

Ing. Zdeněk Formánek, CSc, VÚHU

Ing. Pavel Trýzna, VÚHU

Využití měření obsahů uhlíku 14 a 13 při hydrogeologických aplikacích

Při řešení hydrogeologických problémů je často třeba stanovit "stáří" vod, jehož hodnota je větší než 30 let. U těchto vod není možno použít výpočtu na základě stanovení obsahu tritia, protože již klesl pod měřitelnou hodnotu. Výchoziskem je datování na základě měření obsahu uhlíku 14, jehož poločas rozpadu je 5730 roků a umožňuje datování v rozsahu 200 - 40 000 roků. Další isotop uhlíku - uhlík 13 není radioaktivní a jeho stanovení tedy nelze pro datování přímo využít, jeho obsah je však důležitou informací, umožňující korigovat hodnotu stáří, vypočtenou na základě obsahu uhlíku 14 a snižovat tak chybu stanovení.

Stanovení uhlíku 14 je stejně náročné, jako u tritia a využívá i podobných principů. LUJF se zaměřila na převedení vzorkového uhlíku do formy benzínu. Uhlík ze vzorku vody se ve formě uhličitanu získá srážením hydroxidem barnatým za přídavku koagulantů. Pro získání dostatečného množství uhličitanu je třeba zpracovat velké objemy vody - někdy až několik m³. Sraženina uhličitanu se pak rozloží kyselinou a uvolněný kysličník uhličitý se uvede do reakce s kovovým lithiem za vysoké teploty. Vzniklý karbid se pak rozloží "tritiově vymřelou" vodou za vzniku acetylenu, který se pak katalyticky trimerizuje na benzen. Získaný benzen obsahuje jen vzorkový uhlík a po přidání scintilačních látek je použit pro vlastní měření ve spektrometru pro kapalně scintilátory.

Radiouhlikové datování podzemních vod je založeno, stejně jako archeologické datování na faktu, že do roku 1950 byla v živých organizmech a produktech její látkové výměny /vzdušný CO₂/ konstantní úroveň obsahu uhlíku 14 na váhovou jednotku celkového uhlíku /12,5 rozp/min.g uhl./.

Parciální tlak kysličníku uhličitého v atmosféře se pohybuje mezi $10^1 - 10^2$ Pa. V důsledku látkové výměny rostlin a tlení organických zbytků dosahuje tento tlak v půdě hodnot o několik řádů vyšších. Hlavní podíl rozpuštěného CO_2 ve vodách se do nich proto dostává až při průsaku půdou. Kysličník uhličitý v půdě má prakticky shodný obsah uhlíku 14 jako vzdušný kysličník uhličitý, rozdíl je v obsahu stabilního uhlíku 13 /jak bude uvedeno dále/, způsobený frakcionací izotopů uhlíku při fotosyntéze.

Při průtoku vody podzemím dochází k částečnému rozpouštění okolních hornin, zejména karbonátů. Tímto způsobem se do vody dostává uhlík, který neobsahuje uhlík 14 a zkresluje výsledky datování. Pro určení skutečné hodnoty obsahu uhlíku 14 byla vypracovaná řada korekcí. LUJF používá korekci podle Münicha, který stanovil korekční faktor pro naši zeměpisnou šířku a klima na 0,85 standardu NBS, po zavedení hmotové spektrometrie korekci podle $\Delta C 13$. Odběr a úprava vzorků byla popsána ve výzkumné zprávě /1/.

Pro korekci na základě obsahu uhlíku 13 se využívá toho, že uhlík má dva stabilní izotopy - 12 a 13. Převládajícím je izotop 12, kterého je 98,89 %, uhlíku 13 je 1,11 %. Tato hodnota je průměrná a týká se materiálu, zvoleného za standart /PDB - belemnite z útvaru Pedee v Jižní Karolině/. Ve skutečnosti se obsah uhlíku 13 od této hodnoty odchyluje u běžných materiálů od - 4 % do + 1 % relativních, absolutní obsah uhlíku 13 kolísá tedy od 1,07 % do 1,12 %.

Protože absolutní změny jsou příliš malé, je zvykem obsah uhlíku 13 udávat jako odchylku od standardu PDB v ‰. Odchylky obsahu uhlíku 13 pro některé typické materiály jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka_1

Obsah uhlíku 13 v některých typech materiálu
/ ‰ PDB/

materiál	Obsah uhlíku 13	
	nejnižší	nejvyšší
vzdušný CO ₂	- 10	- 6
mořské karbonáty	- 2	+ 4
sladkovodní karbonáty	- 16	+ 4
organismy	- 30	- 6
fosilní organické látky	- 40	- 16
půdní CO ₂	- 24,5	

Při stanovení stáří vod pomocí uhlíku 14 se předpokládá, že CO₂, obsažený ve vodě, pochází z půdy, nebo došlo k výměně původně obsaženého CO₂ za půdní. Z toho plyne, že obsah uhlíku 13 by měl být přibližně - 24,5 ‰. Pokud je skutečný obsah uhlíku 13 odlišný, znamená to, že část uhlíku je jiného původu a výpočet musí být v tomto případě korigován. Nejběžnější zdroj uhlíku, který může být obsažen ve vodě, jsou karbonáty mořského původu, jejichž obsah ¹³C je v průměru roven standardu a obsah uhlíku 14 je nulový. Korigovaný obsah uhlíku se tedy vypočte podle vzorce

$$x' = x \cdot \frac{24,5}{6}$$

kde x = naměřený obsah ¹⁴C

x' = korigovaný obsah ¹⁴C

6 = obsah uhlíku 13 / - ‰ PDB/

Aby výpočet korekce měl smysl, je nutné, aby byl splněn základní předpoklad, t.j. aby ve vodě byl přítomen jen uhlík, absorbovaný při vsakování z půdy a uhlík, pocházející z mořských sedimentů. Jak plyne z tabulky, uhlík jiného původu má

jíný obsah ^{13}C , navíc se značným rozptylem a výpočet by vedl k nesprávným hodnotám. Tato možnost je nutno brát v úvahu zejména v blízkosti uhelné sloje, ze které se může dostat do vody uhlík, jehož obsah ^{14}C je nulový, ale obsah ^{13}C podobný, jako půdní, nebo dokonce nižší. Množství tohoto uhlíku ve vodě není možno žádným způsobem zjistit a proto ani není možné vypočíst odpovídající korekci.

Stanovení ^{13}C má význam také při rozlišování vod různého původu, je však nutno počítat s tím, že uhlík je prvek v zemínách značně rozšířený a možnost, že dojde k jeho vyloučení není prakticky jen v písčitých zemínách. V ostatních může snadno dojít k tomu, že vody různého původu mají díky dlouhodobému průsaku stejnou zemínou s vysokým obsahem uhlíku nakonec podobné izotopové složení, možný je i opačný případ.

Pro stanovení obsahu uhlíku 13 nelze použít chemických metod, protože uhlík 13 se od uhlíku 12 liší prakticky jen hmotností, jeho fyzikální i chemické vlastnosti jsou téměř shodné. Proto jsou metody stanovení uhlíku 13 založeny na měření hmotnosti jeho sloučenin. Jediná prakticky rozšířená metoda je hmotová spektrometrie.

Při hmotové spektrometrii se měří poměr mezi hmotností a nábojem iontů měřených látek.

Konkrétně při měření obsahu uhlíku 13 se zkoumaný uhlík převede na kysličník uhličitý, ten se ionisuje, takže z $^{12}\text{CO}_2$ vzniknou ionty o poměru hmotnosti k náboji 44, kdežto z $^{13}\text{CO}_2$ vzniknou ionty o poměru hmotnosti k náboji 45. Vlastní měření tedy spočívá ve zjištění poměru množství těchto iontů.

Hmotnostní spektrometry rozlišují částice o různém poměru hmotnosti k náboji podle jejich pohybu v elektrickém nebo magnetickém poli. Nejběžnější jsou magnetické hmotnostní spektrometry, ve kterých jsou urychlené ionty zkoumaného plynu vystřelovány do prostoru s homogenním magnetickým polem, ve kterém jejich dráha má tvar kružnice, jejíž poloměr je přímo úměrný poměru hmoty k náboji a rychlosti iontu. Lze tedy vhodnou vol-

bou polohy detektoru, intensity magnetického pole a energie vstupujících iontů zachytit jen ionty určitého poměru hmotnosti k náboji. U spektrometrů, určených speciálně pro stanovení poměru obsahu dvou isotopů bývají detektory dva, takže je možno měřit oba isotopy současně.

Druhým používaným systémem jsou spektrometry, měřící dobu průletu iontů určitou drahou. Jestliže jsou ionty urychleny stejným potenciálním rozdílem, jejich rychlost je nepřímo úměrná odmocnině z hmotnosti a doba průletu určitou drahou je jí přímo úměrná. Tyto spektrometry se tedy skládají ze zdroje iontů, průletové trubice a detektoru iontů, uzpůsobeného, aby zaznamenal pouze ionty, které k němu dorazily v určitém okamžiku.

Aby spektrometr mohl pracovat, nesmí ionty během svého letu narazit na molekuly plynu, proto musí být v prostoru spektrometru udržováno vysoké vakuum.

Spektrometry, specializované na měření poměru isotopů, vyrábí několik firem /např. Micromass ve Velké Británii a Varian v Austrálii/. Tyto přístroje jsou magnetického typu a jsou opatřeny zařízením pro napouštění analyzovaného plynu a automatizovaným vyhodnocovacím systémem, takže jsou schopny velmi přesně a rychle analyzovat velké množství vzorků, bohužel jejich cena je velmi vysoká /kolem 2 mil. devizových Kčs/, takže nebylo v možnostech VÚHU tento typ zakoupit. Proto byl /za devizové dotace ČSKAE/ zakoupen spektrometr MA-3 A americké firmy CVC.

Tento spektrometr je průletového typu a umožňuje současně měření na dvou kanálech až do hmotnosti iontu 400. Protože přesnost absolutního měření nedostačuje, byl pro spektrometr vyvinut vstupní systém, umožňující střídavé přivádění dvou plynů do spektrometru a neustálé korigování měření. Aby se dále zvýšila přesnost měření, bylo prováděno měření dvěma systémy na dvou kanálech současně. Bylo tedy měřeno současně na hmotnostech 44 a 45. Ke spektrometru byla připojena vyhodnocovací jednotka - převodník napětí /frek-

vence, čítač a tiskací zařízení. Tato soustava umožňuje částečně automatizovaný číslicový zápis výsledků měření. Vzorky pro měření jsou získávány srážením uhličitánů z vod hydroxidem barnatým, skládají se proto ze směsi uhličitanu a síranu barnatého, hydroxidu železitého, koagulantu, použitého při srážení a stop dalších sloučenin. Pro analýsu jsou rozkládány ve skleněné aparatuře tak, že ve vakuu lepším než 10 Pa je vzorek smísen s přebytkem koncentrované kyseliny fosforečné. Kysličník uhličitý, vznikající reakcí je veden do ampule, chlazené kapalným dusíkem. Po vymrazení veškerého CO_2 je ampule uzavřena teflonovým ventilem a odpojena od aparatury. Pak je ampule připojena k evakuovanému vstupnímu systému spektrometru a otevřením ventilu obsah přepuštěn. Stejným způsobem se rozkládá standart a získaný CO_2 se převádí do druhé části napouštěcího systému. Jako standart byl používán vápenec, ocejchovaný pomocí Carrarského mramoru. Při všech měřeních byla vždy provedena serie 8 měření poměru 44/45.

Tímto způsobem byl střídavě měřen standart a vzorek, každý nejméně třikrát a výsledky statisticky zhodnoceny. Tímto poměrně složitým způsobem měření i vyhodnocování se podařilo dosáhnout rozptylu měření menšího než 0,2 %. Výpočty značně ulehčuje použití programovatelné kalkulačky TI 58.

Pro určení doby oběhu kuřavkových vod v dosud neodvodňované oblasti na dole Kohinoor, bylo na vrtu LB-160 provedeno srážení uhličitánů na stanovení obsahu C 14. Zjištěná specifická aktivita byla $0,00018 \text{ Bq} \cdot \text{g} \cdot \text{C}_6\text{H}_6^{-1}$ s chybou 50 %. Z tohoto údaje vyplývá, že uhlík 14 je prakticky vymřelý, za hranicí datovatelnosti.

Další měření na stanovení uhlíku 14 bylo provedeno při dlouhodobém sledování odvodňovacího systému na dole Jan Šverma v Holešicích. V roce 1976 byl obsah uhlíku roven na vrtu A5 75 % současného uhlíku, což odpovídá "stáří" dle Münicha 1 034 roků. V roce 1977 byl obsah uhlíku 14 v témže vrtě roven 68 % standardu NBS a tomu odpovídající stáří 1 850 roků.

V roce 1979 byl obsah ^{14}C roven 54 % standardu NBS, což odpovídá stáří podle Münicha 3 681 roků. Z měření obsahu uhlíku 13 bylo zjištěno $\Delta^{13}\text{C}$ na $22,6 \pm 4,7$ ‰. Tomu odpovídá "stáří" podle $\Delta^{13}\text{C}$ 4 335 roků.

Z provedeného měření a z měření obsahu tritia z této oblasti je možné konstatovat, že v čerpané vodě začíná převládat voda z podložních písků s nepříliš významným podílem vody z nadložních písků, které jsou již prakticky odvodněny. Nulový obsah tritia a zjištěné radiouhl. stáří svědčí o tom, že jsou dosud čerpány statické zásoby z uvedené oblasti.

Při měření "stáří" karlovarských pramenů byl naměřen u Vřídla obsah ^{14}C 0,71 % NBS a $\Delta^{13}\text{C} = -6,3$ ‰, u Mlýnského pramene 3 % ^{14}C NBS a $\Delta^{13}\text{C} = +1,1$ ‰.

Z těchto výsledků plyne, že "stáří" Vřídla je na hranici datovatelnosti, tedy asi 40 000 let, korekce na obsah ^{13}C je bezpředmětná, protože údaj je velmi nepřesný. U Mlýnského pramene ukazuje kladná difference obsahu ^{13}C , že uhlík ve vodě byl nahrazen uhlíkem jiného /patrně juvenilního/ původu a voda není datovatelná.

Pro ověření, zda současnou důlní činností nejsou narušeny teplické prameny bylo provedeno zjišťování obsahu uhlíku 14 v těchto pramenech.

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce č. 2. Stáří t je uvedeno v rocích, chyba ve stanovení ^{14}C je kolem 5 %.

Tabulka č. 2

Obsahy uhlíku 14 a 13 a odpovídající "stáří" teplických pramenů

odběr		Pravřídlo	TP-28	Kamenný p.	Horský p.
	% NBS	18,1	11,1		
1976	t/Münich/	12 830	16 900		
	% NBS	18,2	11		
1977	t/Münich/	12 800	16 920		

Pokračování tabulky č. 2

odběr		Pravřídlo	TP-28	Kamenný p.	Horský p.
1978	% NBS	18,1	10,9		
	t/MÜNICH/	12 830	16 930		
1979	% NBS	15,4	11,8	17,4	17,2
	$\Delta^{13}\text{C}^0/\text{‰}$	-23 ± 3	-16 ± 2	$-21 \pm 3^0/\text{‰}$	$-21,3 \pm 3$
	t/MÜNICH/	14 132	16 336	13 122	13 150
	t/ $\Delta^{13}\text{C}$ /	14 000	14 107	13 190	14 000

Z naměřených výsledků vyplývá, že lázeňské prameny nejsou ovlivněny současnou důlní činností. U vrtu TP-28 je možno konstatovat, že voda z tohoto vrtu prochází zónou, ve které je obsah uhličitánů s vyšším $\Delta^{13}\text{C}$, t.j. neorganického původu.

Závěrem je možno konstatovat, že znalost obsahu uhlíku 14 a 13 ve sledovaných vodách rozšiřuje výběr dosud používaných objektivních zjištění a umožňuje hydrogeologům získávat a využívat zajímavé údaje o době oběhu podzemních vod, jiným způsobem nezjistitelným.

Použitá literatura

- /1/ Trýzna a kol.: Výzkum makrorežimů podzemních vod v důlních oblastech ČSSR, VÚHU 1976
- /2/ Formánek Z., Trýzna P.: Aplikace umělých a přirozených radionuklidů v hornictví a hydrogeologii - Radioisotopy 16 /6/, 889 /1975/.

S h r n u t í

Využití měření obsahů uhlíku 14 a 13 při hydrogeologických aplikacích

V článku je popsána metodika stanovení isotopů uhlíku 13 a 14, používaná ve VÚHU. Je diskutována možnost využití