

Příloha 1

Teoretický základ metody a zahraniční případové studie využití Rn jako nepřímého stopovače kontaminace ropnými látkami

Teoretický základ

Základy metodiky nepřímého měření kontaminace ropnými látkami pomocí přirozeného stopovače Rn jsou uvedeny v hlavní metodice. V následujícím textu této přílohy jsou některé poznatky rozvedeny podrobněji a vychází z přehledové publikace (5).

Rn je přirozeně se vyskytující radioaktivní inertní plyn bez barvy a zápachu, který vzniká v horninovém prostředí rozpadem U a Th. Díky své všudy-přítomnosti v půdním vzduchu a podzemní vodě, fyzikálně-chemické stabilitě a snadné detekovatelnosti je vhodným environmentálním stopovačem. Rn vzniká v minerální horninové matici a do pórového prostoru se dostává procesem emanace. Rovnovážnou koncentraci radonu v pórovém prostředí je možné vyjádřit vztahem (R1):

$$C_{\infty} = \frac{\varepsilon \cdot A_{Ra} \cdot \rho_d}{n} \quad (R1)$$

kde

C_{∞} – rovnovážná koncentrace radonu [$\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$]

ε – koeficient emanace [-]

A_{Ra} – hmotnostní aktivita radia [$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$]

ρ_d – objemová hmotnost suché horniny [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

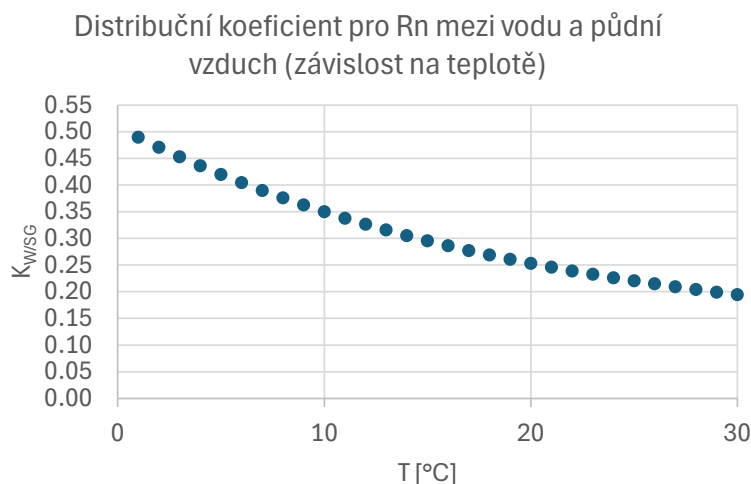
n – porozita [-]

Jelikož je Rn chemicky inertní a v podstatě nereaguje s okolním prostředím, jsou změny jeho koncentrace dány především fyzikálními procesy a to: emanací povětšinou z podložních hornin, radioaktivním rozpadem, difuzí, advekcí a distribucí mezi jednotlivé fáze v horninovém prostředí (podzemní voda, půdní vzduch, případně kontaminant). Právě výrazný distribuční koeficient pro Rn, který preferuje organické látky oproti půdnímu vzduchu či podzemní vodě, umožňuje využít Rn jako nepřímého stopovače vůči ropným látkám. Například Rn je cca 40-60krát rozpustnější v ropných látkách (benzín, nafta, kerosin) než ve vodě (viz Regular Solution Theory Hildebranda a Scatcharda, (5)). Rn se v těchto látkách akumuluje a dochází zde k přirozenému radioaktivnímu rozpadu. Nad polohami ropných látek tak vzniká významné snížení koncentrací radonu v půdním vzduchu.

Distribuční (rozdělovací) koeficient je závislý na teplotě a salinitě vody, pro vodu (C_W) a půdní vzduch (C_{SG}) byl definován ($K_{W/SG}$) v práci Weigel in (5) následovně:

$$K_{W/SG} = \frac{C_W}{C_{SG}} = f(T) = 0.105 + 0.405e^{-0.0502T[^\circ\text{C}]} \quad (\text{R2})$$

Průběh distribučního koeficientu v závislosti na teplotě ilustruje Obrázek 1.



Obrázek 1 – Rozdělovací koeficient Rn mezi vodu a půdní vzduch (závislost na salinitě a teplotě), který vychází z empirického vzorce pro sladké vody, dle Weigel, 1978 in (5)

Na základě rovnice R1 popisuje rovnice R3 rovnovážnou koncentraci radonu v půdním vzduchu C_∞ v pórech horninového prostředí kontaminovaného fází NAPL. V pórovém prostoru se může vyskytovat půdní vzduch (S_{SG}), pórová voda (tj. vlhkost; S_W) a fáze NAPL (S_{NAPL}). Celková saturace fluidy v pórovém prostoru je dána jako $S_{NAPL} + S_W = S_F$. Rovnice R3 uvažuje snižování pórového prostoru obsazeného půdním vzduchem (n) díky saturaci fluidy a dále uvažuje distribuci radonu mezi všechny tři fáze.

$$C_\infty = \frac{\varepsilon A_{Ra} \rho_d}{n(1 - S_F + K_{W/SG} S_F (1 - X_{NAPL}) + K_{NAPL/SG} X_{NAPL} S_F)} \quad (\text{R3})$$

kde

S_{SG} – pórový prostor vyplněný vzduchem

S_W – pórový prostor vyplněný vodou

S_{NAPL} – pórový prostor vyplněný fází NAPL

S_F – celková saturace pórového prostoru (tj. $S_{NAPL} + S_W = S_F = 1$)

X_{NAPL} – vyjadřuje zastoupení NAPL v pórovém prostoru S_F

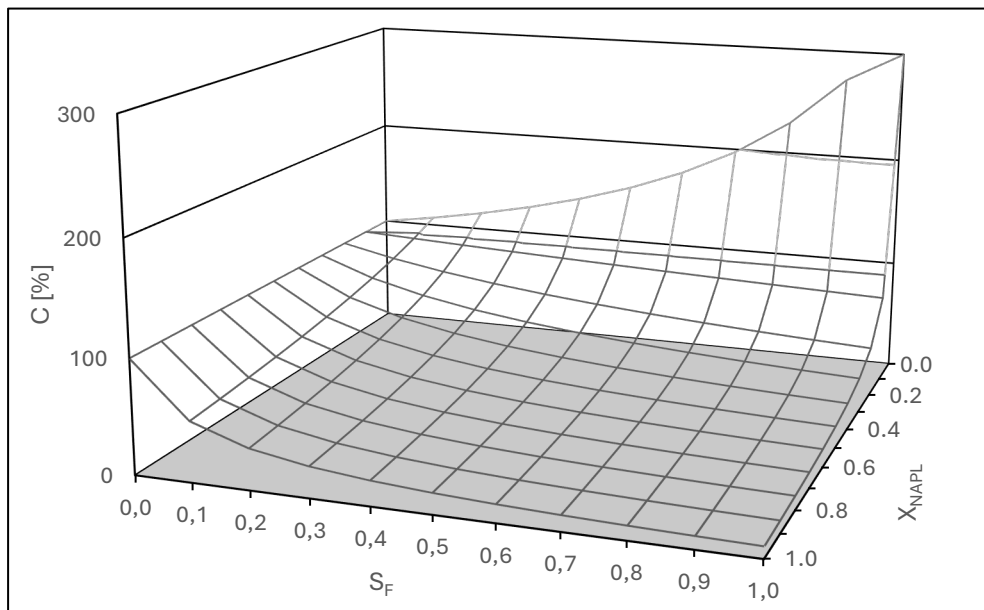
Na základě rovnice R3 je možné spočítat teoretickou závislost koncentrací radonu v půdním vzduchu C_∞ v pórech horninového prostředí na vzrůstající saturaci fluidy (NAPL, pórová voda) v tomto pórovém prostoru. V následující tabulce (Tabulka 1) a grafu (Obrázek 2) jsou uvedeny hodnoty C_∞ ve srovnání s pozadím (100 %) pro $K_{NAPL/SG} = 10$. Z tabulky i grafu je vidět, že se zvyšujícím se nasycením pórového prostoru NAPL (tj. zvyšuje se podíl NAPL vyjádřený jako X_{NAPL} zároveň s celkovým nasycením pórů vyjádřeným jako S_F) dochází k významnému snížení koncentrace radonu v půdním plynu. Například při 20 % nasycení pórového prostoru fluidy s 80 % podílem NAPL (tj. $S_F = 0,2$; $X_{NAPL} = 0,8$) se rovnovážná koncentrace radonu v půdním vzduchu teoreticky sníží na přibližně 41 % původní koncentrace pozadí nekontaminovaného horninového prostředí (tj. = 100 %).

Z teoretického výpočtu plyne např. minimální zastoupení NAPL v pórovém prostoru, kdy začne být změna v koncentraci R_n měřitelná. Toto minimální zastoupení se pohybuje cca okolo 10 %, což vede ke změně koncentrace R_n v půdním vzduchu vyšší než 30 %. Pro názornost to znamená změřená objemová koncentrace R_n v půdním vzduchu v okolí kontaminace (pozadí) cca 15 kBq/m³ a nad kontaminačním mrakem cca 10 kBq/m³. Neměřitelné podmínky jsou v Tabulka 1 vyznačeny žlutě.

Zároveň je v Tabulka 1 vidět (první řádek kde $X_{NAPL} = 0,0$), že zvyšující se nasycení pórového prostoru vodou bez jakékoli kontaminace vede ke zvýšení rovnovážné koncentrace radonu v půdním vzduchu, což je způsobeno snížením pórového prostoru vyplněného půdním vzduchem (R1).

Tabulka 1 – Hodnoty C_∞ ve srovnání s pozadím (100 %) pro $K_{NAPL/SG} = 10$. Žlutě jsou vyznačena pole, kdy je změna koncentrace R_n menší než 30 % (např. okolní pozadí 15 kBq/m³ a nad kontaminací 10 kBq/m³), a tudíž je nezměřitelná.

	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0 $X - S_F$
0.0	100	108	116	127	139	154	173	197	229	273	338
0.1	100	97	95	93	90	88	86	84	82	81	79
0.2	100	89	80	73	67	62	57	54	50	47	45
0.3	100	82	69	60	53	48	43	39	36	33	31
0.4	100	76	61	51	44	39	34	31	28	26	24
0.5	100	71	55	45	38	33	29	26	23	21	19
0.6	100	66	49	39	33	28	25	22	20	18	16
0.7	100	62	45	35	29	25	21	19	17	15	14
0.8	100	59	41	32	26	22	19	17	15	14	12
0.9	100	55	38	29	24	20	17	15	13	12	11
1.0	100	53	36	27	22	18	16	14	12	11	10
Y - X_{NAPL}											



Obrázek 2 – Graf hodnot C_{∞} ve srovnání s pozadím (100 %) pro $K_{NAPL/SG} = 10$.

Meteorologické faktory ovlivňující koncentraci radonu

Meteorologické faktory (teplota, vlhkost, tlak, síla větru) ovlivňují koncentrace radonu v půdním vzduchu. Obecně lze říci, že vliv těchto jevů se snižuje společně se vzrůstající hloubkou od povrchu terénu. Rovněž je podstatná propustnost přípovrchových vrstev, v půdách s nízkou propustností jsou časové změny malé, naopak v půdách s vysokou propustností jsou časové změny velké.

Vlastní metodika měření Rn jako indikace výskytu ropných látek používá poměrové měření (principiálně měření nad kontaminací a jejím okrajem a okolím), a tudíž ovlivnění meteorologickými jevy bude podstatné zejména v těchto případech:

- V průběhu měření dochází k významným změnám počasí (např. výskyt silného deště, přechod teplé/studené fronty s výraznou změnou tlaku, větru apod., významné změny teploty povrchu ráno a večer)
- Lokalita je měřena v různých ročních obdobích a je třeba srovnat data mezi sebou (např. část lokality je doměřena nebo rozšířena později)

Komentář: Obecně je tedy vhodné měřit lokalitu v krátkém časovém úseku (1 až 2 dny), ideálně za stálého počasí, vyhnout se zimnímu období se sněhovou pokrývkou a neměřit po silném dešti. Variabilitu měření způsobenou meteorologickými jevy je možné snížit průměrováním více naměřených hodnot z jednoho bodu po dobu realizace průzkumu.

Atmosférické srážky

Atmosférické srážky ovlivňují půdní vlhkost. **Existuje zde přímá závislost** – půdní vlhkost významně ovlivňuje OAR. Předpokládá se, že difuze radonu je ovlivněná mírou saturace pórů zeminy. Nejvyšší difuzní koeficienty vycházejí při saturaci okolo 15-20 % (zrna jsou obalena vodním filmem a radon se drží více v pórovém prostoru vyplněným vzduchem). Obecně s určitým zpožděním jsou vysoké OAR naměřeny vždy po vyšších srážkách.

Komentář: Vhodné je tedy neměřit R_n po významných dešťových srážkách.

Barometrický tlak

Existuje zde nepřímá závislost – barometrické změny tlaku jsou významným faktorem pro změny koncentrace radonu v půdě. Při sníženém tlaku se zvyšuje OAR, roste koncentrace půdního plynu v přípovrchových vrstvách. Naopak vysoký nebo zvyšující se barometrický tlak „ředí“ přípovrchový půdní plyn a vtlačuje radon hlouběji do půdy.

Teplota

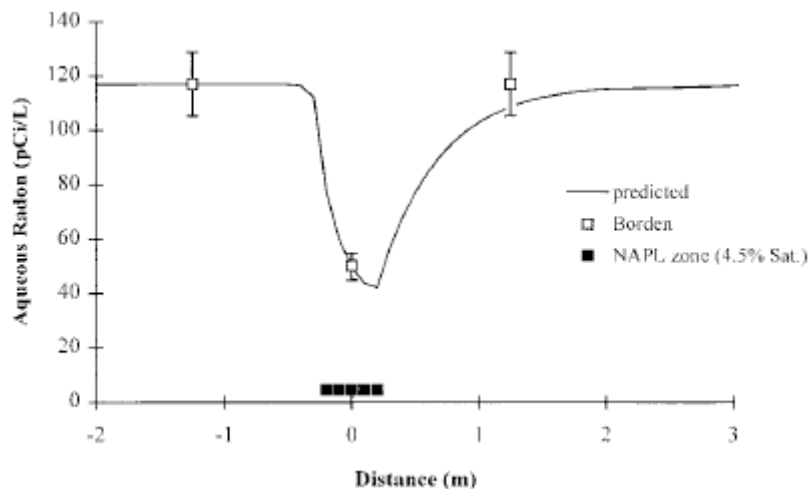
Existuje zde nepřímá závislost, teplotní gradient mezi půdou a atmosférou ovlivňuje konvekční proudění. V noci je povrch chladnější, vertikální výměna půdního vzduchu je omezenější a radon se v horní části půdy akumuluje. Výsledkem jsou vyšší koncentrace radonu v povrchových vrstvách. Přes den se povrch půdy ohřívá slunečním zářením. Zvyšuje se konvekce a výměna plynů mezi půdou a atmosférou, takže radon je intenzivněji odváděn z půdy. Koncentrace radonu proto klesají, přičemž minima bývají odpoledne až večer.

Větr

Existuje zde nepřímá závislost – větrné turbulence a Bernoulliho efekt při větru vanoucím nad nepravidelným půdním povrchem mohou „vytahovat“ půdní plyn vzhůru z hloubky způsobem podobným jako při snižování barometrického tlaku. Při vyšší rychlosti větru dochází k intenzivnější ventilaci půdy, radon rychleji uniká do atmosféry a koncentrace radonu v povrchových vrstvách se snižuje. Naopak při slabém větru je ventilace půdy minimální, radon se hromadí a koncentrace rostou.

Zahraniční případové studie – přehled

Případy aplikace této metody je možné nalézt v odborné literatuře. Jedna z prvních publikací (4) uvádí kromě teoretického základu a výpočtů rovněž měření na testovací lokalitě CFB Borden (Ontario, Kanada), kdy byla do testovací zvodně s přirozeným prouděním aplikována směs chloroformu, trichloretylenu a tetrachloretylenu. V průběhu několika měsíců byl měřen radon ve vodné fázi, kdy byly zaznamenány 2-3 násobné poklesy jeho koncentrace nad kontaminovanou zónou oproti nekontaminované části. Zároveň teoretický výpočet velmi dobře seděl na realizovaný experiment (Obrázek 3).



Obrázek 3 – Bodové koncentrace radonu v podzemní vodě a simulace 1D modelu v ustáleném stavu v rámci experimentu provedeného na testovací lokalitě Borden. Chybové úsečky představují variace pozorované ze třech měření radonu (4).

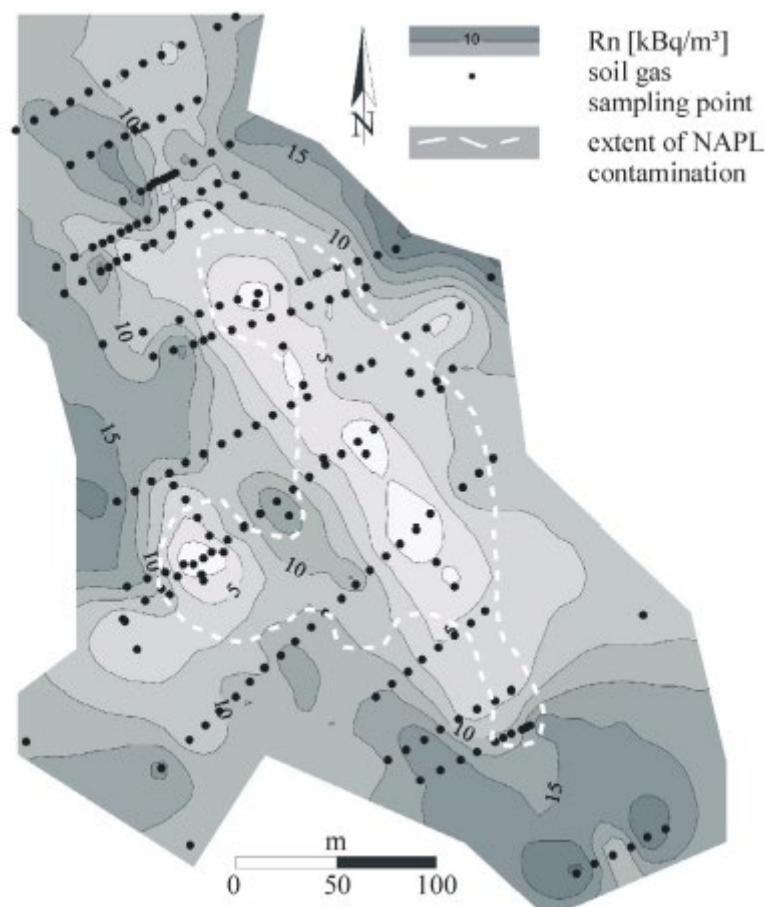
Doporučení autorů studie: Studie prokázala velmi silnou citlivost radonu na přítomnost reziduální NAPL. Již 1 % reziduální saturace NAPL způsobovalo přibližně 30–35 % pokles koncentrace radonu, zatímco při 5 % saturaci poklesla koncentrace přibližně na třetinu přirozeného pozadí. Model ukázal, že radon velmi rychle reaguje na změnu reziduální saturace a může být využíván nejen pro lokalizaci zdrojové zóny, ale také pro sledování účinnosti sanace.

Bývalá čerpací stanice a vojenská letecká základna

V publikaci (6) uvádějí využití měření objemové aktivity radonu na opuštěné čerpací stanici pohonných hmot. Předchozí průzkumy na této lokalitě potvrdily znečištění nesaturované i satureované zóny s výskytem volné fáze na hladině podzemní vody. Provedené měření pomocí Rn potvrdilo velmi dobrou shodu s předchozími průzkumy. Obdobně tak měření na opuštěné letecké základně na severu Německa (5), kde se vyskytoval letecký petrolej v nesaturované zóně a volná fáze na hladině podzemní vody o mocnosti 0,1 – 0,5 m. Výhodnou zde byla jednoduchá geologie v podobě písčitých zemin (vysoká plynopropustnost). I přes nízké pozadí OAR ($15 \text{ kBq} \cdot \text{m}^{-3}$) bylo možné vymapovat kontury znečištění (Obrázek 4).

Doporučení autorů studie: Využití měření radonu především jako screeningové metody. Metoda neposkytuje přímou informaci o koncentraci kontaminantu ani o reziduální saturaci, ale především o prostorové distribuci zdrojové zóny.

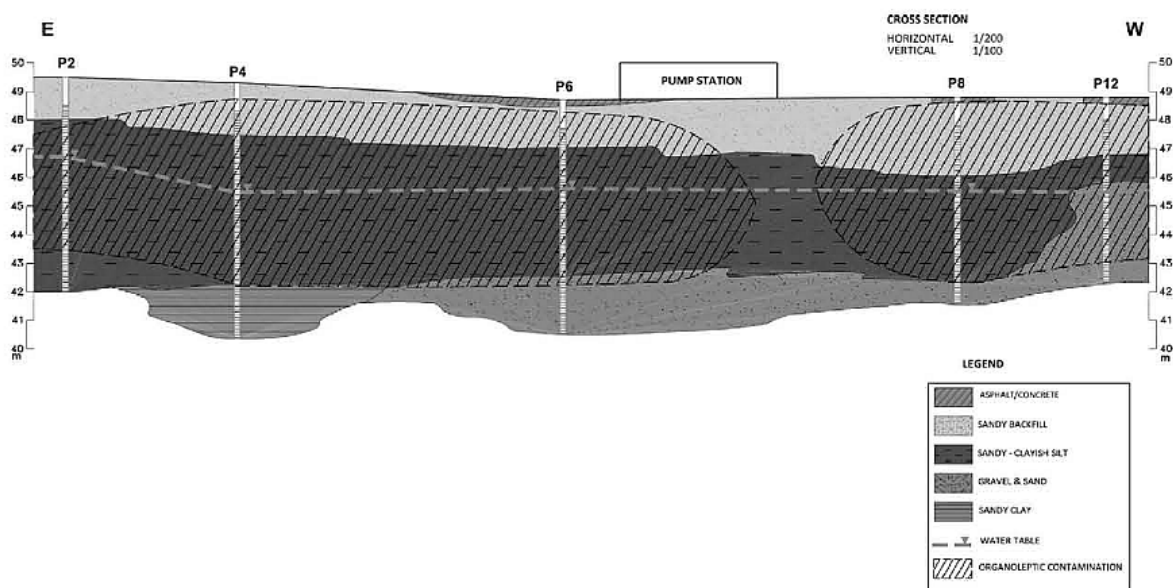
Komentář: Ukazuje se, že metoda je vhodná pro místa s jednoduchou geologií (např. propustné štěrky, písky), měřitelnou fází na hladině podzemní vody, která není zároveň hluboko pod terénem (cca do 10 m).



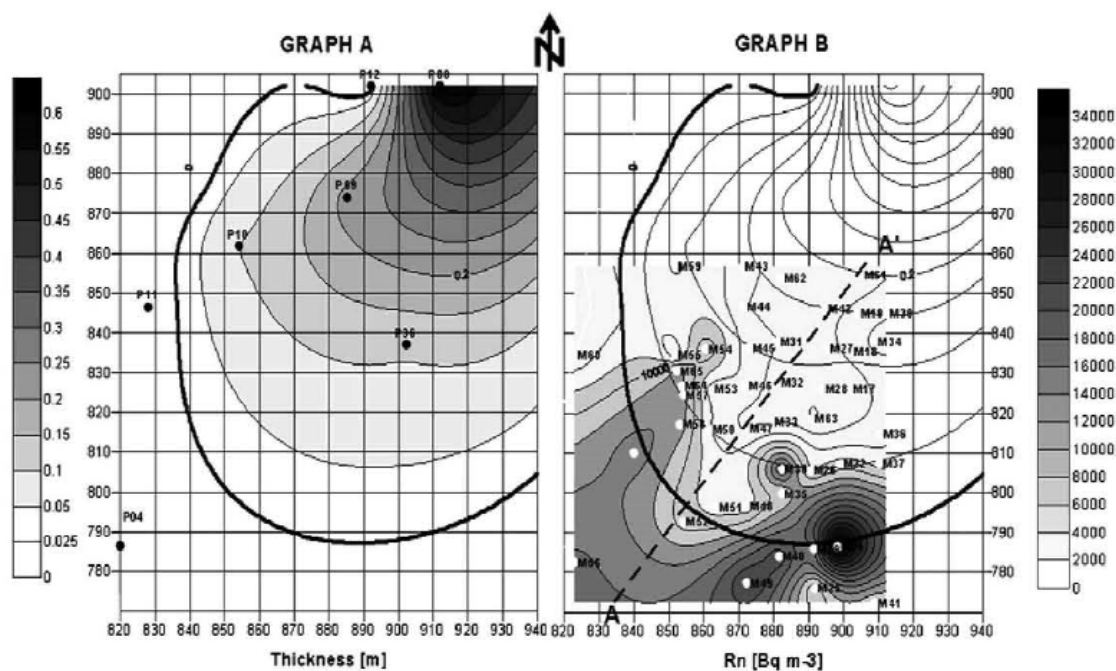
Obrázek 4 – Nízké koncentrace radonu v půdním vzduchu naznačují kontaminaci půdy leteckým petrolejem, opuštěná letecká základna na severu Německa (5).

Distribuční a skladovací areál pohonných hmot a topných olejů v severovýchodním Španělsku provozovaný více než sto let

Další případová studie je ze severovýchodního Španělska ze skladiště pohonných hmot (2). Z geologického hlediska se jedná o kvartérní fluvialní terasu s výrazně proměnlivým sledem jílovitých sedimentů, písčitých jílů a štěrků. Hladina podzemní vody se nachází přibližně 4 m p. t. Za dobu provozu došlo k akumulaci pohonných hmot a topných olejů na hladině podzemní vody (LNAPL). Terénní měření probíhalo v pravidelné síti 10×10 m, přičemž bylo realizováno celkem 67 odběrů v hloubce přibližně 0,75–1 m. Zjištěné koncentrace radonu se pohybovaly v širokém rozmezí (cca 1,9 až $36 \text{ kBq} \cdot \text{m}^{-3}$) a vykazovaly výraznou prostorovou variabilitu. Výsledky ukázaly, že oblasti s nízkými koncentracemi radonu odpovídají místům s vyšší mocností volné fáze ropných látek (LNAPL), zatímco vyšší koncentrace radonu tvoří tzv. „halo“ obklopující kontaminovanou zónu. Tento inverzní vztah byl potvrzen porovnáním s daty z monitorovacích vrtů, kde byla měřena mocnost volné fáze. Prostorové rozložení radonu tak umožnilo spolehlivě vymezit směr šíření kontaminačního mraku (jihozápadním směrem) i jeho hranice (Obrázek 5 a Obrázek 6). Metoda se zároveň ukázala jako dostatečně reprodukovatelná (většinou relativní odchylka do ~30 %) a schopná detekovat změny na úrovni menší než 10 metrů.



Obrázek 5 – Geologický řez studované lokality (2).



Obrázek 6 – Izolinie tloušťky fáze kontaminantu a umístění monitorovacích vrtů (graf A) a distribuce Rn v půdním vzduchu s překryvem grafu A (graf B), (2).

Doporučení autorů studie: Využití měření radonu především jako screeningové metody před návrhem vrtného průzkumu, čímž lze výrazně snížit počet potřebných vrtů a celkové náklady na charakterizaci lokality.

Komentář: Ukazuje se, že metoda je vhodná pro místa s jednoduchou geologií (např. propustné šterky, písky), měřitelnou fází na hladině podzemní vody, která není zároveň hluboko pod terénem.

Starý průmyslový železniční areál v jihozápadní Francii kontaminovaný směsí motorové nafty a dalších ropných produktů

Rovněž byla testována tato metodika v geologicky složitých podmínkách (1). Studie byla provedena ve starém průmyslovém areálu ve Francii kontaminovaném pohonnými hmotami (motorová nafta) v heterogenním prostředí jemných písků a jílu s velmi mělce zaklesnutou hladinou podzemní vody (cca do 2 m p. t.). Autoři měřili v rámci atmogeochemického průzkumu několik látek (VOC, Rn, O₂, CO₂ a CH₄) v předinstalovaných odběrových sondách v hloubce 1 m. Změřené objemové aktivity Rn se pohybovaly v rozmezí 8–400 kBq·m⁻³ a nekorelovaly s výskytem fáze. Nízké hodnoty radonu se vyskytovaly uvnitř i mimo kontaminovanou zónu a vysoké hodnoty byly zjištěny i tam, kde byla LNAPL přítomna. Autoři to vysvětlují rozdílným obsahem Ra v jednotlivých částech sedimentu, kdy v jemnější frakci byl obsah Ra vyšší, a tudíž docházelo i k větší emanaci Rn. Efekt deficitu Rn nad kontaminovaným prostorem byl tedy eliminován vyšší produkcí Rn přímo okolním sedimentem. Výsledky tedy obecně ukázaly, že metoda měření Rn neposkytlá spolehlivou informaci o přítomnosti LNAPL.

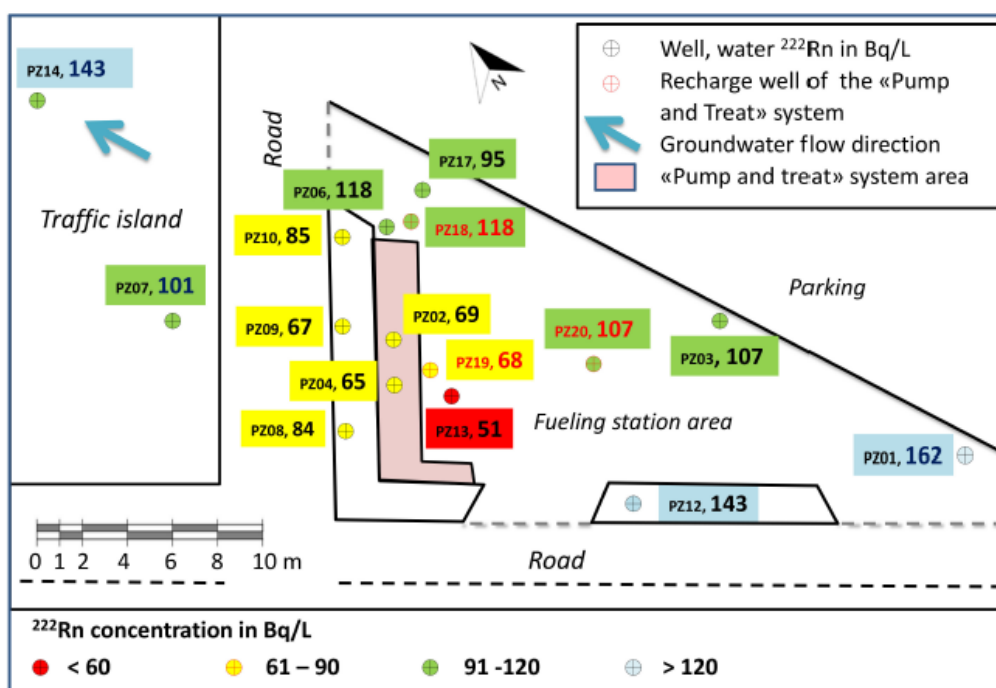
Doporučení autorů studie: Využití měření radonu na geologicky heterogenních lokalitách jako indikátoru výskytu LNAPL je problematické a špatně interpretovatelné.

Komentář: Složitá geologie, zejména střídání propustných a nepropustných poloh (zde myšleno nejen pro podzemní vodu ale i plyny) vede v případě využití metodiky s Rn k chybným interpretacím. Je nutné využít tuto metodiku v kombinaci s dalšími metodami průzkumu.

V případě geologických podmínek ČR jsou nejčastějším zdrojem Rn podložní krystalické horniny, nad kterými se nacházejí nadloží pokrývají sedimenty, a tudíž výše popisovaná situace není moc pravděpodobná.

Bývalá čerpací stanice v Římě

Další článek uvádí využití měření objemové aktivity radonu v podzemní vodě na lokalitě bývalé čerpací stanice pohonných hmot v jihovýchodní části Říma (Itálie, (3)). Z hydrogeologického hlediska se jedná o sled vulkanických sedimentů s hladinou podzemní vody okolo 18 m p. t. Pomocí upravené aparatury byl měřen Rn v podzemní vodě, který byl využit pro lokalizaci zbytkových ropných látek a jejich mobilizaci. Zbytková kontaminace ropných látek dosahovala hodnot 46 – 72 mg/l (celkové uhlovodíky). Výsledky měření radonu prokázaly, že kontaminace je soustředěna v areálu čerpací stanice a sleduje směr proudění podzemní vody. Zároveň bylo zjištěno, že změny radonu odrážejí mobilizaci zbytkových NAPL v čase **Obrázek 7**.



Obrázek 7 – Bodová mapa průměrných koncentrací radonu v podzemní vodě ve studované oblasti získaná ze dvou odběrových kampaní (únor a květen 2020) (3).

Doporučení autorů studie: Je možné využít na dlouhodobé sledování změn kontaminačního mraku.

Komentář: Využití měření radonu v podzemní vodě místo v půdního vzduchu je poměrně často využívané. Nicméně pro takové použití je třeba mít na lokalitě vybudovaný systém vrtů, které mohou být přímo vzorkovány na obsažené kontaminanty. Následně se tedy ztrácí výhody použití této nepřímé metodiky.

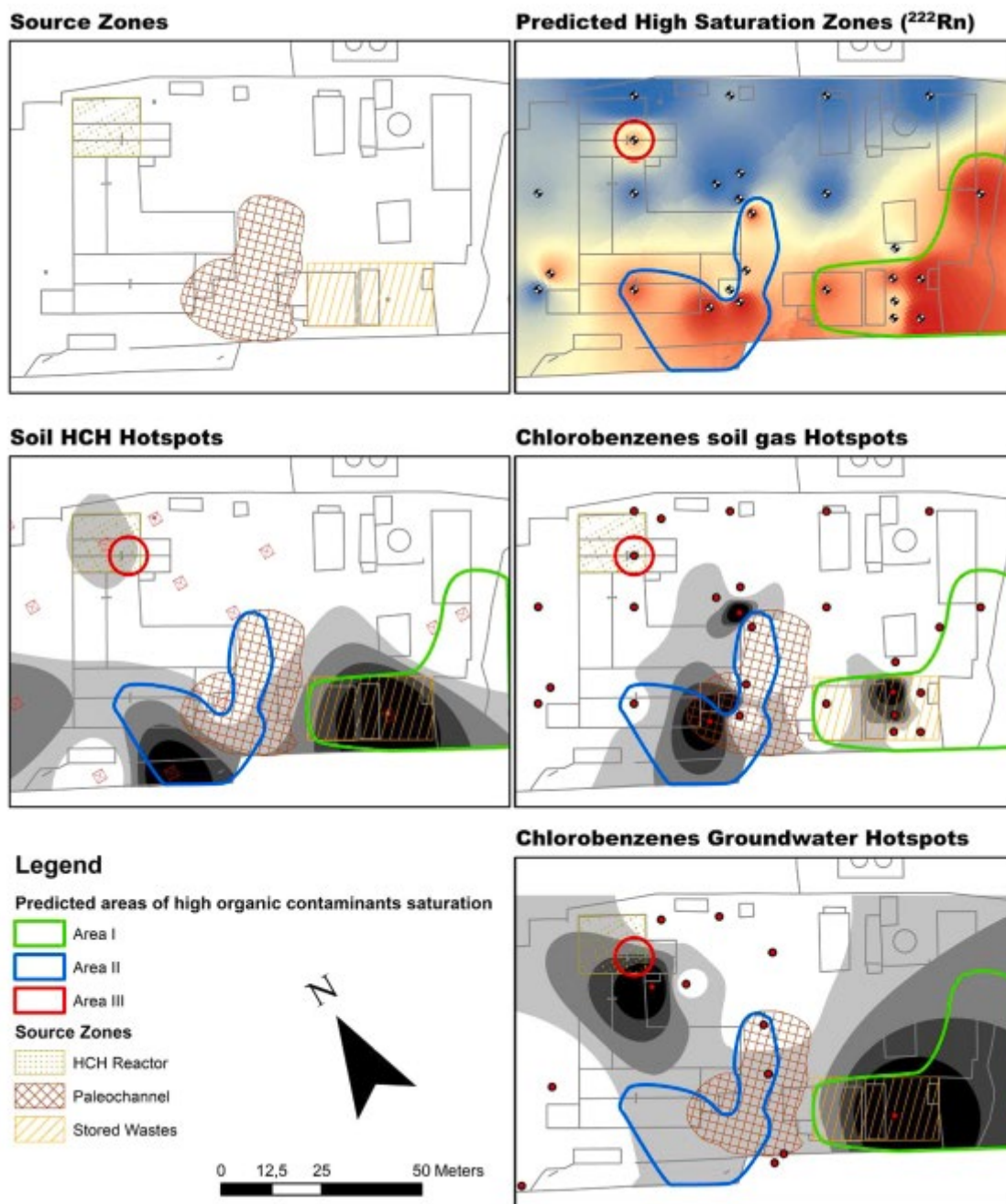
Opuštěný chemický závod na výrobu lindanu

Zajímavá případová studie proběhla v opuštěném chemickém závodě kontaminovaném směsí organických látek (zejména lindan, chlorbenzeny, BTEX) (7). Z geologického hlediska se jednalo o kvartérní štěrkové sedimenty s proměnlivým obsahem jílové frakce uložené na terciérních slínech. Bylo provedeno 136 měření radonu v půdním vzduchu (hloubka cca 0,8 m) v rámci „blind testu“, kdy poloha kontaminace nebyla předem známa. Výsledky ukázaly, že oblasti s nízkou koncentrací radonu odpovídají zónám s vysokou saturací kontaminantů. Identifikovány byly tři hlavní hotspoty, které dobře korelovaly s výsledky přímých analýz zeminy, podzemní vody a s historickými zdroji znečištění (Obrázek 8). Metoda se ukázala jako rychlá, levná a schopná poskytnout detailní prostorové rozlišení kontaminace. Zároveň byly identifikovány limity – zejména vliv teplotních změn na koncentraci radonu (v průběhu dne rozdíl až o 10 kBq·m⁻³ v jednom měřicím bodě) a omezený dosah metody do hloubky (první jednotky metrů) ve smyslu výskytu kontaminace.

Doporučení autorů studie: Provádět více opakovaných měření během několika dní a používat jejich průměrné hodnoty.

Komentář: V případě využití citlivých přístrojů na měření Rn (např. RAD7 s měřicím rozsahem 4 – 750 000 Bq·m⁻³), kdy je možné měřit od jednotek Bq·m⁻³, vzrůstá i variabilita měření a dopad

změn teploty je významnější. Obecně jsou však koncentrace Rn v půdním vzduchu v jednotkách až desítkách $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-3}$.



Obrázek 8 – Porovnání zdrojových zón pomocí metodiky s ^{222}Rn a konvenčního průzkumu s odběrem zemín a podzemních vod (7).

Literatura

- (1) Cohen G. J. V., Jousse F., Luze N., Höhener P., Atteia O. (2016): LNAPL source zone delineation using soil gases in a heterogeneous silty-sand. J. Contam. Hydrol. 192, 20–34, DOI: 10.1016/j.jconhyd.2016.06.001.

- (2) García-González J. E., Ortega M. F., Chacon E., Mazadiego L. F., De Miguel E. (2008): Field validation of radon monitoring as a screening methodology for NAPL-contaminated sites. *Applied Geochemistry* Volume 23, Issue 9, September 2008, Pages 2753-2758.
- (3) Mattia M., Tuccimei P., Soligo M., Carusi C. (2020): Radon as a Natural Tracer for Monitoring NAPL Groundwater Contamination. *Water* 12 (12), 3327, DOI: 10.3390/w12123327.
- (4) Semprini L., Hopkins O. S., Tasker B. R. (2000): Laboratory, Field and Modeling Studies of Radon-222 as a Natural Tracer for Monitoring NAPL Contamination. *Transport in Porous Media* 38: 223–240, 2000.
- (5) Schubert M. (2015): Using radon as environmental tracer for the assessment of subsurface Non-Aqueous Phase Liquid (NAPL) contamination – A review. *Eur. Phys. J. Special Topics* 224, 717–730, DOI: 10.1140/epjst/e2015-02402-3.
- (6) Schubert M., Freyer K., Treutler H. Ch., Weiß H. (2001): Using the Soil Gas Radon as an Indicator for Ground Contamination by Non-Aqueous Phase-Liquids. *J. Soils & Sediments* 1 (4), 217-222, DOI: 10.1007/BF02987728.
- (7) De Miguela E., Barrio-Parraa F., Izquierdo-Díaza M., Fernándezb M., García-Gonzáleza J.E.(2020): Applicability and limitations of the radon-deficit technique for the preliminary assessment of sites contaminated with complex mixtures of organic chemicals: A blind field-test. *Environment International* 138 (2020) 10559, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105591>.