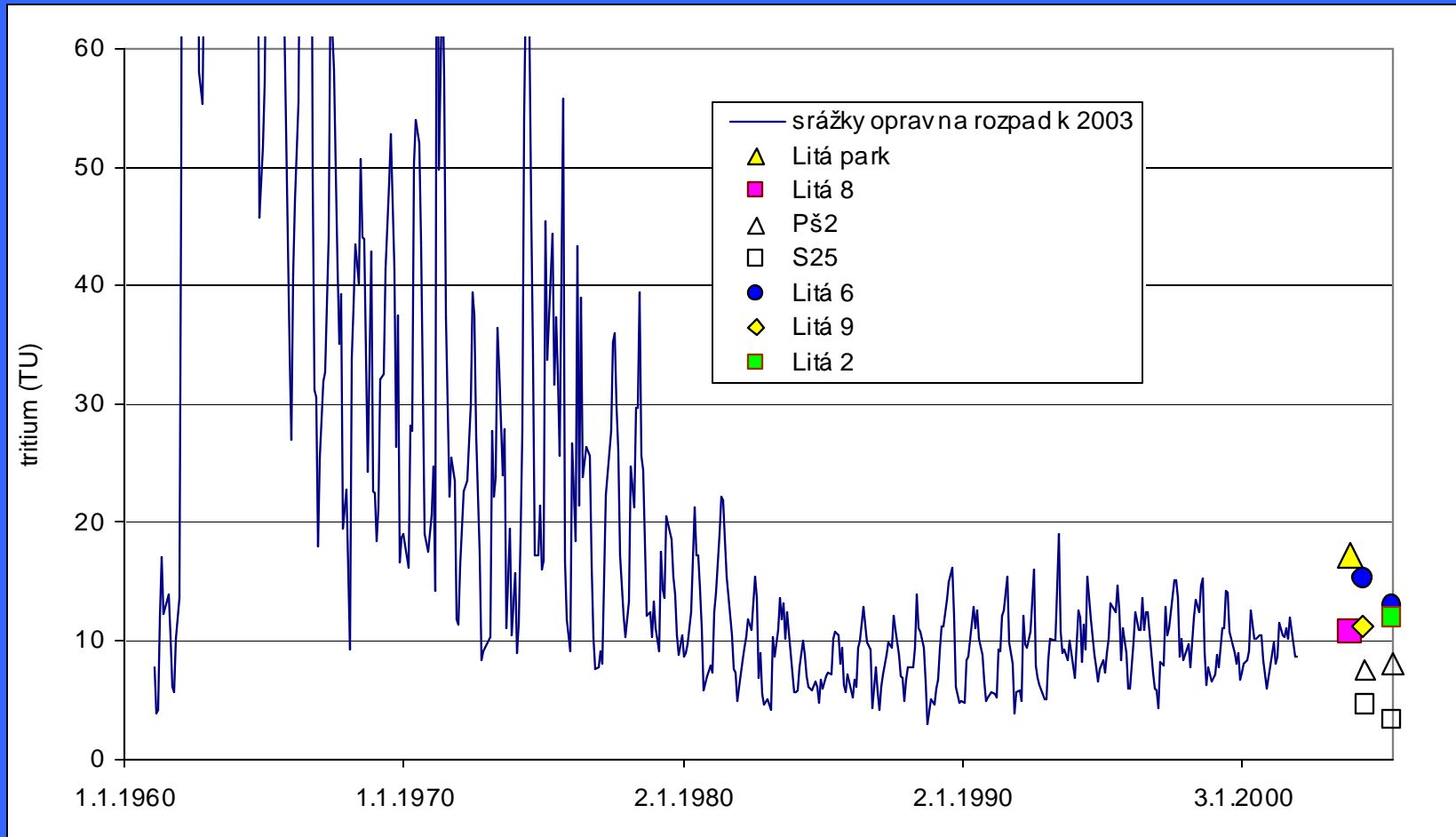
**Tritium ( $^3\text{H}$ )** je obsaženo přímo v molekule vody, takže je vhodným stopovačem pro sledování jejího pohybu v horninovém prostředí.

- ★ Tritium se vytváří v atmosféře při reakci izotopu dusíku  $^{14}\text{N}$  s neutrony. Po oxidaci na vodu se tritium zapojuje do hydrologického cyklu.
- ★ Tritium je radioizotop vodíku s poločasem rozpadu 12,43 let (IAEA/WMO 2006)
- ★ Přirozené koncentrace tritia ve srážkách se před rokem 1950 pohybovaly v jednotkách TU.
- ★ V červenci roku 1963 dosáhly koncentrace tritia ve srážkách ve střední Evropě maxima až 5 950 TU
- ★ Dnešní koncentrace tritia se ve srážkách v okolí Prahy pohybují okolo 7 TU v zimě okolo 16 TU v létě (Světlík a Budská 2001).





**Typické průběhy koncentrací tritia pro různé střední doby zdržení (upraveno podle Kendalla a McDonnella 1998)**



Litá - aktivity 11 a 17 TU = zastoupení vody z 60-70 let  
 10-30% vody z 60-70 let je Lt-6 a Parku

Řepín - voda vymřelá

## Freony 11, 12, 113

- ❖ chlorofluorované uhlovodíky - stabilní, syntetické organické látky začaly se vyrábět ve 30. letech jako bezpečná náhrada  $\text{NH}_3$  a  $\text{SO}_2$  pro chladicí zařízení.
- ❖ k datování podzemních vod se využívají freon 11 ( $\text{CFCl}_3$ ), freon 12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) a freon 113 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ )
- ❖ koncentrace začala v atmosféře stoupat po roce 1940
- ❖ nárůst se zastavil až koncem 90. let -1996 Montriolský protokol
- ❖ koncentrace freonů ve vodě se vyjadřují v  $\mu\text{mol/l}$
- ❖ poločas rozpadu v atmosféře je pro freon 11  $45 \pm 7$  let, freon 12  $87 \pm 17$  let a pro freon 113  $100 \pm 32$  let (Volk a kol. 1997)

# SF<sub>6</sub>

- Průmyslová výroba SF<sub>6</sub> začala v roce 1953
- plynné medium do elektrických rozvodů
- existují i přírodní hlubinné zdroje SF<sub>6</sub> v některých prostředích např. Sudety, Králického Sněžníku
- koncentrace SF<sub>6</sub> ve vodě se vyjadřuje v fmol/l
- měřena pomocí plynové chromatografie
- pro určení koncentrace freonů a SF<sub>6</sub> v infiltrované vodě je nutné znát celou řadu parametrů např.
  - průměrná teplota infiltrace
  - nadmořská výška

objekt	datum vzorkování SF6 a freonů	freon 12 (pmol.l <sup>-1</sup> )	směrodatná odchyška (pmol.l <sup>-1</sup> )	freon 11 (pmol.l <sup>-1</sup> )	směrodatná odchyška (pmol.l <sup>-1</sup> )	freon 113 (pmol.l <sup>-1</sup> )	směrodatná odchyška (pmol.l <sup>-1</sup> )	SF6 (fmol.l <sup>-1</sup> )	směrodatná odchyška (fmol.l <sup>-1</sup> )	poměr obsahů SF6/freon113	trifium (TU) Universita Karlova	trifium (TU) UJF	NO3- (mg/l)	aktivita radiouhlíku (pmc)
Pš2	1.6.2004	25	0,2	41	0,5	0,13	0,05	0,8	0,1	62	7,5	81	162	
S25	1.6.2004	0,8	0,1	6	0,6	0,04	0,05	0,3	0,1	7,5	4,5	33	37	
Pš5A	1.10.2005	35*	0,4	29	0,3	0,14	0,05	1	0,1	7,1			18	76%
Lita6	21.5.2004	33*	10	12*	3	0,04	0,05	0,5	0,1	12,5	15,2	13	28,4	
Lita9	21.5.2004	0,25	0,05	0,05	0,05	pod0,01		pod0,1		nd.	11,2		1,1	
Litá3	1.10.2005	7,9*	0,8	2	0,2	0,03	0,05	0,7	0,1	23,3			16,5	69%
Litá Park	1.10.2005	19*	2	7,2*	0,8	0,11	0,05	1,5	0,2	13,6	17,2		33,0	65%
Litá8											10,8		20,5	
Litá2												122	36	

Ve výrazněji osídlených a průmyslových oblastech, kam patří velká část území ČR může být koncentrace freonů a SF<sub>6</sub> zvýšena až o cca 50% díky lokálnímu přebytku (local excess) freonů a/nebo SF<sub>6</sub>

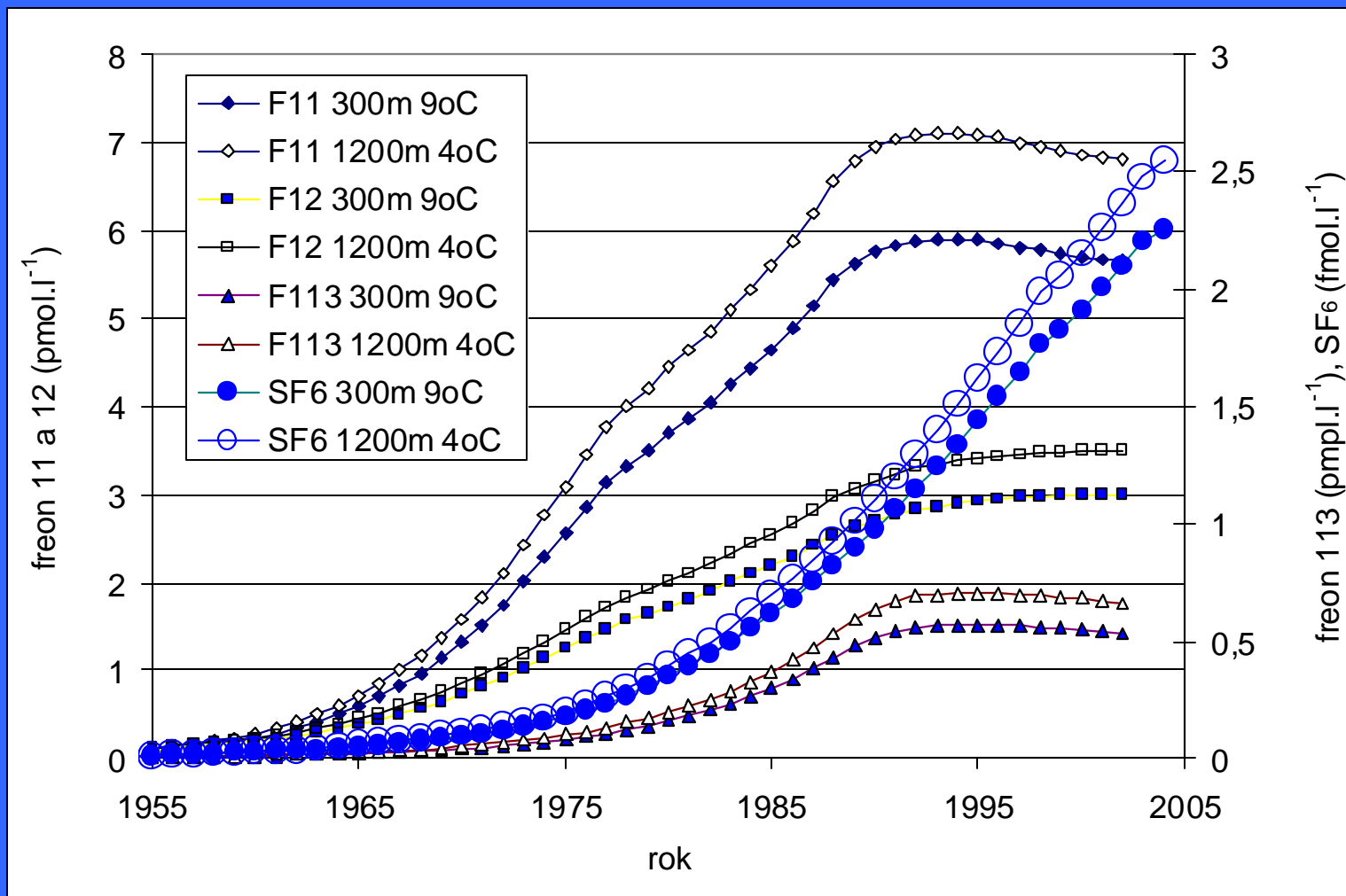
Vzorky vody se odebírají do speciálních vzorkovnic, v nádobě postupně vyplňované vzorkovanou vodou čerpanou ponorným čerpadlem. Odběr tak probíhá pod vodní hladinou. Tím lze zamezit kontaminaci vzorku atmosférickými freony anebo SF<sub>6</sub>.

Degradace freonů probíhá pouze v anaerobním prostředí

Nejstabilnější je freon 12, naopak freon 11 se degraduje nejsnadněji.

O SF<sub>6</sub> se předpokládá že nedegraduje vůbec

Na rozdíl od δ<sup>18</sup>O a tritia, které ukazují dobu zdržení od zasáknutí do půdy u freonů a SF<sub>6</sub> je časem nula proniknutí částic vody pod úroveň hladiny podzemní vody.



Obsahy freonů 11, 12, 113 a  $\text{SF}_6$  v infiltrované vodě pro krajní varianty infiltrace v ČR pro nadmořské výšky infiltrace 1200 m n.m.- 4°C a 300 m n.m. - 9°C).

objekt	střední doba zdržení EXP model (roky) podle freonu 113 (FLOW)	střední doba zdržení EXP model (roky) podle SF6 (FLOW)	zastoupení vody infiltrované po r. 1970 podle SF6	zastoupení vody infiltrované po r. 1970 podle freonu 113	zastoupení vody infiltrované v 60. A 70. letech (podle tritiové aktivity)
Pš 2	100	35	>31%	>20%	pod 10%
S 25	200	110	>12%	>6%	pod 10%
Pš-5A	80	25-30	>38%	>22%	
Lita 6	200	60	>19%	>6%	10-25%
Lita 9	> 500	200-500	>4%	>2%	pod 20%
Litá 3	200	> 200	>27%	>5%	
Litá Park	120	10 - 15	>57%	>18%	15-30%
Litá 8					pod 20%
Litá 2					pod 20%

V prvních dvou sloupcích je střední doba zdržení podle freonu 113 a SF6 (exponenciální model) na základě modelování v programu FLOW

V posledních dvou sloupcích dvousložkový model založený na koncentracích freonu 113 a SF<sub>6</sub>.

Procenta ukazují minimální zastoupení infiltrace po roce 1940, resp. 1970.



# $^{14}\text{C}$

- $^{14}\text{C}$  se vytváří vlivem kosmického záření v atmosféře
  - aktivita  $^{14}\text{C}$  se uvádí v pmc (procent modern carbon)
    - jakmile voda infiltruje do kolektoru a není dále v kontaktu s atmosférou, uhlík  $^{14}\text{C}$  se postupně rozpadá a aktivita postupně klesá
  - ředění neaktivním uhlíkem ( $^{12}\text{C}$ ) díky rozpouštění horninového  $\text{CaCO}_3$
- $^{14}\text{C}$  je datování vod starých řádově tisíce až první desetitisíce let.

## $\delta^{15}\text{N}$

- využívá přirozeného značení zdrojů dusíku rozdílným zastoupením stabilních izotopů dusíku  $^{14}\text{N}$  a  $^{15}\text{N}$ , které je dáno jejich původem
- primární zdroje dusíkatých látek ve vodách pochází z hnojiv, organických reziduí a produktů půdní činnosti
- atmosférická depozice oxidu dusíku se podílí na znečištění podzemních vod zatím nepatrně, neboť rychlost vstupu dusičnanů hnojením je cca 3 až 5x vyšší

## **Měřené vody ukazují v podstatě tři typy dusíku v dusičnanech.**

1. Vstupy  $\text{NO}_3^-$  z rostlinných zbytků (listí, jehličí, kořeny) a z infiltrujících srážek mají hodnoty okolo  $-4$  až  $-6$  ‰.

**Vstupy v lesním povodí se pohybují mezi  $3$  až  $-6$  ‰, na loukách mezi  $-2$  až  $-6$  ‰.**

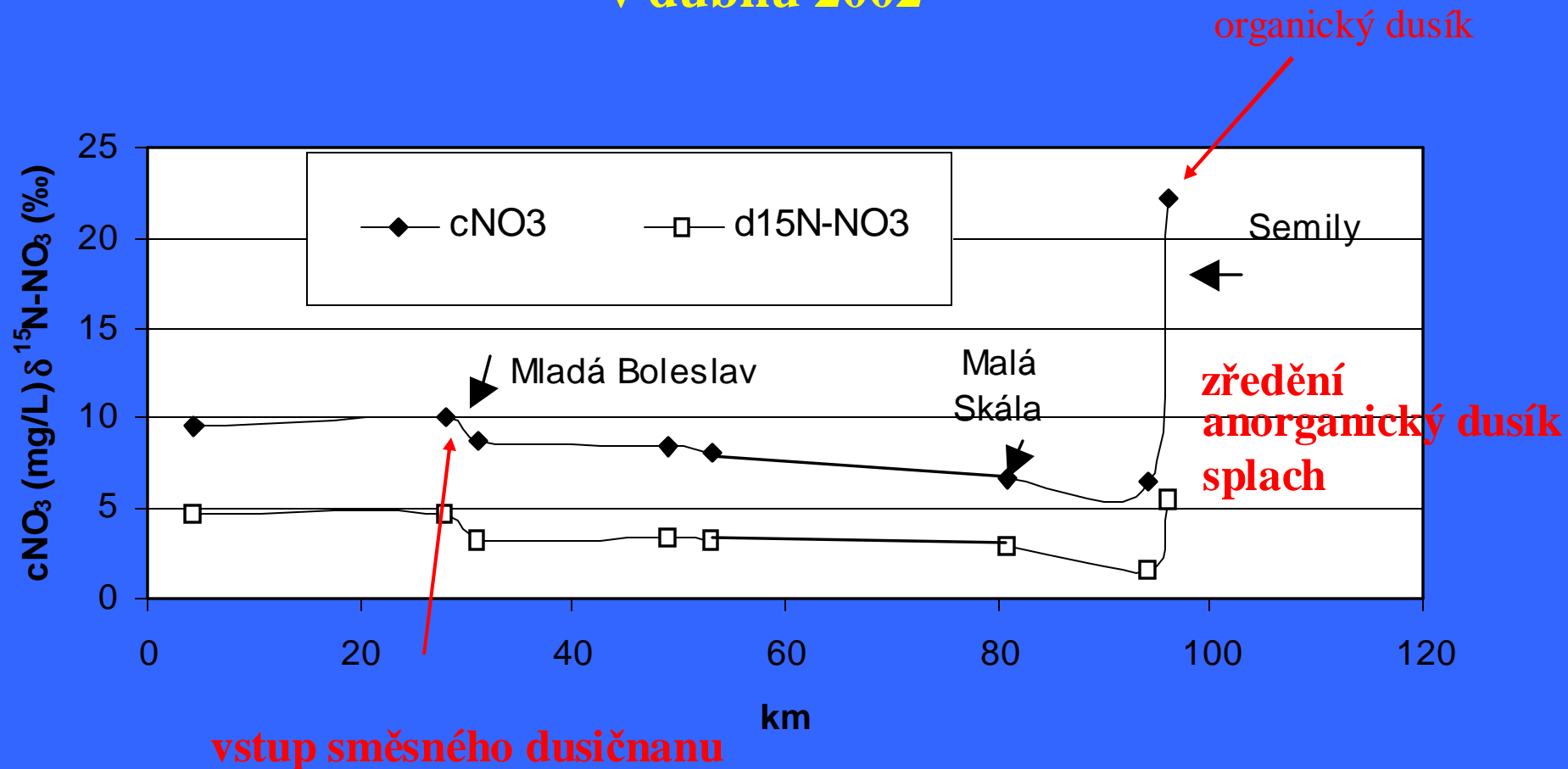
2. složení  $\delta^{15}\text{N}$ , anorganických hnojiv - pohybuje se v intervalu  $0$  ‰ do  $2$  ‰. Někdy také  $-1$  až  $-2$  ‰.

**Typické znečištění anorganickým dusíkem bývá okolo  $2$  ‰.**

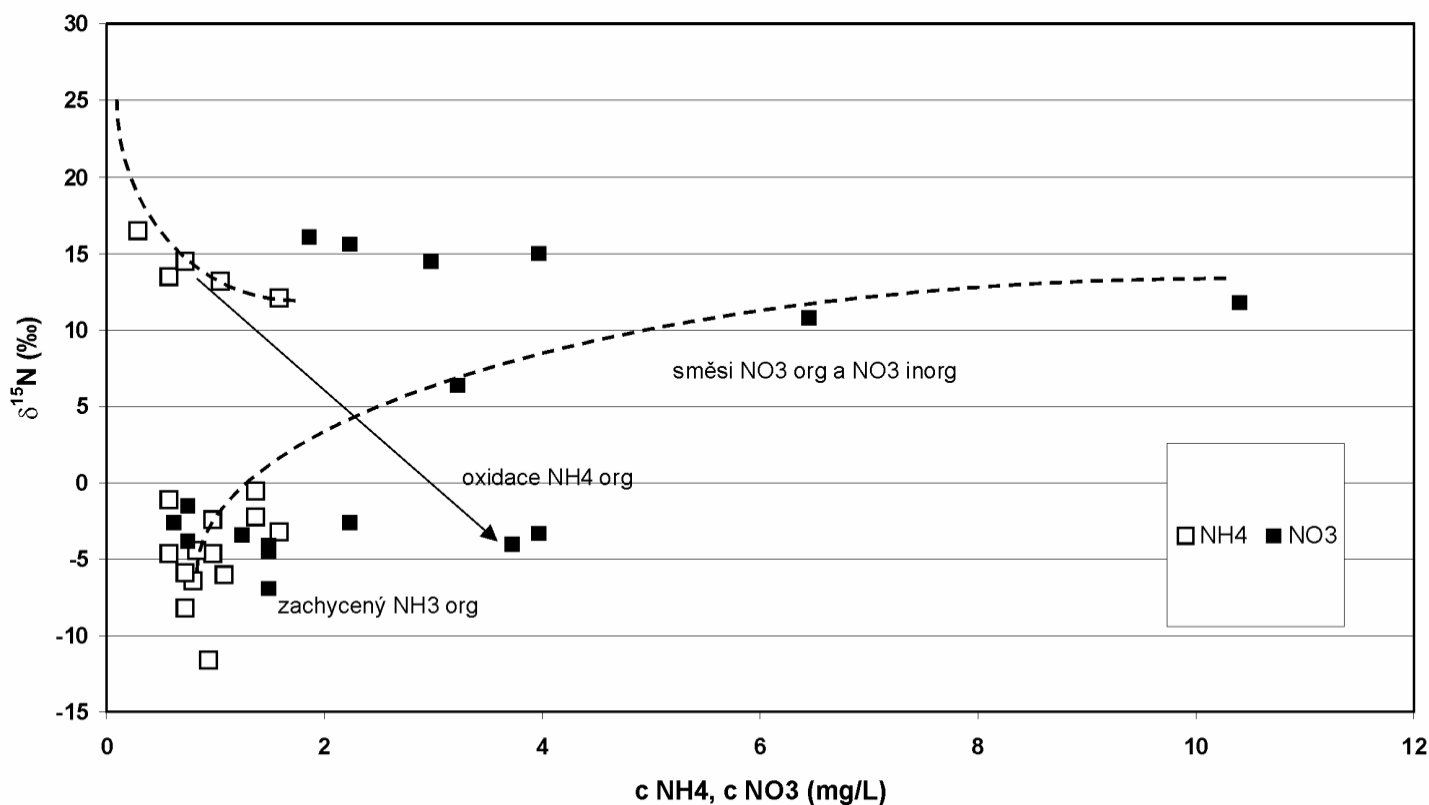
3. organické zdroje mají významné nabožení  $\delta^{15}\text{N}$  - pohybuje od cca  $6$  či  $7$  ‰ až do  $15$  až  $20$  ‰

**úniků z kanalizace nebo žump bývá obvykle okolo  $8 - 10$  ‰, suchý hnůj nebo čerstvá kejda mohou mít pozitivnější hodnoty.**

# Obsahy a izotopové složení dusičnanů v Jizeře podél toku v dubnu 2002

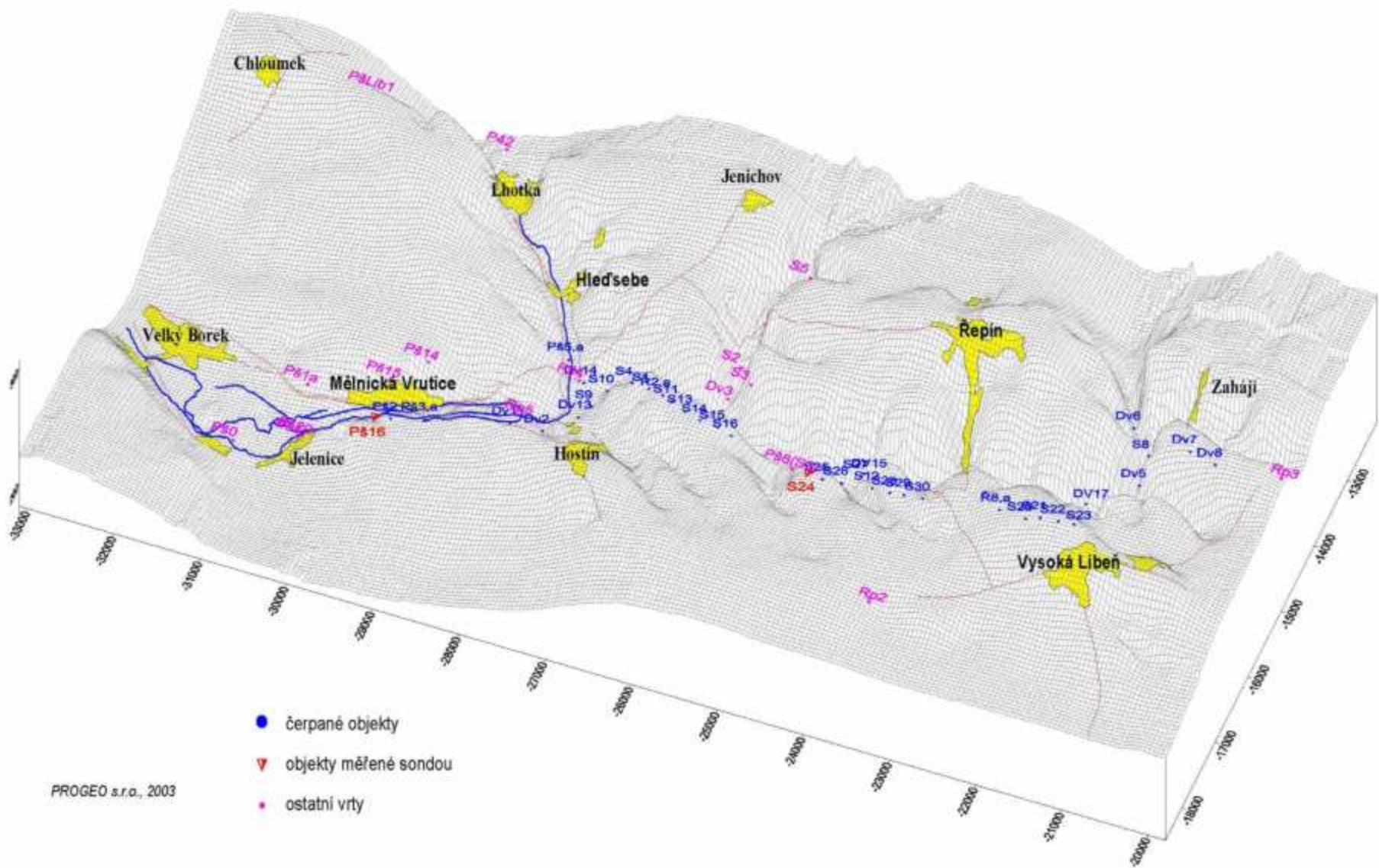


značně negativní amonné ionty, směsi dusičnanů organického a anorganického původu s hodnotami  $\delta^{15}\text{N}$  mezi +12 až -5‰, dusičnany vzniklé oxidací organických amonných iontů (hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  -4 až -7‰), dusičnany anorganické původu (hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  -1 až -2‰) a konečně amonné ionty s hodnotami  $\delta^{15}\text{N}$  +12 až +17‰, které odpovídají změnám v izotopovém složení při úniku plynného amoniaku.

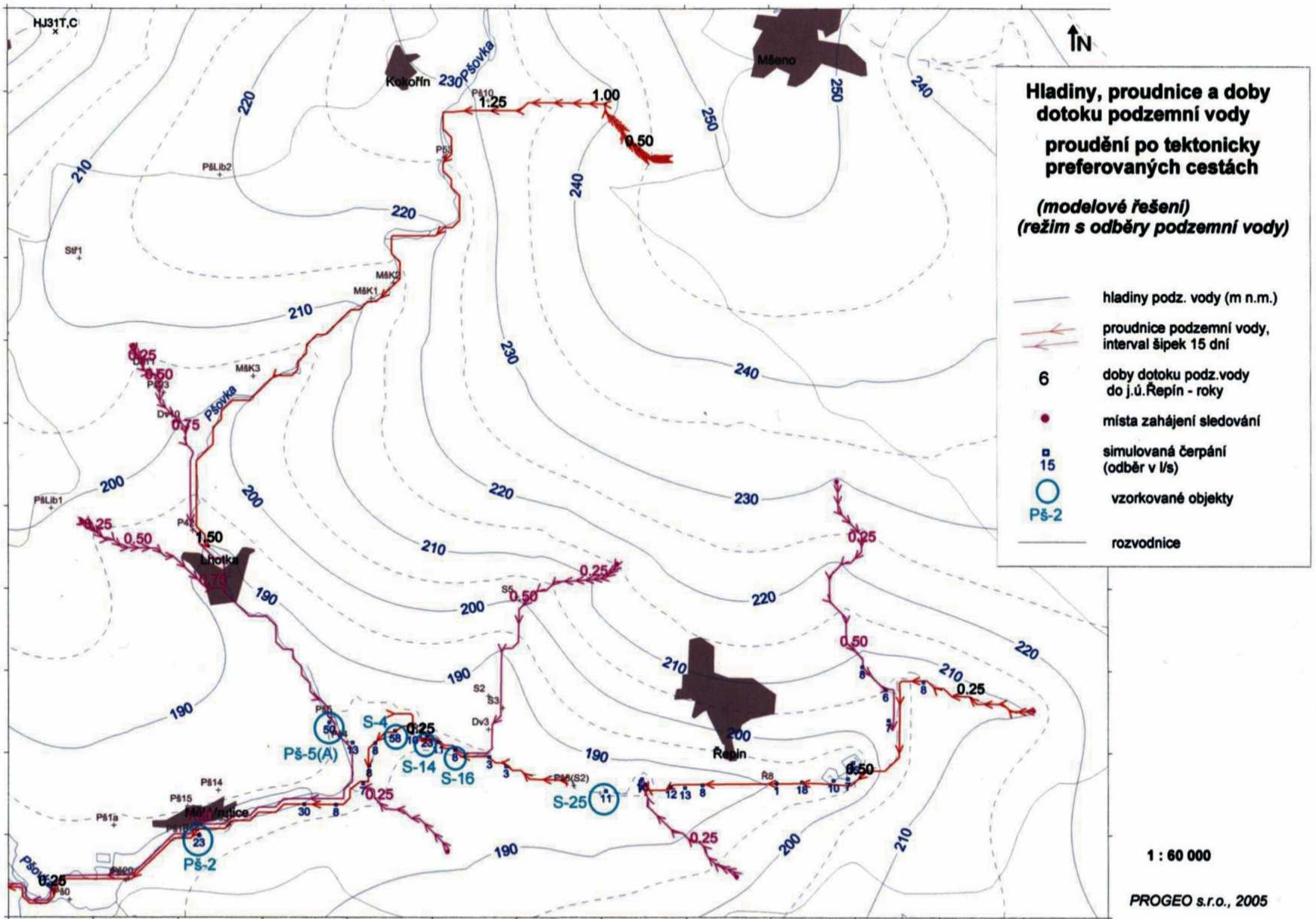


## Studium stabilních a radioaktivních izotopů, freonů, SF<sub>6</sub> přispívá k

- získání detailnějších informací pro verifikaci tranzientního modelového řešení proudění podzemní vody (MODFLOW) v hydrogeologické stuktuře, nebo hydrologického cyklu (model SWAT)
- identifikaci původu nitrátové kontaminace v podzemních vodách a možnost konfrontace s historicky používanými druhy hnojiv
- využití přirozených stopovačů pro monitoring podzemních vod a prevenci v případě šíření kontaminace

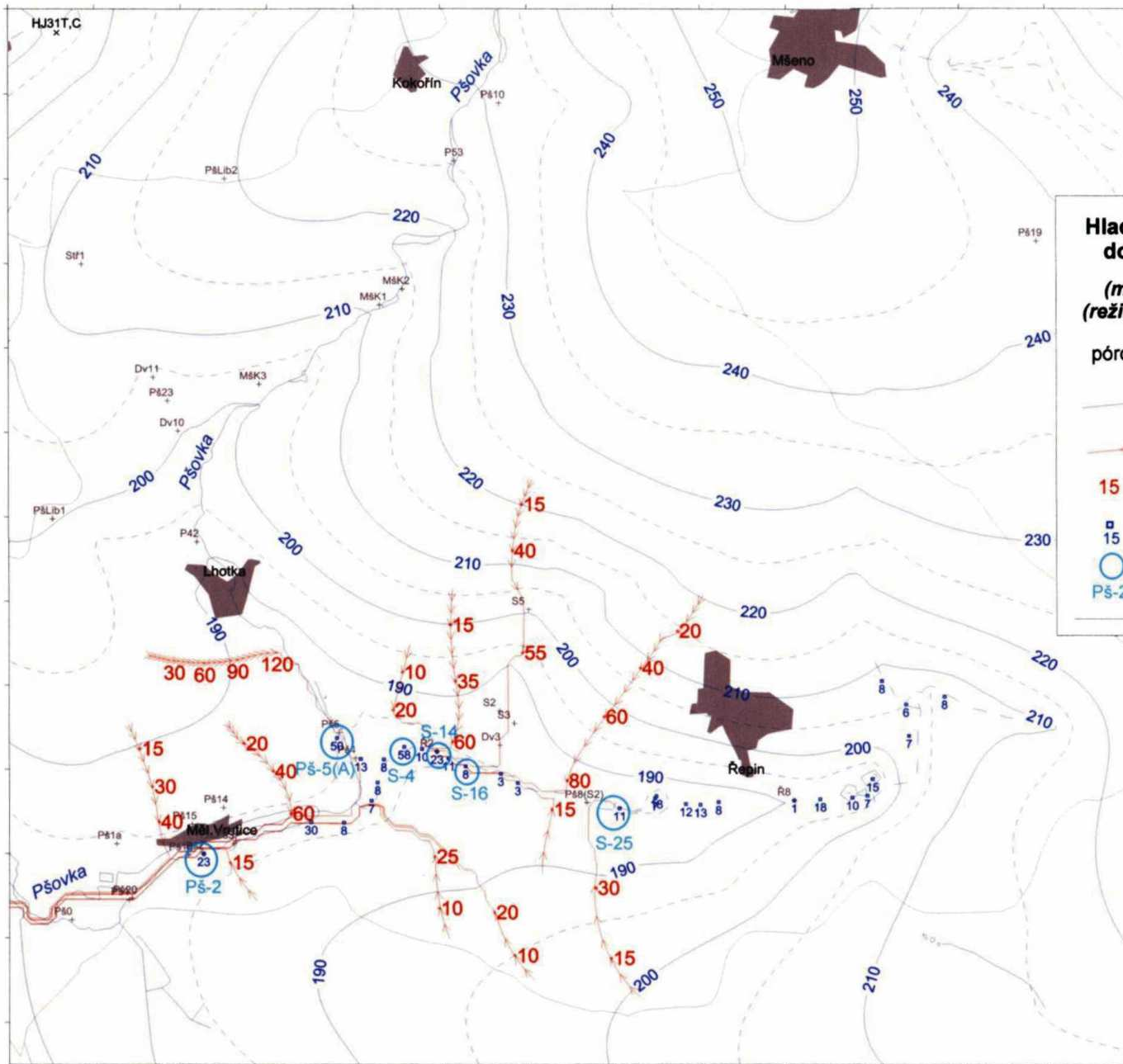


Situace jímacích objektů v území Řepínský důl – Mělnická Vrutice



Jímací území  
 Pšovka - Řepínský důl





**Hladiny, proudnice a doby dotoku podzemní vody**  
*(modelové řešení)*  
*(režim s odběry podzemní vody)*

pórovitost horn.prostředí 7.5 %

- hladiny podz. vody (m n.m.)
- proudnice podzemní vody :  
- interval šípek 5 let
- 15** doby dotoku - roky
- 15 simulovaná čerpání (odběr v l/s)
- Pš-2 vzorkované objekty
- rozvodnice

1 : 65 000

PROGEO s.r.o., 2005

Děkuji  
vám za pozornost