

Ing. Karel V e s e l ý, VÚHU

Ing. Pavel T r ý z n a, VÚHU

Měření vlastního obsahu tritia ve vodách a jeho použití v báňské
hydrogeologii

V šedesátých letech se ve světě začalo využívat nové metody výzkumu režimů podzemních vod, založené na určování hydrogeologického "stáří" podzemních vod na základě jejich vlastního obsahu tritia. Zavedení této užitečné metody v ČSSR bránila donedávna skutečnost, že u nás nebyla žádná laboratoř, která by byla schopna měřit obsah tritia ve vodách s dostatečnou citlivostí. Tato situace se v minulých letech změnila zařazením uvedené problematiky do státního plánu výzkumných a vývojových prací. Řešením navrženého úkolu byla s ohledem na aktuální potřeby vodohospodářské praxe v šs. hnědouhelném hornictví a s přihlédnutím ke zkušenostem v oboru hydrogeologických stopovacích měření s užitím uměle zaváděné tritiované vody a výsledkům dílčích úkolů OŘ SHD v oboru měření nízkých aktivit tritia pro hydrogeologické účely pověřena laboratoř užitě jaderné fyziky VÚHU v Mostě.

Dnes se již fyzikálně-hydrogeologické metody, založené na určování vlastního obsahu tritia ve vodách, dostávají v ČSSR do běžné praxe. Účelem předkládaného článku je seznámit stručně odborníky z oboru báňské hydrogeologie s fyzikálními základy a možnostmi užití těchto metod.

Základy metody

Tritium, radioaktivní isotop vodíku, se neustále tvoří v horních vrstvách zemské atmosféry interakcí kosmického záření s jádry atomů dusíku a kyslíku. Na zemský povrch se dostává ve vodních srážkách ve formě molekul vody. Přitom je přerušen výměnný kontakt s atmosférou. Koncentrace tritia ubývá podle zákona radioaktivního rozpadu s poloča-

sem 12,26 roku. Této skutečnosti lze využít ke stanovení hydrogeologického "stáří" vod.

K praktickému uplatnění metody je třeba znát časový průběh koncentrace tritia ve vodních srážkách. Přírozená koncentrace tritia ve srážkách leží v mezích 6 - 10 TU (1 TU = 1 tritiová jednotka = $= 3,24 \cdot 10^{-12}$ Ci $^3\text{H}/1$ vody = 7,2 rozpadu $^3\text{H}/1 \text{H}_2\text{O}$. min; 1 TU odpovídá poměrnému atomovému zastoupení tritia k normálnímu vodíku $1:10^{18}$). Vzdušnými jadernými výbuchy (zejména termonukleárními, prováděnými od r.1953) byla přírozená rovnováha narušena. Do koloběhu vstoupilo značné množství uměle vytvořeného tritia. Koncentrace tritia ve srážkách dosáhla maximální hodnoty několika tisíc TU v roce 1963. Od zastavení nadzemních jaderných výbuchů hlavními jadernými mocnostmi tato vysoká koncentrace postupně klesla až na hodnoty několika stovek, později i desítek TU. Neustálenost dnešních hodnot a občasná maxima jsou způsobena vzdušnými jadernými výbuchy, prováděnými ČLR a Francií.

Pro hydrogeologická měření dlouhodobých režimů podzemních vod má význam zejména znalost průměrné koncentrace tritia ve srážkách z období září až březen v jednotlivých letech, jelikož tyto srážky v našich podmínkách každoročně přispívají k vytváření zásob podzemních vod nejpodstatnějším podílem.

Koncentrace tritia ve vodních srážkách byla pravidelně měřena od r. 1953 v Ottawě a v Chicagu. V Evropě se s pravidelným měřením započalo koncem padesátých let. Jak ukazuje porovnání výsledků ze Severní Ameriky a Evropy z pozdějších let, hodnoty zjištěné ve stejnou dobu na přibližně stejné zeměpisné šířce se od sebe příliš neliší. V současné době je koncentrace tritia ve srážkách na Mostecku, Sokolovsku a ve středních Čechách sledována přímo laboratorii užití jaderné fyziky VÚHU.

V tabulce 1 jsou uvedeny průměrné koncentrace tritia ve srážkách v období září - březen za léta 1952 - 1969, jak je uvádí pro střední Evropu MÜNICH (částečně s využitím údajů ze Severní Ameriky) /1/. Údaje pro léta 1969 - 1972 byly doplněny na základě dalších měření.

Aby mohlo být na základě měrného obsahu tritia ve vzorku vody určeno její hydrogeologické "stáří", musí být známa vzájemná souvislost

těchto dvou veličin. Je třeba najít model, který by vystihoval chování vody, proudící reálným filtračním prostředím. Matematická forma tohoto modelu musí obsahovat veličiny, jako jsou koncentrace (měrný obsah) tritia a doba průchodu. V četných případech vystačíme s nejjednodušším používaným modelem, založeným na předpokladu dokonalého vytlačení (piston-flow). Tento model předpokládá, že během proudění vody v podzemí nedochází k míšení vod a k rozptylu tritia. Koncentrace tritia $A_{t,\tau}$ ve vzorku vody, odebraném v čase t , závisí potom pouze na počátečním měrném obsahu tritia ve vodě $A_{t-\tau}$ v době vstupu do podzemního vodního koloběhu $t-\tau$ a na době průběhu vodním horizontem τ podle vztahu

$$A_{t,\tau} = A_{t-\tau} \cdot e^{-0,693 \frac{\tau}{T}}$$

kde T je polečas rozpadu tritia.

Graf závislosti měrného obsahu tritia ve vodách na jejich "stáří", zkonstruovaný na základě modelu proudění dokonalým vytlačením, je uveden na obrázku 1.

Uvedeného modelu je možno použít k vyhodnocení výsledků měření ve většině případů, kde za počáteční měrný obsah tritia $A_{t-\tau}$ bereme průměrné měrné obsahy tritia ve srážkách za období září - březen předchozích let. Naproti tomu by jej nebylo možno použít pro případ, kdy by mělo být k určení "stáří" vody využito krátkodobého maxima v obsahu tritia ve srážkách (např. dvoudenního) a příslušná doba průchodu by ležela v řádu roků. Je nesporné, že v tomto případě by bylo odpovídající maximum během průchodu vody filtračním prostředím značně setřeno disperzí.

Žádný z vytvořených modelů nemůže se zárukou zcela přesně vystihnout chování proudící vody v přírodním nebo dokonce báňskou činností narušeném prostředí a není tedy dokonalý. Proto přesnost závěrů s praktických hydrogeologických měření závisí v první řadě na výstižnosti modelu, užitého k vyhodnocení výsledků, a až v druhé řadě na přesnosti samotného měření obsahu tritia ve vodách.

Technika měření

Měření extrémně nízkých měrných obsahů tritia ve vodách se v laboratoři užité jaderné fyziky VÚHU provádí takto:

Ze zkoumaného vodního zdroje se odebere min. 150 ml vody do polyethylenové nebo skleněné lahvičky, která byla touž vodou 3krát důkladně vypláchnuta. Odebrané množství vody stačí pro dvě analýzy. Z této vody je v laboratoři připraven na k tomu určeném zařízení benzen, který má tu vlastnost, že všechny atomy vodíku v jeho molekulách pocházejí ze vzorku ($\hat{\text{H}}$ -benzen). Výchozí látkou pro syntézu $\hat{\text{H}}$ -benzenu je $\hat{\text{H}}$ -acetylen, vznikající reakcí vody měřeného vzorku s karbidem vápníku podle rovnice



(Znakem $\hat{\text{H}}$ označujeme atomy vodíku, pocházející ze vzorku)

Za mírně zvýšené teploty probíhá za přítomnosti katalyzátoru trimerizace $\hat{\text{H}}$ -acetylénu na $\hat{\text{H}}$ -benzen:

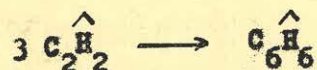


Schéma zařízení pro syntézu $\hat{\text{H}}$ -benzenu a jeho vzhled jsou patrný z obr. 2 a 3. Zařízení sestává z těchto hlavních částí: vyvíječ acetylénu (1), nádoby na vymrazování vodních par (2), nádoby k vymrazování acetylénu (3), zásobník plynného acetylénu (4), reakční trubice s katalyzátorem (5), jímací baňka na $\hat{\text{H}}$ -benzen (6). Dále k zařízení patří rotační olejová dvoustupňová vývěva (7), nosná konstrukce, spojovací potrubí s ventily, sada Dewarových nádob pracovních a zásobních a elektrický toplovzdušný vysoušeč (fén).

Před zahájením syntézy se celé zařízení vyčerpá na 10^{-2} mm Hg. Zahříváním skleněné reakční trubice s katalyzátorem pomocí topného zábalu s odporovým drátem na přibližně 300°C po dobu 3 hodin při současném odčerpávání uvolňujících se plynů a par se provede vysušení a aktivace katalyzátoru. Do baňky vyvíječe acetylénu se naváží 150 až 200 g jemně namletého technického karbidu vápníku a do příkapávačky se odměří 75

až 100 ml vzorkové vody. Po evakuaci baňky a vychlazení vymrazovacích nádobek se nastaví kohout přikapávačky tak, aby proces vývinu acetylénu trval asi 2 hod. Ke chlazení vymrazovacích nádobek na vodní páry se užívá směsi etanolu a pevného kysličníku uhličitého, k vymrazování acetylénu (pokud se provádí) kapalného dusíku. Vymrazování acetylénu se provádí jen tehdy, je-li třeba připravit více než 20 ml $\hat{H}$ -benzenu. Byl-li $\hat{H}$ -acetylén vymrazen, jsou Dewarovy nádoby s kapalným dusíkem po skončení vývinu acetylénu spuštěny do nepracovní polohy a vymrazovačky acetylénu zahřáty fénem. Uvolněný acetylén se přepouští do zásobníku. Odtud je pozvolna (0,16 - 0,2 litr/min) napouštěn do reakční trubice s katalyzátorem. Teplota reakční trubice před zahájením napouštění musí ležet v rozmezí 60-80°C a během reakce nesmí přestoupit 120°C. Pro trimerizaci se používá katalyzátoru, vyráběného pod komerčním označením KC-Perlkatalysator NEU (základní složení asi 90 % SiO_2 , asi 10 % Al_2O_3 ; 0,1 - 0,2 % Cr_2O_3). Po skončení reakce je trubice po 1 hodinu stupňovitě zahřívána k teplotám 150 a 200°C. Benzenové páry jsou během tohoto zahřívání odsávány vývěvou přes baňku na $\hat{H}$ -benzen, ponořenou do směsi etanolu a pevného kysličníku uhličitého. Odtud se po rozmrazení přelévá syntetizovaný $\hat{H}$ -benzen do nylonové měřicí lahvičky.

Ke 20 ml $\hat{H}$ -benzenu v měřicí lahvičce se přidává malé množství scintilačních chemikálií (14 mg 2-fenyl-5-(4-bifenylyl)-1,3,4-oxadiazolu a 0,2 mg 1,4-di-(2-(5-fenyloxazolyl))-benzenu). Radioaktivita takto připraveného roztoku se pak měří kapalinovým scintilačním spektrometrem Intertechnique SL-30. (Činnost kapalinových scintilačních spektrometrů se zakládá na registraci elektrických impulsů, produkovaných fotónasobíči pod účinkem světelných záblesků, vyvolaných v daném případě v připraveném roztoku beta-zářením, emitovaným atomovými jádry tritia. Podrobněji je všeobecná problematika měření nízkoenergetického záření beta kapalinovými scintilačními spektrometry rozebrána v dostupných publikacích /4,5/).

Výpočet měrného obsahu tritia A v neznámém vzorku vody se provádí podle vzorce

$$A = 1138 \cdot \frac{C - P}{E \cdot k}$$

kde C je celková naměřená četnost impulsů vzorku a pozadí v imp/min, P je četnost pozadí v imp/min a $E.k$ je efektivní (zdánlivá) účinnost měření v procentech, tj. součin účinnosti měření tritia ve formě benzenu v procentech E a bezrozměrného faktoru k , postihujícího isotopový efekt, ke kterému dochází během chemického přepracování. Četností pozadí se rozumí četnost impulsů naměřená pro $\hat{H}$ -benzen, připravený z vody, neobsahující tritium. S užitím vody z pramene Na Spravedlnosti v Lounech byla stanovena na 9,00 imp/min. Efektivní účinnost měření $E.k$ byla určena na základě měření srovnávacího standardu tritiované vody, připraveného v množství 25 l v laboratoři užitě jaderné fyziky VÚHU v Mostě, jehož měrný obsah tritia byl laboratořemi Mezinárodní agentury pro atomovou energii ve Vídni stanoven na 610 ± 23 TU k 10.3.1971, na $38,8 \pm 1,6$ %.

Nejnižší zjištělý měrný obsah tritia popsanou metodou ve smyslu vzorce

$$A_L = \frac{10^2 + \sqrt{10^4 + 4a^2 t_c P}}{4,44 \cdot 10^8 a^2 t_c \text{ kBq}}$$

kde t_c je čas měření vzorku v minutách, a je předepsaná relativní střední kvadratická chyba výsledku v procentech a M je obsah vodíku ve vzorku v gramech pro $a=10$ % a $t_c=48$ hod, činí přibližně $5 \cdot 10^{-13}$ Ci/g vzorkového vodíku, tj. asi 17 TU.

Aplikace

Měření vlastního obsahu tritia bylo již laboratoří užitě jaderné fyziky VÚHU užito při řešení většího počtu praktických hydrogeologických problémů v SHR, Sokolovském revíru a na Slovensku. Jelikož není v možnostech tohoto článku všechna tato měření popsat, omezíme se na stručné uvedení tří příkladů z báňské praxe.

V současné době je v SHR řešena problematika definitivní sanace průvalových míst na zastavených dolech Viktorin a Döllinger a ochrany teplických lázní před důsledky důlní činnosti /7/. V této souvislosti

bylo měření vlastního obsahu tritia využito ke studiu oběhového režimu podzemních vod v tělese teplického porfyru a ke kontrole "stáří" vod, čerpaných z vrtu Tp-28 v Teplicích. Výsledky měření byly zpracovány na základě výše uvedeného modelu proudění, uvažujícího dokonalé vytlačení; jsou uvedeny v tab. 2. Poskytují dobrý obraz o oběhovém režimu porfyrových vod. Jinými metodami bychom informace, uvedené v tab. 2 těžko získávali.

Jiným příkladem účelného využití měření vlastního obsahu tritia ve vodách je měření na lomu Ležáky v SHR. Na tomto lomu dochází k výtoku vody ze stěny 1. skryvkového řezu poblíž obce Konobřž. Poněvadž bylo značné podezření na průsak z přeložky potoka, vedené blízko stěny lomu, vznikl investiční záměr na utěsnění koryta přeložky nebo jeho převedení do trub. Před rozhodnutím o uskutečnění záměru, vedení závodu požádalo laboratoř užitě jaderné fyziky VÚHU o přezkoumání původu vytékající vody. Dne 19. září 1972 byly odebrány vzorky vod z přeložky potoka asi 40 m nad vyústěním konobřžské kanalizace, z přeložky potoka asi 30 m pod vyústěním kanalizace, z blízké studny v Konobřži a z výtoku ve stěně řezu. Měrné obsahy tritia v jednotlivých vzorcích jsou uvedeny v tab. 3. Vzhledem k malé pravděpodobné délce případné filtrační dráhy mezi přeložkou potoka a výtokem ve stěně řezu je vyloučeno, aby rozdíl mezi měrnými obsahy tritia ve vodách z přeložky a výtoku byl způsoben změnou koncentrace tritia v dešťových srážkách během doby filtrace. Voda, vytékající v současné době ze stěny řezu, tedy nepochází ze zkoumané přeložky. Dobrá shoda mezi měrnými obsahy tritia ve vodách studny v Konobřži a z výtoku naopak svědčí o tom, že jde pravděpodobně o mělkou podzemní vodu z okolí lomu. Převedení potoka do trub nebo jiné technické řešení utěsnění koryta přeložky by proto výtoku nezamezilo. Měření s minimálním vynaložením nákladů bylo tak umožněno předejít zdánlivě nutnému, ale ve skutečnosti neúčelnému vynaložení nesrovnatelně vyšších finančních prostředků.

Roku 1971 prováděla laboratoř užitě jaderné fyziky terénní měření s užitím umělých radioaktivních stopovačů, kterým měla být prokázána předpokládaná komunikace vod mezi řekou Svatavou a výtoky v podloží

vnitřní výsypky lomu Medard v Sokolovském revíru. Výsledky tohoto měření však byly proti předpokladům negativní. Proto bylo systematicky sledováno kolísání vlastního obsahu tritia v řekách Svatavě a Ohři v blízkosti lomu, ve výtociích vltomu a v několika dalších zdrojích vody v okolí. Z výsledků měření vyplynulo, že výtok vody pod vnitřní výsypkou lomu Medard není zaviněn průsakem ze Svatavy, ale že nelze vyloučit průsak z Ohře. Pozdějšími měřeními byl tento výsledek dále potvrzen. Tento výsledek měl zásadní význam pro zpracování hydrogeologických studií a báňských výhledů v uvedené oblasti.

Závěr

Po zhruba dvou letech praktického využívání metody měření vlastního obsahu tritia ve vodách pro potřeby báňské hydrogeologie je možno konstatovat, že metoda se osvědčila a stala se platným pomocníkem, zejména v těch případech, kde by užití jiných metod nepřineslo žádané výsledky nebo znamenalo vysoké náklady. Naproti tomu by nebylo vhodné ji aplikovat tam, kde je předem zřejmé, že naměřené výsledky nebude možno pro neexistenci potřebného modelu vyhodnotit. Nemůže také vždy a všude přes své nesporné kvality nahradit užití uměle zavedených stopovačů. Je však účelné ji používat tehdy, není-li možno z hygienických, ekonomických a dalších důvodů nebo pro šířku časového a prostorového měřítka umělých stopovačů použít.

Literatura

1. Münich K.O., Roether W., Thilo L.,
Isotopes in Hydrology, IAEA Vienna 1967, str. 305
2. Milde G., Fröhlich K., Klinger C.,
Zeits. angew. Geologie 16, 35 (1970)
3. Tamers M.A., Bibron R.,
Nucleonics 21(6), 90(1963)
4. Veselý K.,
Radioisotopy 7, 227(1966)
5. Veselý K., Trýzna P.,: Zpravodaj VÚHU 1967 (5-6), 33
6. Haas K.,: Zpravodaj VÚHU 1971 (5-6), 24

Přehled koncentrace tritia v evropských srážkách
za období září - březen

Rok	Měrný obsah tritia /TU/
1952 - 1953	6
1953 - 1954	50
1954 - 1955	42
1955 - 1956	42
1956 - 1957	59
1957 - 1958	113
1958 - 1959	323
1959 - 1960	100
1960 - 1961	76
1961 - 1962	328
1962 - 1963	743
1963 - 1964	1323
1964 - 1965	424
1965 - 1966	210
1966 - 1967	190
1967 - 1968	200
1968 - 1969	180
1969 - 1970	200
1970 - 1971	62
1971 - 1972	60

Tabulka 2

Přehled výsledků měření vlastního obsahu tritia v porfyrových vodách

Místo odběru	Gisela	Döllinger	Pegel	Viktorin	Pravřídlo	Obří pramen	Vrt TP - 28 ^a
Datum odběru	21.4.1971	dtto	dtto	dtto	28.4.1971	21.4.1971	28.4.1971
Měrný obsah tritia /TU/	231 ± 20	71 ± 7	29 ± 5	19 ± 5	16 ± 4	139 ± 13	0
"Stáří" roky	1	9 - 10	12 - 14	15	17 - 18	9 - 10	40

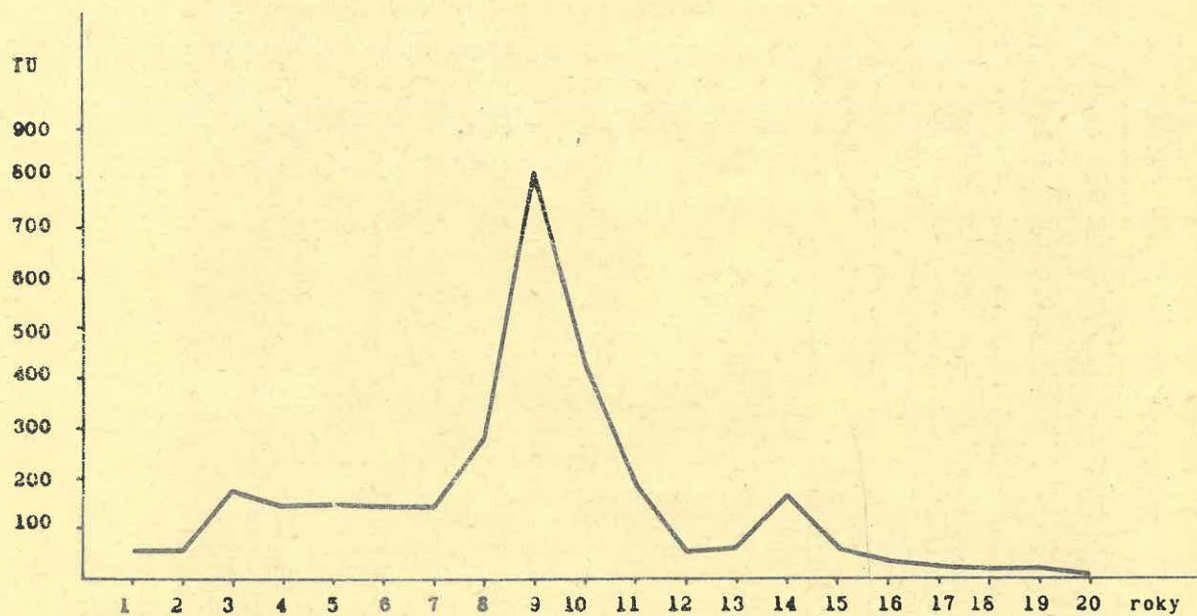
+ odebrána teplá voda, čerpaná na povrch z hloubky cca 900 m

Tabulka 3

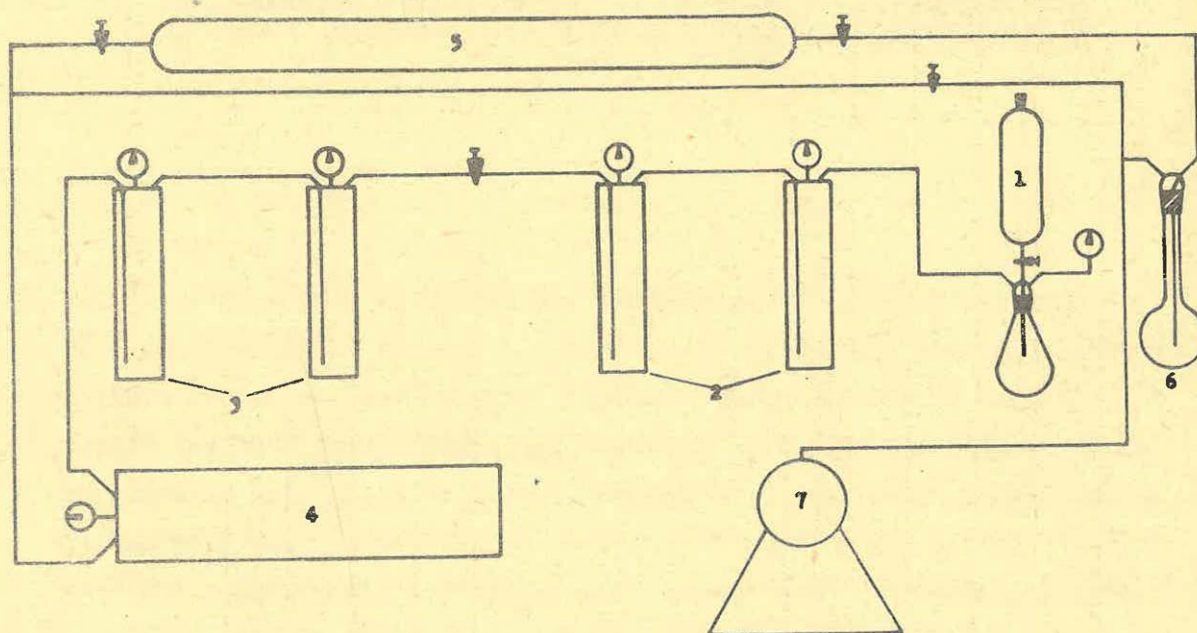
Měrný obsah tritia ve vodních zdrojích v okolí podmačené stěny
lomu Ležáky

Místo odběru vzorku	Měrný obsah tritia /TU/
přeložka potoka nad vyústěním kanalizace	148 ± 8
přeložka potoka pod vyústěním kanalizace	148 ± 8
studna v Konobříži	209 ± 10
výtok ve stěně řezu	198 ± 10

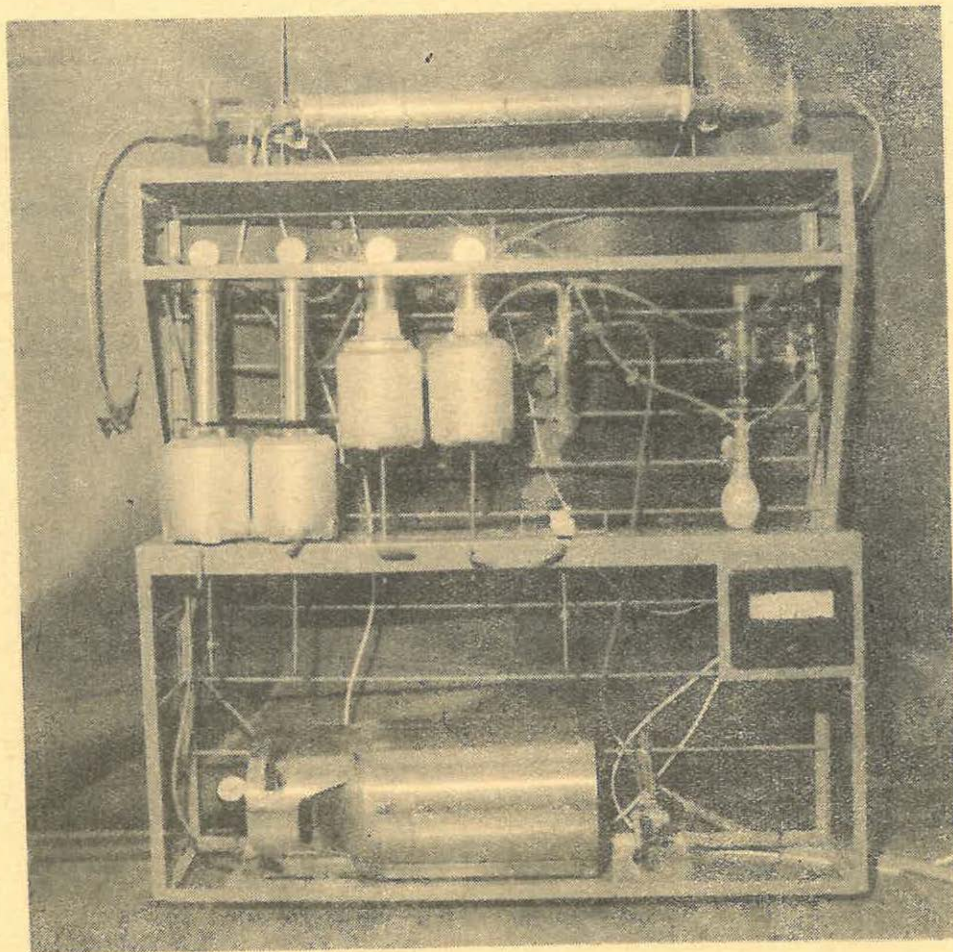
Uváděné chyby v měrném obsahu tritia mají význam standardních chyb



Obr. č. 1



Obr. č. 2



Obrázek č. 3

S h r n u t í

Měření vlastního obsahu tritia ve vodách a jeho použití v báňské hydrogeologii

Článek se zabývá základy, měřicí technikou a možnostmi použití jedné z nových metod báňské hydrogeologie, zakládající se na studiu obsahu tritia ve vodách. Podle obsahu tritia ve vodách lze usuzovat na jejich hydrogeologické "stáří", tj. na dobu, která uplynula od jejich opuštění atmosféry. Této skutečnosti se využívá při studiu komunikací a režimů podzemních vod. K měření obsahu tritia ve vodách se užívá syntézy $\hat{\text{H}}$ -benzonu a kapalných scintilátorů.