

BP63

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**  
**GEOCHEMICKÉ A RADIOMETRICKÉ VLASTNOSTI**  
**PŘÍRODNÍCH IZOTOPŮ RADIA**

**GEOCHEMICAL AND RADIOMETRICAL FEATURES**  
**OF NATURAL RADIUM ISOTOPES**

Dagmar Kořínková  
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy  
Obor Hospodaření s přírodními zdroji  
3. Ročník, 2007/08



Školitel: Mgr. Viktor Goliáš, Ph.D

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně, pouze pomocí publikací uvedených níže  
v kapitole Zdroje literatury.

V Praze, dne ..... 7. 9. 2008 .....  
Dagmar Kořínková ..... *Kimlinková Dagmar* .....

## **OBSAH:**

- I. Úvod
- II. Zařazení Ra do periodického systému
- III. Z historie radia – jeho objev
- IV. Příprava elementárního radia
- V. Zdroje Ra a jeho výskyt ve světě
- VI. Radioaktivní rovnováha
- VII. Interakce radionuklidů s minerály
- VIII. Radioaktivita zemské kůry a oceánů
- IX. Izotopy Ra
  - IXa) Přírodní izotopy
  - IXb) Rozpadové řady
- X. Chemická charakteristika Ra a jeho využití
  - Xa) Chemická charakteristika
  - Xb) Vlastnosti
  - Xc) Radioaktivita
  - Xd) Použití Ra – současné i historické
  - Xf) Analytické vlastnosti
- XI. Radioaktivita vod
  - XIa) Zjišťování přírodních radionuklidů ve vodách
  - XIb) Výskyt přírodních radionuklidů U- a Th- rozpadové řady ve vodách
  - XIc) Povrchové vody
- XII. Chování Ra ve vodách
- XIII. Měření radioaktivity radiometrickými metodami
- XIV. Závěr a diskuze
- XV. Zdroje literatury

## ABSTRACT

Radium is a naturally occurring element, found mainly in rocks, soils and some mineral and underground waters. Its isotopes, all being radioactive, are generated from the natural series of uranium  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  (Fajardo et al., 2007). In the U- and Th-decay series there are four naturally occurring radium isotopes:  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  (Porcelli et al., 2003), well known for its long half-life ( $t_{1/2} = 1600 \cdot 7$  let), widely spread in the environment and therefore, considered one of the major contributors to the population internal dose (Eisenbud, 1973; Sill, 1987). Absorption of radium retained in soil or dissolved in water by plants and animals makes possible its incorporation into the trophic chain. Biologically, radium concentrates on human bones by replacing calcium (Stather, 1990), increasing in this way the internal radiation dose, which after a prolonged irradiation can cause serious health problems (anemia, cataracts, fractures teeth or cancer, especially bone cancer) (Toxicological profile for radium, 1990).

On the other hand, radium content in natural waters has been used as a geochemical tracer to evaluate environmental and geophysical processes taking place on the Earth's crust or in the oceans (Moore, 1996; Rama and Moore, 1996). Also, natural waters originating in areas near uranium mines, thermal waters, etc., usually present radium concentrations that ought to be controlled in order to determine their suitability for consumption and their effects in the population dose. Thus, the development of analytical methodologies allowing the determination of Ra content at environmental levels in a simple and efficient way is required.

Ra-isotopes half-lives that coincide well with the time scales of many coastal and oceanic processes, are useful as a deep ocean circulation tracer, but there is a large influence of biological cycling – it has been shown to have a strong effect on the vertical distribution of this isotope (Porcelli et al., 1993). The short-lived Ra isotopes of the  $^{232}\text{Th}$  series have been used to track advection from the coast. Because of the 5,7 year half-life of  $^{226}\text{Ra}$ , this isotope has been used effectively to estimate oceanic horizontal diffusivities and coastal water residence times over timescales of less than 30 years. By using both  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} = 3,7$  days), timescales of less than 10 days can be investigated (Porcelli et al., 1993).

$^{226}\text{Ra}$  is, for different reasons, the most important natural radioactive component of environmental waters. It might therefore be of interest to see its radiological significance at the above presented existing levels. It is useful to compare them with the maximum permissible concentrations (MPC) of this nuclide in drinking waters. These MPC values vary from one regulation or country to another and range from  $0,11 \text{ Bq/dm}^3$  to  $1,85 \text{ Bq/dm}^3$  (Wardaszko, 1986).

## I. ÚVOD

Radium a jeho dceřinné produkty patří k nejdůležitějším přispěvatelům k radiační expozici v životním prostředí. Významné z hlediska požití člověkem - zvyšuje jeho vnitřní ozáření, a to nejčastěji jeho přímou konzumací Ra(Rn)-obohacených vod, dalším (ale již menším) zdrojem ozáření je inhalace Ra (ve vnitřním prostředí staveb). Proto zvláště na měření radioaktivity v pitných vodách je kladen velký důraz při průzkumu příspěvku těchto radionuklidů a jejich radiačních rizik.

Ra má dva přirozené izotopy, které jsou měřeny ve vztahu k zásobování pitnými vodami:

$^{226}\text{Ra}$  –  $\alpha$ -emitor s poločasem rozpadu 1600 let vznikající rozpadem  $^{238}\text{U}$

$^{228}\text{Ra}$  – krátce „žijící“  $\beta$ -emitor s poločasem rozpadu 5,7 let, který je přímým produktem rozpadu  $^{232}\text{Th}$ .

Distribuce  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{228}\text{Ra}$  ve vodě je tedy funkcí obsahů Th a U v akviferu, geochemických vlastností pevných částí akviferu a poločasů rozpadu vlastních izotopů. Ra vstupuje do podzemní vody (která je nejčastěji zdrojem vod pitných) rozpouštěním právě pevných částí akviferu, přímým průchodem napříč rozhraním kapalina-pevná látka během jeho tvorby radioaktivním rozpadem z jeho mateřských izotopů v pevné fázi a jeho následným uvolněním (de Oliveira et al., 2001).

Obsah Ra v povrchové vodě je obvykle velmi nízký a jeho přemísťování v ní zjišťujeme standardními metodami úpravy vody.

Absorpce Ra uchovaného v půdě nebo rozpuštěného ve vodě se pomocí rostlin a živočichů zabudovává dále do potravních řetězců a může mít tedy vliv i na člověka (Fajardo, 2007).

Pokud člověk požívá Ra, kolem 20% je absorbováno do krevního oběhu. Absorbované Ra je na počátku distribuované do jemných tkání, žil a vlásečnic, ale k jeho kumulaci dochází až ve velkých cévách (EPA, 1991a; ICRP, 1993). Jeho bio-chemické vlastnosti podobné chování vápníku v těle umožňují jeho hromadění v kostech vytěsněním právě Ca z jejich struktury. Tím dochází ke zvyšování vnitřní radiační dávky a po jejím dalším nárůstu může dojít k vážným zdravotním problémům, jako je rakovina kostí (kostní dřevě), katarakty, zlomeniny zubů a anémie (Toxicological profile for radium, 1990). Determinace  $^{226}\text{Ra}$  ve vodních roztocích je tedy důležitá vzhledem k lidskému zdraví. Dále je  $^{226}\text{Ra}$  díky svému dlouhému poločasu rozpadu ( $t_{1/2} = 1600$  let) využíváno jako geochemický a environmentální stopař v přírodních vodách ke zjištění důležitých procesů v biosféře a geosféře (Moore et al., 1996; Eikenberg et al., 2001). Chronometrie Ra může poskytnout informace o současných klimatických změnách, evoluci vulkanických hornin a sedimentů nebo růstových změn minerálů v mořských prostředích (Gauthier and Condomines, 1999).

Dalším sledovaným radioelementem podílejícím se na zvyšování interní radiační dávky je radon. Jedná se o ve vodě rozpustný inertní plyn. Jeho výskyt ve vodách je úzce spjatý s výskytem a geochemií jeho mateřského izotopu  $^{226}\text{Ra}$  v akviferu, jehož rozpadem vzniká; dále je kontrolován fyzikálními změnami – takovými, jako tlak, teplota a emanace Rn z hornin.

Pouze izotop radonu s dostatečně dlouhým poločasem rozpadu, který je v pitných vodách brán v úvahu, je  $^{222}\text{Rn}$ , což je rozpadový produkt právě  $^{226}\text{Ra}$  a jeho  $t_{1/2} = 3,84$  dnů. Vysoká aktivita radonu je asociována s granitoidními horninami, U-nosnými minerály (takovými, jako je uraninit), jako doprovodný jev při nakládání s fosfátovými hnojivy a z uranových dolů (de Oliveira, 2001).

Pohyb radonu ve vodách je ovládán spíše transportními schopnostmi vody než difúzí z mateřských hornin.  $^{222}\text{Rn}$  transportovaný vodou může vést k veřejné expozici z přímé konzumace vody, na rozdíl od Ra hromadícího se v cévách a kostech, největší radiační dávku z Rn přijímá tkáň žaludeční stěny (EPA, 1991b; ICRP, 1993).

Výše zmíněné radionuklidy jsou považovány za nejvíce kritické přirozené  $\alpha$ - a  $\beta$ -emitory ovlivňující vnitřní dávku ozáření a jsou proto nejvíce spojovány s potenciálním zdravotním rizikem v oblasti přirozené radioaktivity. Podle UNSCEAR a WHO (1993) bylo zjištěno, že většina přirozené radioaktivity vyskytující se v podzemních vodách spočívá na  $^{222}\text{Rn}$ , který se mění v širokém rozsahu, zjevně závislém na jeho původu; druhým zdrojem přirozené radioaktivity v pitné vodě je  $^{226}\text{Ra}$  (UNSCEAR, 1993; WHO, 1993) → proto je právě k nim směřována většina výzkumů přirozené radioaktivity ve vodách.

## II. ZAŘAZENÍ RADIA DO PERIODICKÉHO SYSTÉMU

$^{226}\text{Ra}$  je podle svých vlastností zařazeno do 7. periody a řadí se k prvkům 2. skupiny periodické soustavy, což jsou kovy alkalických zemin (vápníku, stronciu a baryu).

Tab. č. 1: Zařazení Ra do periodického systému prvků:

prvek	hustota g/cm <sup>3</sup>	teplota tání °C	teplota varu °C	měrné teplo cal/g*deg	normální mocnství
Be	1,86	1285	2970	0,540	II
Mg	1,74	650	1120	0,242	II
Ca	1,54	845	1439	0,168	II
Sr	2,60	757	1366	-	II
Ba	3,65	710	1696	0,068 ?	II
Ra	cca 6	cca 700	-	-	II

Radium je nejtěžší homologem této podskupiny, svými chemickými vlastnostmi zcela odpovídá typickým kovům alkalických zemin. Přesto však není obvyklé přiřazovat ho přímo do užší skupiny vlastních kovů alkalických zemin, protože pro svůj výskyt a pro svou prakticky nejdůležitější vlastnost, radioaktivitu, má nárok na zvláštní postavení. (Majer, 1981; Remy, 1971)

### III. Z HISTORIE RADIA – jeho objevení

Roku 1896 zjistil francouzský fyzik Antoine Henri Becquerel, že sloučeniny uranu vysílají samovolně záření, které se podobá paprskům rentgenovým. Poté, když Marie Curie – Sklodowska pozorovala podobný jev i u sloučenin thoria, navrhl anglický fyzik E. Rutherford, aby se toto záření nazývalo Becquerelovo podle prvního objevitele. V krátké době poté objevili manželé Marie Curie a Pierre Curie v uranové rudě z Jáchymova první radioaktivní prvek, jehož existenci předpověděl Mendělejev už roku 1860. Marie Curie zjistila, že přirozené uranové nerosty vysílají mnohem silnější záření než uměle připravené uranové soli. Z toho usoudila, že tyto nerosty obsahují pravděpodobně nějaký neznámý, silně radioaktivní prvek. Hledala ho v jáchymovském smolinci ( $\text{UO}_2$ ), oxidu s 46 až 88% uranu, a skutečně – v první polovině roku 1898 našla nový prvek podobný bismutu, třístokrát radioaktivnější než uran, který nazvala k počtě Polska polonium. V druhé polovině téhož roku oba manželé společně s vedoucím vědeckých prací na pařížské vysoké škole průmyslové pro fyziku a chemii G. Bémontem objevili další radioaktivní prvek, chemicky podobný baryu, který nazvali prostě **radium (Ra)**, podle latinského slova *radius* – paprsek, protože se od ostatních jemu podobných prvků lišil přirozenou radioaktivitou. Do roku 1902 připravili oba prvky v čistém stavu, takže mohli nejen prokázat jejich skutečnou existenci, ale i zjistit jejich fyzikální a chemické vlastnosti. Roku 1910 získala Marie Curie kovové radium, které předala mezinárodní komisi jako normál pro měření radioaktivity. Komise nazvala na její počest jednotku radioaktivity jako 1 curie (Jirkovský, 1986) 1 curie je používám k popisu aktivity radioaktivních látek a vychází z aktivity  $^{226}\text{Ra}$ . Nezáleží přitom na počtu atomů radia v 1 g vzorku.

Novější jednotkou nahrazující původní 1 curie je jeden becquerel, patřící do mezinárodní soustavy SI (na rozdíl od 1 curie), definovaný jako počet rozpadů v určitém množství radioaktivního materiálu za sekundu, přesně:  $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-2}$ . 1 curie odpovídá  $3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} = \text{rozpadů/s} = 37 \text{ GBq}$ , což je množství radioaktivity, která má stejnou intenzitu rozpadu jako 1 g  $^{226}\text{Ra}$ .

### IV. PŘÍPRAVA ELEMENTÁRNÍHO RADIA

Elementární radium připravili poprvé (v roce 1910) Marie Curie a Andre Debienne elektrolýzou roztoku chloridu radnatého rtuťovou katodou a oddestilováním rtuti ze vzniklého amalgamu radia v atmosféře plynného vodíku. V témže roce je připravil i Ebler termickým rozkladem azidu  $\text{RaN}_6$ . Nověji bylo připraveno také redukcí oxidu  $\text{RaO}$  hliníkem při 1100 až 1200°C ve vakuu (Majer, 1981).

Dnes je radium získáváno jako vedlejší produkt čistění uranu a je obvykle prodáváno jako chlorid radia ( $\text{RaCl}_2$ ) – bílé, orthorombické krystaly, nebo bromid radia ( $\text{RaBr}_2$ ) - bezbarvé snadno rozpustné krystaly a ne jako čistý materiál (Remy, 1971).

Elementární radium je bílý lesklý kov hustoty asi  $6 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , bodu tání asi 700 až 960°C, na vzduchu černající. Podobně jako ostatní kovy alkalických zemin rozkládá vodu za vzniku hydroxidu a vývinu vodíku. (Majer, 1981; Remy, 1971)

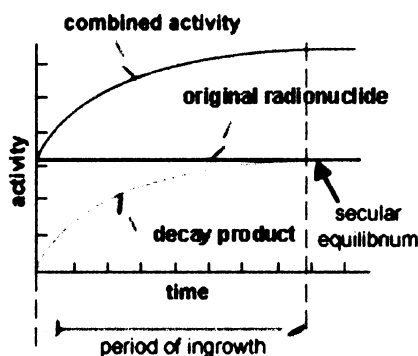
### V. ZDROJE Ra A VÝSKYT VE SVĚTĚ

Protože všechny izotopy radia podléhají poměrně rychle dalšímu radioaktivnímu rozpadu, je obsah radia v přírodě velmi nízký. Všechny lokality s vyšším obsahem radia jsou přitom spojeny se zvýšeným výskytem uranu a thoria. V těchto rudách se radium vyskytuje v téměř neměnném poměru radia : uranu 1 : 3 000 000. Obsah radia odpovídá  $10^{-6}$  ppm (Chabaux, 2003).

Hlavní podstatou U a Th v horninovém prostředí je to, že se vyskytují ve vzájemné rovnováze (equilibriu). Z takového U-Th bohatého horninového prostředí se tyto rudy těží a získává radium. Kromě oblasti českého Jáchymova jsou známé oblasti se zvýšeným obsahem radia v Koloradu (karnotitové písky), v africkém Kongu a v oblasti Velkých jezer v Kanadě.

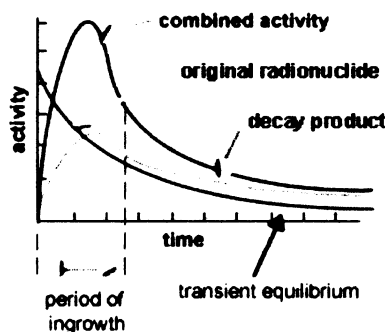
## VI. RADIOAKTIVNÍ ROVNOVÁHA

**Secular equilibrium** – pokud je poločas rozpadu původního radionuklidu mnohem delší než poločas rozpadu rozpadového produktu, generuje tento produkt záření mnohem rychleji (v rozpadové řadě má rychlost rozpadu dceřiného a mateřského izotopu tendenci k ustavení rovnováhy) (Zölzer, 2007).



Obr.č.1: Schéma sekulárního equilibria (Zölzer, 2007)

**Transient equilibrium** – pokud je poločas mateřského radionuklidu jen lehce delší nebo stejný jako poločas dceřiného radionuklidu, celková aktivita roste z počátku. Po určitém čase nastává rovnováha (Zölzer, 2007).



Obr.č.2: Schéma transientního equilibria (Zölzer, 2007)

Pokud se mají radionuklidy U-Th rozpadových řad uvolňovat do přírodního prostředí (půdního a podzemních a povrchových vod) je třeba dosažení disequilibria právě mezi uranem a thoriem v jejich mateřském horninovém prostředí. Radioaktivní disequilibrium mezi těmito prvky funguje jako stopař zvětrávacích procesů. Studium této nerovnováhy v povrchových prostředích může přinést informace o

povaze, intenzitě, ale také o časovém měřítku interakce voda-homina vzniklé během zvětrávacích a k tomu se vztahujících chemických přenosů (Chabaux et al., 2003).

### **Původ radionuklidové frakcionace během zvětrávání a přenosu do povrchových vod**

Nuklidy U-Th rozpadových řad jsou od sebe navzájem odděleny během hominového zvětrávání, jak to potvrzuje obecný výskyt radioaktivního disequilibria mezi nuklidy těchto rozpadových řad v půdách a povrchových vodách. Jsou známy dva hlavní procesy vytvářející tuto nerovnováhu (Gascoyne, 1992):

- 1) chemická frakcionace mezi nuklidy příslušejícími k odlišným chemickým prvkům a
- 2) alfa-odraz.

### **Chemická frakcionace a faktory mobilizace**

Během zvětrávacích procesů a přenosu do říční vody je frakcionace mezi nuklidy odlišných chemických prvků velmi kontrolována rozdíly v chemických vlastnostech těchto prvků v roztoku. Tyto vlastnosti jsou kontrolovány klasickými termodynamickými parametry vodních roztoků: teplota, tlak a složení roztoků a jeho vlastnosti (pH, redox potenciál, ionizační energie a výskyt ligandů tvořících komplexy). Termodynamická data uranu ukazují, že v přirozených podmínkách je uran stabilní s  $H_2O$  v oxidačních stavech  $U^{(IV)}$  nebo  $U^{(VI)}$ . Za redukčních podmínek je  $U^{(VI)}$  velmi nerozpustný a má sklon ke srážení jako nerozpustný uraninit. Tato rozpustnost ale vzrůstá při nízkém pH v přítomnosti fluoridu za vytvoření uran-fluoridových komplexů, a při pH nad 7-8 sloučením  $U^{4+}$  s hydroxylovými ionty (vznik  $U(OH)_5$  komplexu). Za oxidačních podmínek se uran vyskytuje většinou v oxidačním stavu  $U^{6+}$ , což vytváří ve vodních prostředích lineární uranylový ion  $UO_2^{2+}$ , snáze sloučitelný s karbonáty a hydroxidy a také s fosfáty a fluoridy.  $U^{(VI)}$  je mnohem víc rozpustný než  $U^{(IV)}$  a tvorba uranylových komplexů, takových jako karbonátové a fosfátové komplexy, významně vzrůstá rozpustnost U-minerálů a mobilita U v povrchových a podzemních vodách. Organické ligandy také mohou silně vázat U v podmínkách přírodních prostředí (Gascoyne, 1992; Lenhart et al., 2000; Montavon et al., 2000) a významně ovlivňovat jeho transport v přírodním médiu. Ve srovnání s uranem se thorium vyskytuje v přírodě pouze jako tetravalentní kation a je považován za velmi nerozpustný a nepohyblivý, přinejmenším za pH > 3- 4. Mobilita a rozpustnost thoria může ale významně vzrůstat sloučením s jak s organickými, tak i anorganickými ligandy jak popisuje Langmuir a Herman (1980). Hlavní anorganické sloučeniny které se slučují s Th v povrchových a podzemních vodách jsou sírany, fluoridy, fosforečnany a hydroxidy (Anderson et al., 1982; Lin et al., 1996). Podobně uran i thorium tvoří silné organické komplexy s humo- a fulvo- kyselinami. V pitných vodách je rozpustnost Ra obecně nízká (kromě specifických podmínek jako redukce a slané vody) za tvorby komplexů s chloridy ( $RaCl^+$ ) (Dickson, 1985; Sturchio et al., 1993).

Termodynamické vlastnosti nuklidů U-Th řad v roztoku jsou důležité parametry pro vysvětlení U-Th-Ra mobility v povrchových prostředích. Nejsou však jedinými faktory kontrolujícími radionuklidovou frakcionaci v povrchových vodách a zvětrávacích procesech. Tyto frakcionace a výsledné radioaktivní disequilibrium jsou ovlivněny adsorpcí radionuklidů na povrch minerálů a jejich reakce s organickým materiálem, mikroorganismy a koloidy.



## VII. INTERAKCE RADIONUKLIDŮ S MINERÁLY

Adsorpce radionuklidů na minerální povrch je tak důležitý proto, že se může stát limitujícím faktorem pro mobilitu radionuklidů v povrchových a podzemních vodách. Mezi parametry, které kontrolují adsorpci prvků na povrch minerálů, jsou fyzikální parametry jako teplota, kapacita kationové výměny a specifické území výskytu minerálů (Borovec, 1981; Prikryl et al., 2001), ale také chemické charakteristiky roztoku: pH, ionizační energie a koncentrace anorganických ligandů).

Obecně řečeno, sorpční kapacita uranu na povrch minerálů klesá od Fe-oxidů a silicigelů k jíílům a opálům (Ames et al., 1983a,c,d; Allard et al., 1999).

Další faktory silně ovlivňující retenční kapacitu U minerálními povrchy jsou: **pH, přítomnost organických a anorganických ligandů v roztoku, výskyt karbonátů v roztoku** (– ty mají naopak inhibiční efekt – například U-retence na minerály jako biotit a Fe-oxyhydroxidy (Ames et al., 1983a,c,d; Hsi and Langmuir, 1985; Duff and Amrhein, 1996), v kontrastu k tomu - humidové kyseliny významně zvyšují U-sorpci na hematit a jílové minerály při kyselém pH.

Tyto příklady dokazují to, že uran je velmi rozpustný prvek, za oxidačních podmínek může vypadat jako zcela nemobilní v oxidujících vodách, protože se přemísť z vody na povrch minerálů. Je to vlivem mechanismu popsaného Kronfeldem et al. (1994) – vysvětlil nízké koncentrace U ve vodách v karbonátových akviferech, konkrétně  $UO_2^{2+}$  adsorpci na karbonáty vytvořením hydroxyl-karbonátových forem (Morse et al., 1984). Nepohyblivost U je reverzibilní stav, v kterém fixace uranu na minerály je velmi závislá na fyzikálních a chemických podmínkách okolního média a může být úplně měněna těmito změnami podmínek. Tato charakteristika neplatí pouze pro samotný uran, ale byla v různých hodnotách nalezena i u dalších radionuklidů, včetně Ra a v některých případech i Th.

**Ve srovnání s uranem jsou Th a Ra velmi reaktivní chemické prvky**, od toho jsou tedy i snáze adsorbovány na povrch minerálů. Th-adsorbce na Fe-hydroxidy je vyšší než v případě U, a může být silná dokonce při tak nízkém pH, jako pH=2. Jako u U, **adsorpce je za kyselého pH zvyšována organickým materiálem** (Cromières et al., 1998; Geckeis et al., 1999; Murphy et al., 1999). Ra je obecně nepatrně méně než uran zadržováno Fe-oxidy, ale lépe fylosilikáty a sekundárními jílovými minerály. Může být také snáze adsorbováno na Mn-oxidy (Herczeg et al., 1988) a zeolity (Sturchio et al., 1989). Relativní afinita nuklidů U-Th-Ra k Fe-oxyhydroxidům byla nepřímo potvrzena výsledky z řeky Kalix – v těchto vodních vzorcích vypočtený koeficient rozdělení mezi Fe-oxyhydroxidy a vodu těchto třech nuklidů klesá v následujícím pořadí: Th>U>Ra (Anderson et al., 1998; Porcelli et al., 2001).

### **Dopady organické hmoty, mikroorganismů a koloidů**

Mnoho studií potvrzuje silnou afinitu organického materiálu jako ligandů k U a Th (Lenhart et al., 2000; Schmeide et al., 2000). Sorpce humidové kyseliny na minerály při nízkém pH může vysvětlovat nárůst v U-retenci na minerály v přítomnosti organické hmoty.

Mikrobiologická aktivita v půdách a vodách může tedy hrát důležitou roli v mobilitě uranu. Je prokázáno, že U(VI) může být redukován na U(IV) Fe-redukujícími a síran-redukujícími bakteriemi (Fredrikson et al., 2000) a že četné mechanismy akumulace U existují díky mikrobům.

Fixace radionuklidů koloidy je dalším důležitým mechanismem ovlivňujícím frakcionaci nuklidů U-Th rozpadových řad. Anorganické koloidy jsou obecně tvořeny Fe- a Al oxyhydroxidy, jily a silikáty a částicemi mikroorganismů takových jako bakterie a řasy. Retenční schopnosti koloidů jsou vysoce závislé na jejich mineralogickém a chemickém složení.

#### **α- odraz**

**α-odraz je dalším mechanismem, který vytváří radioaktivní disequilibrium.** V tomto případě je dceřinný produkt radioaktivního rozpadu přemístěn z jeho počáteční pozice pomocí energie α-rozpadu. α-odraz může vyvolat změny ve fyzikálně-chemických vlastnostech odraženého atomu a zničení hostitelského minerálu. α-odraz může být důležitou cestou pro uvolnění Th, Ra a Rn do podzemních vod (Sun and Semkow, 1998). Zničení krystalové struktury a/nebo oxidace  $^{238}\text{U(IV)}$  na  $^{234}\text{U(VI)}$  během α-rozpadu způsobí, že atom  $^{234}\text{U}$  přednostně vstupuje do roztoku. Ve srovnání s mateřským nuklidem  $^{238}\text{U}$  je odražený atom  $^{234}\text{U}$  volně poutaný v jeho mineralogické poloze. Přímé vypuzení odrážejícího se jádra z pevné fáze do kapalné je další proces, který svědčí o  $^{234}\text{U}$ -obohacení ve vodách. Toto ukázal ve své studii Kigoshi (1971), kde demonstroval výskyt přímého vypuzení  $^{234}\text{Th}$  ze zirkonu do vodní fáze a jeho následný rozpad na  $^{234}\text{U}$ . tento mechanismus je důležitý pro vysvětlení vysoké poměry aktivit v podzemní vodě (Tricca et al., 2001). Výsledkem odrazu  $^{234}\text{U}$  z U-bohaté fáze je jeho přechod do sousední U-chudých fází.

Souhrnně tedy lze říci, že α-odraz, termodynamické vlastnosti radionuklidů v roztoku, sorpce radionuklidů na povrch minerálů a jejich slučování pomocí organického materiálu a pomocí koloidů v povrchových vodách jsou důležité procesy kontrolující mobilitu a z toho důvodu i frakcionaci mezi nuklidy U-Th rozpadových řad během zvětrávání profilu a ve vodách řek.

#### **Charakterizace a časová škála chemické mobility U a Th ve zvětrávacím profilu**

Informace o zvětrávacím čase nuklidů U-Th rozpadových řad slouží k interpretaci hloubky změn radioaktivní nerovnováhy ve zvětrávacím profilu. Proto je tato charakteristika nutná k poznání hlavních procesů kontrolujících distribuci radionuklidů profilu a tím i k představě o výskytu oblastí zdrojových U-Th-nosných hornin (Chabaux et al., 2003).

#### **Distribuce U-Th-Ra ve zvětrávacích profilech**

Provedené studie (Pliler and Adams, 1962; Rosholt et al., 1966) obecně ukázaly ztráty U vztahované k Th při bázi profilů a obohacení v nejsvrchnějších horizontech a/nebo v některých akumulačních vrstvách, nebylo ale prokázáno, že se tento jev dá generalizovat, někde může být popsán i opačný jev.

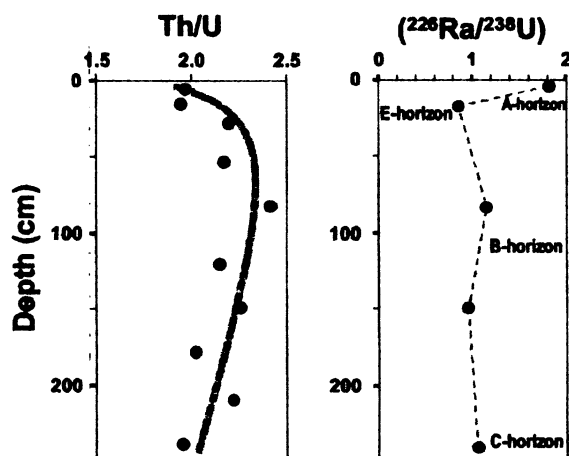
Během zvětrávacích procesů je Th považováno jako imobilní. Existují dva hlavní důvody vysvětlující tuto imobilitu:

- 1) Th je většinou obsaženo v primárních a sekundárních reziduích, zahrnujících relikty akcesorických minerálů a možná i v jílových minerálech (Braun et al., 1993)
- 2) Th je silně slučováno pomocí nově vzniklých minerálů nebo je na ně adsorbované (takové jako jílové částice nebo Fe-oxyhydroxidy (Middleburgh et al., 1988).

Nicméně taková imobilita není systematická. Migrace a redistribuce Th během zvětrávání profilu byla doložena. Tato doložená Th-migrace může být následkem silné afinity Th na organický materiál.

V porovnání s Th je U obecně mnohem více mobilní. Při zvětrávání profilu je jeho chování odlišné od těch čistě rozpustných prvků – takových jako Na a K (Dequincey et al., 2002).

Distribuce Ra ve zvětrávacím profilu je dokumentována méně dobře než v případě U a Th. Nicméně jsou pozorovány vysoké Th-obohacení ve vztahu k U a Ra v profilu. **V půdním A-horizontu je vysvětlována vysoká akumulace Ra ve vztahu k U a Th tím, že je v něm udržován koloběhem v rostlinách a jeho retencí v odumřelé organické hmotě** (Greeman et al., 1999) – viz následující obr.. **V ostatních horizontech se Ra chová jako U**, jak zjistil Bonotto (1998).



Obr.č.3: Proměnlivost v poměru Th/U a poměru aktivit  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  v půdě v centrální Pensylvánii (Greeman et al., 1990). Reaktivní obohacení Ra ve vrchním horizontu půdy je způsobeno jeho retencí humifikovaným půdním organickým materiálem.

Hlavní minerál uranu – **uraninit**  $\text{U}_3\text{O}_8$  - obsahuje průměrně v 1 tuně 0,17 g radia, kubický minerál (4/m-32/m), starší český název smolinec. Chemický vzorec uraninitu se uvádí nejčastěji  $\text{UO}_2$ , avšak v důsledku snadné oxidovatelnosti je část uranu vždy šestimocná, takže jde v podstatě o směs  $\text{UO}_2$  a  $\text{UO}_3$  v různém poměru. Vždy obsahuje příměsi Th (konkrétně **oxid thoričitý, protože  $\text{UO}_2$  je s  $\text{ThO}_2$  izomorfní**), prvků vzácných zemin, Pb, He, N, Ar,  $\text{CO}_2$ , Zr, Fe, Ba, Bi, V, Ca, As, S atd. Je černý až hnědočerný, v čerstvém stavu polokovově lesklý, neprůhledný, štěpný podle {111}, má lasturnatý lom. Je silně radioaktivní. Tvrdost 4–6, hustota 6,5–10,63  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Vytváří nejčastěji celistvé či zrnité žilky a ledvinité agregáty, vzácněji xx s převládající krychlí. Vyskytuje se i v podobě málo soudržných zemitých černých agregátů (tzv. **uranová čern**). Určité druhy uraninitu obsahují vedle oxidu thoričitého

také značné množství prvků vzácných zemin, například norské nerosty **cleveit**, **bröggeit** a **nivenit**. Směs oxidu thoričitého a uraničitého, ve které převažuje  $\text{ThO}_2$  je **thorianit**.  $\text{ThSiO}_4$  obsahuje také vždy určité množství oxidu uraničitého, většinou však jen malé množství.

Nejstarší naleziště je v Jáchymově v Čechách. Vyskytuje se i na jiných místech v Českém a Saském Krušnohoří a v Krkonoších, dále v menších množstvích v Rusku, Portugalsku, Anglii (Cornwall), Norsku a Švédsku. Největší naleziště jsou v Kanadě (u Velkého Medvědího jezera) a v Kongu (Poková, 1994). Méně vydatná ložiska jsou ve Spojených státech (Colorado a Utah), tam je však spíše ve velkém množství obsažen karnotit.

K dalším významným minerálům uranu a radia patří **karnotit**  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , který je získáván v podobě karnotitových písků.



Obr.č.4: Karnotit – ruda uranu a radia



Obr.č.5: Jáchymovský smolinec (uraninit)



Obr.č.6: Autunit – ruda uranu a radia

Z druhotných uranových nerostů jsou významné uranové slídy, dále uhličitany, sírany, celou řadu hydroxidů s obsahem krystalové vody a křemičitany; tyto nerosty vynikají zvětváním uranových ložisek. (Poková, 1994).

Dále mezi zdroje uranu patří autunit (uranit)  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; uranocirit  $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; chalkolith (torbernit)  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; zeunerit  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2[\text{AsO}_4]_2$ . Také euxenit a polykras obsahují vždy uran. (Remy, 1971).

Radium také může být extrahováno z radioaktivního odpadu při zpracování uranu. Velké uranové depozity jsou lokalizovány v Ontariu, Novém Mexiku, Utahu, Austrálii, ale i v jiných místech.

## VIII. RADIOAKTIVITA ZEMSKÉ KŮRY A V OCEÁNŮ

Nejdůležitějšími prvky v zemské kůře určující přirozenou radioaktivitu hornin je K, U a Th. Radium jako dceřinný produkt U-Th rozpadových řad se tedy vyskytuje společně s nimi. Poměr radia a uranu je přibližně 1 mg na 3 kg, tj. přibližně množství  $10^{-6}$  ppm v zemské kůře. Vyskytuje se ve zbytkových loužích po zpracování rud uranu a thoria, z 1 tuny zbytků po zpracování U rud lze získat asi 0,1 g  $\text{RaCl}_2$ .

Koncentrace  $^{232}\text{Th}$  v zemské kůře je cca  $8-12 \cdot 10^{-6}$  ppm.

Průměrný obsah  $^{40}\text{K}$  je v zemské kůře je asi  $3 \cdot 10^{-3}$  %.

Průměrná koncentrace U je v zemské kůře cca  $2-4 \cdot 10^{-6}$  ppm.

Koncentrace  $^{235}\text{U}$  v zemské kůře cca  $10^{-6}$  ppm (Zölzer, 2007).

Radioaktivita hornin je ovlivněna řadou geologických a mineralogických faktorů. Obecně ale lze říci, že plutonické, staré vulkanické, terciární a postterciární vulkanické horniny obsahují největší množství radia a thoria. U hornin závisí jejich radioaktivita na minerálním složení.

Obsahy Ra se pohybují o několik řádů níže než obsahy jejich mateřských produktů:

Odhadované množství v kůře je cca  $9 \cdot 10^{-7}$  mg/kg (ppm) (Zölzer, 2007)

Odhadované množství v oceánech je nižší - cca  $8,9 \cdot 10^{-11}$  mg/l

## IX. IZOTOPY RADIA

Následující tabulka uvádí všechny známé izotopy Ra (Bourdon et al., 2003):

Tab.č.2: známé izotopy Ra (červeně jsou označené přírodní izotopy):

Hmotnostní číslo	Poločas rozpadu	Druh záření
202	0.7 milisekund	$\alpha$ -zářič
203	1.1 ms	$\alpha$ -zářič
203 <sub>m</sub>	33 ms	$\alpha$ -zářič
204	59 ms	$\alpha$ -zářič
205	0.21 s	záchyt elektronů
		$\alpha$ -zářič
205 <sub>m</sub>	0.17 s	$\alpha$ -zářič
206	0.24 s	$\alpha$ -zářič
207	1.3 s	$\alpha$ -zářič
		záchyt elektronů
207 <sub>m</sub>	55 ms	izometrická záměna
		$\alpha$ -zářič

			záchyt elektronů
208	1.3 s		α- zářič
			záchyt elektronů
209	4.6 s		α- zářič
			záchyt elektronů
210	3.7 s		α- zářič
			záchyt elektronů
211	13 s		α- zářič
			záchyt elektronů
212	13.0 s		α- zářič
			záchyt elektronů
213	2.74 min		α- zářič
			záchyt elektronů
213 <sub>m</sub>	2.1 ms		izometrická záměna
			α- zářič
214	2.46 s		α- zářič
			záchyt elektronů
215	1.55 ms		α- zářič
216	182 nanosekund		α- zářič
			záchyt elektronů
217	1.6 mikrosekund		α- zářič
218	25.6 mikrosekund		α- zářič
219	10 ms		α- zářič
220	18 ms		α- zářič
221	28 s		α- zářič
			emise jádra uhlíku <sup>14</sup> C
222	38.0 s		α- zářič
			emise jádra uhlíku <sup>14</sup> C
223	11.7 dnů		α- zářič
			emise jádra uhlíku <sup>14</sup> C
224	3.64 dnů		α- zářič
			emise jádra uhlíku <sup>14</sup> C
225	14.9 dnů		β - zářič
226	1600 let		α- zářič
			emise jádra uhlíku <sup>14</sup> C
227	42.2 min		β - zářič
228	5.75 (6,7) let		β - zářič
229	4.0 min		β - zářič
230	93 min		β - zářič
231	103 s		β - zářič
232	250 s		β - zářič
233	30 s		β - zářič
234	30 s		β - zářič

### IX.a) Přírodní izotopy Ra

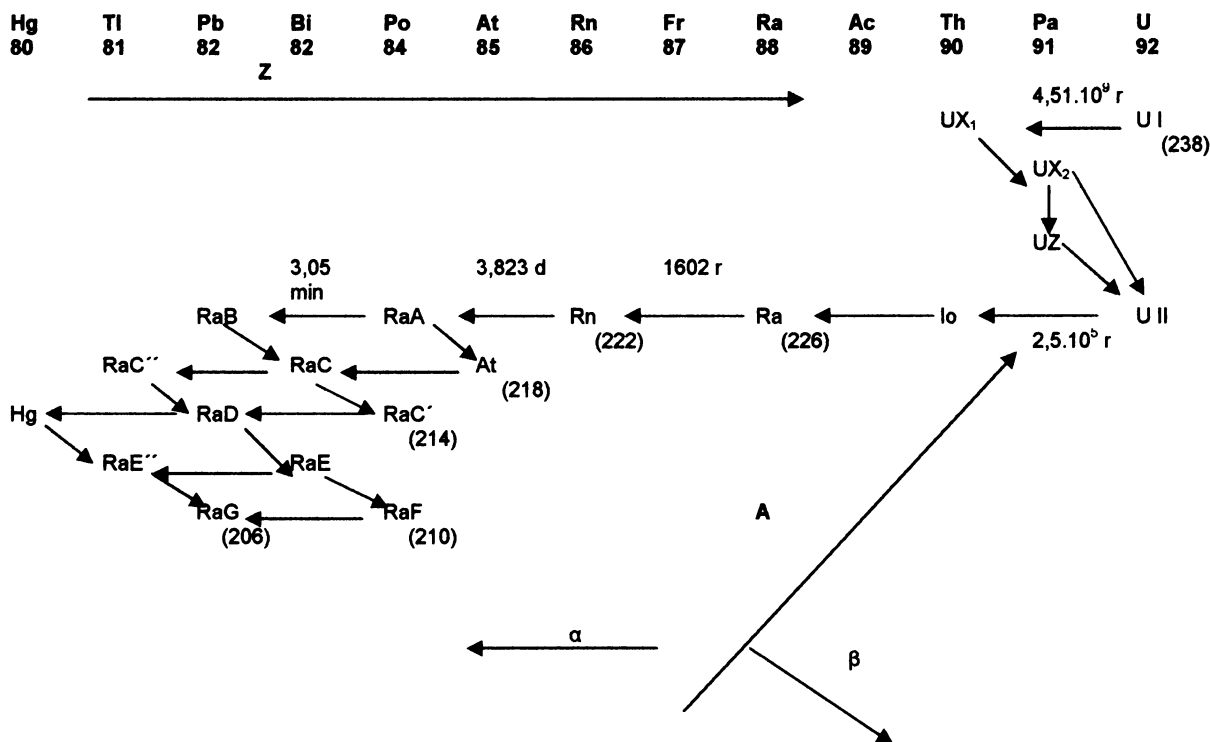
Ze všech izotopů Ra se v přírodě vyskytují pouze 4 – z nich hlavním a nejvíce stabilním je <sup>226</sup>Ra, objevené Marií a Pierrem Curieovými, zářič α s nejdelším poločasem rozpadu 1602 let. Vzniká rozpadem uranu, což znázorňuje uran-radiová řada (Viz: Obr.č.4). Konkrétně jeho vznik následuje po rozpadu <sup>222</sup>Ra vyzářením α-částice nebo vháněním jader uhlíku <sup>14</sup>C na olovo <sup>12</sup>Pb. Na 1 tunu uranu ve smolinci připadá maximálně 338 mg Ra. Jeho rozpadem vzniká plynný radon <sup>222</sup>Rn.

Dalšími přírodními izotopy jsou <sup>223</sup>Ra, <sup>224</sup>Ra a <sup>228</sup>Ra, všechny vznikají rozpadem buď uranu, nebo thoria.

Druhým nejdéle „žijícím“ izotopem je člen thoriové rozpadové řady - <sup>228</sup>Ra (MsTh<sub>1</sub>, 5,7 let). Jeho objev spadá do roku 1906, kdy německý chemik Otto Hahn objevil mesothorium I, mesothorium II a ionium. V následujících letech se mesothorium I (dnes právě <sup>228</sup>Ra) považovalo za opravdu důležité, protože stejně jako <sup>226</sup>Ra bylo považované za dokonale vhodné pro léčbu ozařováním. V roce 1914 byl za objevení mesothoria I Otto Hahn poprvé nominován na Nobelovu cenu za chemii Adolfem von Bayerem. Na 1 t thoria v rudě připadá asi 0,47 mg <sup>228</sup>Ra. Jeho vznik je znázorněn na obr.č.5. Vázány na uran nebo thorium vyskytují se v přírodě ještě krátkodobé izotopy <sup>223</sup>Ra (AcX, 11,435 d) a <sup>224</sup>Ra (ThX, 3,64 d).

Uměle se podařilo připravit i další izotopy radia: <sup>213</sup>Ra (2,7 min), <sup>219</sup>Ra (cca 10<sup>-3</sup> s), <sup>220</sup>Ra (0,023 s), <sup>221</sup>Ra (30 s), <sup>222</sup>Ra (38 s), <sup>225</sup>Ra (14,2 min), <sup>226</sup>Ra (<5 min) a <sup>230</sup>Ra (1 h).

### IX.b) Znázornění vzniku dvou hlavních izotopů Ra – rozpadové řady:



Obr.č.4. Uran-radiová rozpadová řada

Řada uranová,  $4n + 2$ , začíná uranem I ( $^{238}\text{U}$ ) a končí stabilním izotopem olova, radiumem G ( $^{206}\text{Pb}$ ).

Pozoruhodný je třetí člen řady,  $^{234}\text{Pa}$ , který se vyskytuje ve formě dvou izomerů,  $\text{UX}_2$  a  $\text{UZ}$ . První z nich, krátkého poločasu, byl objeven již roku 1913 Fajansem a Göhringem z urania X2, kterou nazvali jako substanci "brevium, neboť" v té době nebylo dosud obsazeno 91. místo v periodické tabulce, jehož dominantou je dlouhodobý izotop protaktinia  $^{231}\text{Pa}$ , objevený až v roce 1918. Nález uranu Z představuje vůbec první zjištění jaderné izomerie, o které informoval vědeckou společnost poprvé Otto Hahn v roce 1921 ve své zprávě, která byla následně základem pro vznik aplikované radiochemie. Je to také jediný případ mezi přirozeně radioaktivními nuklidy; naproti tomu u umělých se vyskytuje hojně.

#### Pravidla posunu pro spontánní přeměny jádra

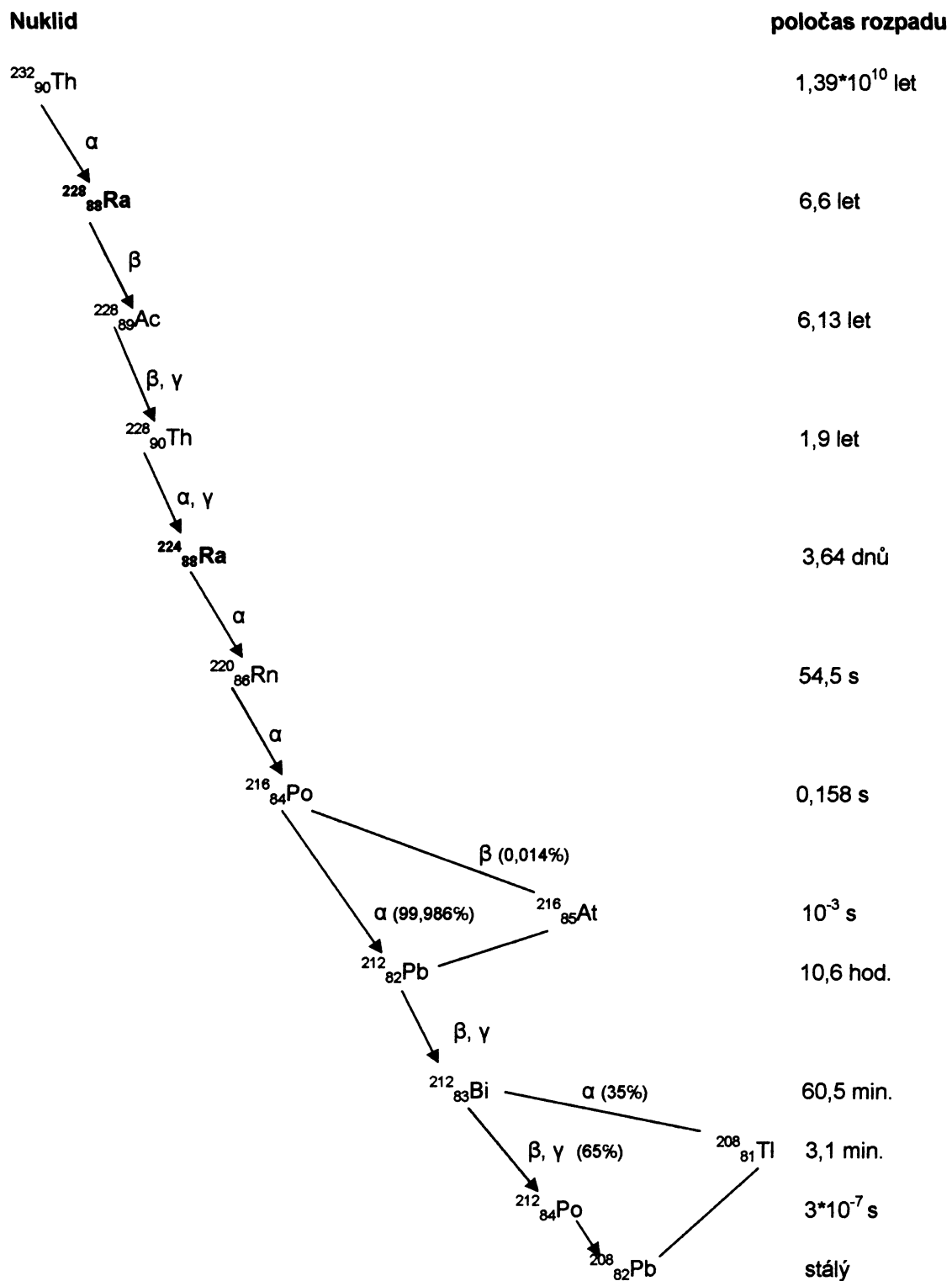
Přeměna :	$\alpha$	$-\beta$	$+\beta, \text{EZ}$
Změna náboje $\delta Z$	- 2	+ 1	- 1
Změna hmotnosti $\delta A$	- 4	0	0
Posun v periodické tabulce o počet skupin	$\leftarrow -2$	$1 \rightarrow$	$\leftarrow -1$

Historicky byly produkty rozpadu radia známé jako Radium, B, C, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, D, E, F (viz. níže). Teprve s postupem vědeckého poznání se ukázalo, že se jedná o izotopy dalších, dnes již známých prvků (Frame, 2007, eurochem.cz).

- Radiová emanace = exradio =  $^{222}\text{radon}$
- Radium =  $^{218}\text{polonium}$
- Radium B =  $^{214}\text{olovo}$
- Radium C =  $^{214}\text{bismut}$
- Radium C<sub>1</sub> =  $^{214}\text{polonium}$
- Radium C<sub>2</sub> =  $^{210}\text{thallium}$

Radium D =  $^{210}_{82}\text{Pb}$  olovo  
 Radium E =  $^{210}_{83}\text{Bi}$  bismut  
 Radium F =  $^{210}_{84}\text{Po}$  polonium

4. února 1936 se radium E stalo prvním radioaktivním prvkem připraveným synteticky.



Obr. č. 5: Thoriová rozpadová řada:



## X. CHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA Ra A JEHO VYUŽITÍ

### X.a) Chemická charakteristika

Radium, prvek a atomovým číslem 88, je nejtěžším prvkem II. hlavní skupiny periodického systému. Chemicky je velmi podobný baryu. Radium je velmi reaktivní stříbrolesklý kov, přirozeně radioaktivní, zářič  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ . Čerstvě připravený čistý radiový kov je téměř čistě bílý krystalující v krychlové soustavě. Na vzduchu oxiduje  $\rightarrow$  černá. Ve stopovém množství se vyskytuje v uranových rudách (převážně ve smolinci a uraninitu) a dalších uranových nerostech, které jsou jeho hlavním zdrojem. (Majer V, 1981 a Remy H, 1971)

Vystupuje výlučně jako pozitivně dvojmocný, v roztoku vytváří bezbarvý kation  $Ra^{2+}$  a poskytuje soli obdobné solím barnatým; s výjimkou dusičnanu  $Ra(NO_3)_2$  jsou obecně méně rozpustné; až na žlutý chroman  $RaCrO_4$  jsou bezbarvé, avšak některé se žlutě až hnědě zabarvují účinkem vlastního intenzivního záření. Podobně jako soli strontnaté barví plamen karmínově (bohatě červená nebo karmínová s nádechem purpurové), což vytváří charakteristické spektrum. (Majer V., 1981 a Remy H., 1971). Ve vodě koroduje na hydroxidové formy a je mírně nestálější než baryum.

### X.b) Vlastnosti

#### ATOMOVÉ VLASTNOSTI Ra

Atomové číslo Z: 88

Počet přirozeně se vyskytujících izotopů Ra: 4

Relativní atomová hmotnost: 226,0254g/mol

Elektronová konfigurace:  $[Rn]7s^2$ , jeho elektrony tedy zaplňují 7 vrstev a v poslední sedmé vrstvě má obsazený pouze orbital s, v předchozích vrstvách zaplňuje kromě nejjednoduššího orbitalu s i orbitaly p, d, f, což už samozřejmě vyplývá z jeho postavení v PSP.

Tab.č.3: Postupné zaplňování orbitalů elektrony Ra:

vrstva	K	L	M	N	O	P	Q
hladina	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s
<sup>88</sup> Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2

$1s^2$

$2s^2 2p^6$

$3s^2 3p^6 3d^{10}$

$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$

$5s^2 5p^6 5d^{10}$

$6s^2 6p^6$

$7s^2$

Ionizační energie Ra: první IE. 509,3 KJ/mol(=5,279ev), druhá IE. 979.0 kJ/mol

Elektronegativita: 0,9 (podle Paulinga)

Atomový poloměr: 215pm

Oxidační stavy: výlučně +II

Počet stabilních izotopů: 0

## FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI Ra

Teplota tání: cca 700°C

Teplota varu: (1700)°C

Hustota (při 20°C): 5,5g/cm<sup>3</sup>

Výparné skupenské teplo: (113) KJ/mol

Teplo fúze Ra: (8,5) KJ/mol

Elektrický odpor (při 20°C): (100) (mikro)ohm cm

Tab.č.4: Tlaky par Ra při konkrétních teplotách (Majer, 1981):

Tlak páry						
P/Pa	1	10	100	1k	10k	100k
T/K	819	906	1037	1209	1446	1799

## X.c) Radioaktivita

### Radioaktivita hornin obecně

Přírodní radioaktivní prvky v horninách jsou zdrojem radioaktivního záření alfa, beta, gama a neutronového záření (Wallner and Steininger, 2007). Radioaktivita hornin je nejčastěji určována měřením záření gama. Podstatnými zdroji záření gama v horninách jsou draslík, uran a thorium, emitující gama-kvanta o energiích do 2 615 keV. Draslík, uran a thorium jsou litofilní prvky, které tvoří samostatné minerály a jsou přítomny izomorfně v jiných minerálech. Uran a thorium vytvářejí přírodní rozpadové řady, jejichž nestabilní členy jsou rovněž zdrojem jaderného záření. Významným radionuklidem rozpadových řad je radon. Radioaktivní izotop draslíku (<sup>40</sup>K), zastoupený v přirozené směsi izotopů draslíku pouze 0,012 % a mateřské radionuklidy (<sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U, <sup>232</sup>Th) rozpadových řad uranu a thoria mají poločasy přeměny řádově srovnatelné se stářím Země (10<sup>8</sup>–10<sup>10</sup> roků). Průměrné koncentrace draslíku v horninách zemské kůry se nejčastěji uvádějí 2,5 % K, **uranu 2–3 ppm U a thoria 8–12 ppm Th**. Draslík, uran a thorium jsou v horninách mobilní. Převážná část přírodních radionuklidů K, U a Th je v horninách zemské kůry rozptýlena, akumulace se vytvářejí za příhodných genetických, geochemických nebo mechanických podmínek.

Radioaktivita hornin může být ovlivněna radionuklidy jaderného spadu, které se koncentrují v tenké vrstvě půd 2–15 cm mocné při zemském povrchu. Jaderný spad tvoří velké množství umělých radionuklidů, které unikly do atmosféry a jsou přenášeny na velké vzdálenosti. Poločasy přeměny radionuklidů jsou ve velmi širokém intervalu; pro kontaminaci zemského povrchu jsou především významné radionuklidy s dlouhým poločasem přeměny (<sup>137</sup>Cs, <sup>134</sup>Cs). Účinky radioaktivního spadu

jsou s časem a místem proměnné. Přírodní a umělé radionuklidy lze rozlišit gama-spektrometrickým měřením.

Přírodní radionuklidy jsou v různých litologických typech hornin přítomny v různém množství v závislosti na jejich geochemii a genezi; radioaktivita jednotlivé horniny charakterizuje (Mareš, 1990.)

### **Radioaktivita radia**

Radium je dokonce  $10^6$  x radioaktivnější než stejné množství uranu. Byly studovány jeho hlavní produkty postupného rozpadu a nazvány radiovou emanací neboli extradio ( $^{222}\text{Rn}$ ), radium ( $^{218}\text{Po}$ ), RaB, RaC, atd. – jak jsem již zmínila výše v kapitole IZOTOPY.

Radon jako radiová emanace je těžký, radioaktivní plyn, následující produkty jsou již pevné látky. Tyto produkty rozpadu Ra jsou samy radioaktivními prvky, jak bylo objeveno později – každý z nich s hmotností o málo nižší než jeho předchůdce.

### **X.d) Použití Ra – současné i historické**

Směs radia a berylia může emitovat neutrony a je používána jako neutronový zdroj pro fyzikální experimenty.

Radium (obvykle ve formě chloridu rádia) je také využíváno k produkci plynného radonu, radioaktivního plynu užívaného k léčení některých typů rakoviny. Jediný gram  $^{226}\text{Ra}$  může vyprodukovat 0,0001 ml radonu/den.

Také v lázeňství nabízené Ra-bohaté vody mohou být prospěšné svými účinky na lidské tělo. – např. Misasa a Tottori v Japonsku.

$^{223}\text{Ra}$  je v současnosti ve výzkumu pro využití v lékařství k léčbě rakovinových metastáz v kostech.

Sloučeniny radia na vzduchu modře světélkují, proto byly využívány k výrobě samosvítících nátěrových barev do hodinek a podsvícení displejů na palubních deskách letadel a jiných nástrojů – přibližně do roku 1950, poté bylo nahrazováno  $^{60}\text{Co}$  a  $^{137}\text{Cs}$ , méně nebezpečnými radioaktivními zdroji), v současnosti se místo Ra používá tritium a ačkoli ještě nese některá rizika, je považován za bezpečnější.

Během třicátých let byly diagnostikovány pracovníci vystavenému Ra při zacházení se svítícími nátěrovými barvami vážné zdravotní problémy, které zahrnovaly vředy, chudokrevnost a rakovinu kostí → Ra je v lidském těle zpracováváno podobně jako vápník a usazuje se v kostech, kde radioaktivita degraduje určitý druh bílých krvinek a umožňuje tak mutaci kostních buněk (Fajardo, 2007) (v minulosti se používaly kapsle s radiem k léčbě rakoviny kostí). Inhalace, injekce nebo tělesné vystavení radia tak mohou způsobit rakovinu, ale i jiné zdravotní problémy (ionizované plyny vzniklé energií uvolněnou rozpadem Ra mají vliv na fotografický materiál, způsobují vředy na kůži), stejně, jako se projevilo u již zmíněného pracovníka ve třicátých letech minulého století. To přispělo k tomu, že nedlouho poté bylo použití Ra podobnými způsoby zastaveno. Nadměrná práce s radiem je tedy i příčinou předčasné smrti Marie Curie Sklodowske.

Na přelomu 19. Století bylo radium populární přísadou v produktech jako zubní pasta, vlasové balzámy a v některých přísadách v jídlech – předpokládaly se jeho léčivé účinky. Poté byly takové produkty v mnoha zemích zakázány, protože byly prokázány skutečné a vážné nepříznivé zdravotní účinky.

### **X.f) Analytické vlastnosti**

Chemické reakce radia se velmi podobají reakcím ostatních alkalických zemin, především barya, které běžně slouží jako nosná látka při oddělování radia od ostatních prvků a od něhož se radium jen obtížně separuje frakční krystalizací (chloridů nebo bromidů), anebo

frakčním srážením (např. chromanů). Nověji se k tomuto účelu výhodně používají chromatografické metody. Rozdíly v rozpustnosti nejdůležitějších sloučenin alkalických zemin, které lze analyticky využít, jsou poměrně malé.

Z ostatních fyzikálně chemických metod byla při pokusech souvisejících s objevem radia použita k jeho odlišení od barya metoda **spektrální** (Demarcay, 1898). Studováno bylo také **polarografické** chování Ra (Heyrovský a Berezický 1929) a zjistilo se, že při vhodném poměru koncentrací (0,1 až 10) lze v kyselém roztoku rozlišit vlnu Ra ( $E_{1/2} = -1,89 \text{ V}$ ) od vlny Ba ( $E_{1/2} = -1,94 \text{ V}$ ).

K vlastnímu důkazu a stanovení radia slouží téměř výhradně metody **radiometrické** (viz kapitola níže Měření radioaktivity radiometrickými metodami).

## **XI. RADIOAKTIVITA VOD**

Přirozená radioaktivita životního prostředí je v neustálém zájmu radiologické ochrany. Převážně studium obsahů  $^{222}\text{Rn}$  a  $^{226}\text{Ra}$  (díky svému dlouhému poločasu rozpadu) ve vnitrozemských sladkých vodách je součástí stálého radiologického dohledu na ŽP. Nejen tyto dva radioizotopy, ale i řada dalších – významných z hlediska tvorby celkové radiační dávky při požívání populací – je sledována. Mezi nejdůležitější z hlediska radiologické ochrany a geo-hydrologického výzkumu patří izotopy Ra – konkrétně  $^{226}\text{Ra}$  ( $\alpha$ -emitor s  $T_{1/2} = 1600\text{let}$ ), dceřinný izotop  $^{238}\text{U}$ ;  $^{224}\text{Ra}$  ( $\alpha$ -emitor s  $T_{1/2} = 3,66\text{dnů}$ ) a  $^{228}\text{Ra}$  (slabý  $\beta$ -emitor s  $T_{1/2} = 5,7\text{let}$ ), produkty  $^{232}\text{Th}$  rozpadové řady (Dimova et al., 2007).

### **XI.a Zjišťování přírodních radionuklidů ve vodě**

Zjišťování jednotlivých přírodních radionuklidů (je jich několik desítek) ve vodě je pracná a nákladná záležitost. Byly proto zavedeny 2 skupinové ukazatele - tzv. celková objemová aktivita alfa a celková objemová aktivita beta, které charakterizují obsah přírodních radionuklidů (jiných než radon) ve vodě. Směrnici doporučované objemové aktivity jsou: pro celkovou aktivitu alfa ve vodě dodávané do veřejných vodovodů hodnota 0,1 Bq/l a pro celkovou aktivitu beta směrná hodnota 1 Bq/l (WHO, 1993). Teprve při překročení některé z těchto úrovní je účelné (a naše předpisy to požadují) zjišťovat konkrétní obsah jednotlivých radionuklidů ve vodě. Pod těmito doporučovanými hladinami celkové aktivity je pitná voda akceptovatelná pro lidskou konzumaci a žádná opatření k redukci radioaktivity nejsou nutná (Dueñas et al., 1997).

Měření celkových aktivit a obsahu jednotlivých přírodních radionuklidů ve vodě se provádí v laboratoři. Vzorky vody o objemu obvykle několika litrů se odebírají do umělohmotových nádob a ihned po odběru se přidává kyselina dusičná.

### **XI.b Výskyt přírodních radionuklidů U- a Th rozpadové řady ve vodách**

Přirozená radioaktivita ve vodách většinou pochází z radionuklidů v půdě ( $^{40}\text{K}$  a  $4n + 4n + 2$  sérii). V přírodních vodách mohou být nalezeny ale i některé další kosmogenní radionuklidy a/nebo radionuklidy pocházející ze znečištění. Toto znečištění přirozenými radioelementy může pocházet z průmyslových odpadů, geologické eroze U-nosných hornin nebo nadměrným využíváním zemědělských hnojiv (Hakam et al., 2001).

Podzemní vody jsou již dlouho součástí aktivního výzkumu vyplývající z jejich důležitosti jak v sociální oblasti – jsou zdrojem pitné vody a tedy i faktorem ovlivňujícím lidské zdraví – tak jako složky globálního hydrologického cyklu. Hlavním objektem výzkumu podzemních vod je sledování poměrů v transportu chemických složek, jejichž pomocí určíme stáří podzemních vod. Největší význam v těchto vodách mají z hlediska výzkumu jejich chování přírodní radionuklidy, tedy nuklidy U- a Th rozpadových řad – **v akviferech jde konkrétně o radionuklidy uranu, thoria a radia** (viz následující tabulka). Přírodní radionuklidy existují zabudovány v životním prostředí a významně přispívají k vnějším a vnitřním dávkám populaci (UNSCEAR, 1993) – Vstupují do lidského těla převážně požitím vody a kontaminovaných potravin, v menší míře i inhalací (UNSCEAR, 1993). Tyto radionuklidy se vyskytují ve všech podzemních vodách a jsou reprezentovány několika izotopy s velmi odlišnými poločasy rozpadu. Díky tomu mohou být studovány procesy vyskytující se v rozsahu v námi sledovaném časovém měřítku (Porcelli, Swarzenski, 2003). Kromě studia podzemních a povrchových

vod je pozornost zaměřena i na sledování těchto radionuklidů i v potravinách, jako tomu tak bylo např. ve středním Polsku, kde se zaměřili na výpočet denních a ročních dávek populace. Bylo zjištěno, že příjem izotopů uranu pocházel většinou z vody, hlavní příjem izotopů thoria byl živočišnými produkty, zeleninou, cereáliemi a bramborami, kdežto <sup>226</sup>Ra vstupovalo do těla hlavně živočišnými produkty, cereáliemi a zeleninou. Z příjmových a dávkových koeficientů byly vypočítány roční efektivní dávky pro dospělou populaci, která činí 5,95 μSv, z čehož 72,4% pochází z <sup>226</sup>Ra (Pietrzak-Flis et al., 2000).

Tab.č.5: Radionuklidy důležité ve studii podzemních vod:

Nuklid	Poločas rozpadu <sup>(1)</sup>	Atomy/dpm <sup>2</sup> <sup>(2)</sup>	Faktory ovlivňující koncentrace prvků v podzemních vodách
<sup>238</sup> U	4,47*10 <sup>9</sup> let	2,35*10 <sup>15</sup>	Změny počasí, adsorpce
<sup>234</sup> Th	24,1 dnů	3,47*10 <sup>4</sup>	Odraz, rozpad, silná adsorpce
<sup>234</sup> U	2,45*10 <sup>5</sup> let	1,29*10 <sup>11</sup>	Změny počasí, adsorpce
<sup>230</sup> Th	7,57*10 <sup>4</sup> let	3,98*10 <sup>10</sup>	Odraz, změny počasí, silná adsorpce
<sup>226</sup> Ra	1600 let	8,42*10 <sup>8</sup>	Odraz, silná adsorpce, rozpad, povrchová produkce
<sup>222</sup> Rn	3,83 dnů	5,52*10 <sup>3</sup>	Odraz, rozpad, povrchová produkce
<sup>210</sup> Pb	22 let	1,2*10 <sup>7</sup>	Odraz, silná adsorpce, rozpad
<sup>232</sup> Th	1,39*10 <sup>10</sup> let	7,31*10 <sup>15</sup>	Změny počasí, silná adsorpce
<sup>228</sup> Ra	5,75 let	3,02*10 <sup>8</sup>	Odraz, silná adsorpce, rozpad, povrchová produkce
<sup>224</sup> Th	1,91 let	1,00*10 <sup>8</sup>	Odraz, silná adsorpce, rozpad, povrchová produkce
<sup>224</sup> Ra	3,64 dnů	5,24*10 <sup>3</sup>	Silná adsorpce, rozpad, povrchová produkce
<sup>235</sup> U	7,13*10 <sup>8</sup> let	3,75*10 <sup>14</sup>	Změny počasí, adsorpce
<sup>223</sup> Ra	11,7 dnů	1,68*10 <sup>4</sup>	Odraz, silná adsorpce, rozpad, povrchová produkce

<sup>(1)</sup> Bourdon et al. (2003)

<sup>(2)</sup> dpm<sup>2</sup> je počet rozpadů za minutu, tedy 60 Bq.

Uvnitř hostitelských minerálů v akviferu jsou radionuklidy v každé z rozpadových řad v rovnováze a mají tedy stejnou aktivitu (Bourdon et al., 2003). Vyskytující se izotopické změny poskytují informace ke zjištění typických stop podzemních vod ze specifických prostředí akviferů a mohou být také využity jako průměry k výpočtu stáří podzemních vod.

Studium izotopické systematiky U- a Th rozpadových řad v podzemních vodách je důležité k porozumění migrace radionuklidů v jejich přirozeném prostředí. Tyto jednotlivé prvky rozpadových řad (U, Th, Ra, Rn a Pb) navíc slouží ke zjišťování analogického chování antropogenních radioaktivních odpadů. Studium transportního chování nuklidů U- a Th rozpadových řad může mít tedy předpovědní charakter pro určení možné migrace nuklidů vyskytujících se v nízkých hladinách v antropogenním odpadu v kterémkoliv typu prostředí.

Typické izotopické charakteristiky podzemních vod jsou dané uzavřenou interakcí vody s horninami v akviferu, kde jsou dceřinné izotopy neustále doplňovány z hostitelských minerálů.

Nejen podzemní, ale i v menší míře povrchová voda obsahuje vždy určité množství těchto přirozených radionuklidů. Měření jejich přirozeného výskytu, hledání zdroje a podmínek, při kterých dochází k uvolňování do podzemních vod, je důležité z hlediska životního prostředí a lidského zdraví. U podzemních vod je jedná hlavně o výskyt radonu (v povrchových vodách je radonu zanedbatelně). Zdrojem radionuklidů disolvovaných ve vodách jsou okolní horniny obsahující uran. Jeho rozpadem vznikající dceřinné radionuklidy – převážně  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{222}\text{Rn}$  se společně s vodou dostávají do budov i jiných uzavřených prostor, kde se mohou kumulovat. Hlavním faktorem ovlivňujícím přítomnost určitého podílu radonu v podzemních vodách je tedy horninové prostředí – konkrétně jeho mineralogické složení. Je známo, že rozdílné radionuklidy nejsou vzájemně v radioaktivní rovnováze vlivem odlišností v mobilitě z horninového a vodního chemizmu (Niewiadomski and Ryba, 1977). Podle Wallnera a Steiningera (2007) může být radonová aktivita o 3 – 5 řádů vyšší než aktivita uranu nebo radia., pravděpodobně vlivem absorpce uranu a radia do hostitelských hornin, zatímco plynný radon je rozptýlován podél mikrokrytalických trhlin do vymezené vody v horninách. Takto radonem obohacené podzemní vody jsou následně jako vody pitné používány v domech, kde se část radonu uvolňuje do ovzduší (při sprchování a mytí asi 50 %, při vaření a praní téměř 100%) a vytváří zde krátkodobé produkty přeměny radonu, jejichž vdechování přispívá k ozáření osob.

S ohledem na radiační ochranu jsou stanoveny efektivní dávky při požití pitné vody (měřené v mSv/rok). Maximální hodnoty této efektivní dávky jsou stanoveny v direktivě EU 98/93/EC. Není sice stanovena maximální dávka přeměnového faktoru ( $\mu\text{Sv/Bq}$ ), ale právě efektivní dávka – 0,1 mSv/rok, nicméně radon a jeho dceřinné produkty byly následně z této regulace vyloučeny (Wallner and Steininger, 2007). Za nejdůležitější radionuklidy přispívající největší měrou do této efektivní dávky jsou považovány tyto:

- produkty uranové rozpadové řady –  $^{222}\text{Rn}$  a  $^{226}\text{Ra}$  (oba  $\alpha$ -emitory s poločasy rozpadu 3,8 dní a 1602 let)
- produkt thoriové rozpadové řady –  $^{228}\text{Ra}$  (slabý  $\beta$ -emitor s poločasem rozpadu 5,7 let) (Wallner and Steininger, 2007))

Kromě těchto nejvíce ovlivňujících efektivní dávku jsou v pitné vodě přítomny, i když obvykle v menším množství také další přírodní radionuklidy. Jedná se především o izotopy uranu ( $^{234}\text{U}$  a  $^{238}\text{U}$ ). Do vody se dostávají stejnou cestou jako radon a pití vody obsahující takové radionuklidy způsobuje rovněž určité ozáření obyvatel. Pití vody je ale z hlediska ozáření považováno za méně významné.

Problematikou obsahu radionuklidů ve vodách se zabývá řada odborníků z různých států. Zabývají se měřením jednotlivých radionuklidů, popisem zdrojového prostředí v lokálním měřítku a stanovováním efektivních dávek při požití těchto vod. Za tímto účelem vyvíjí řadu nových metod umožňujících co nejlepší stanovení obsahů těchto izotopů.

Příkladem je měření Wardaszka et al. (1986), kteří prováděli měření sladké vody. Rozdělili ji do těchto kategorií – **a) povrchová, b) pramenná (vřídla, studny), c) podzemní voda a d) pitná voda z vodovodu** a z těchto typů vod odebírali vzorky k analýzám.

Při svých měřeních dospěli k hodnotám, které následně porovnali s dalšími měřeními v dalších zemích. Tím můžeme dospět k obecným předpokladům vycházejícím z těchto hodnot:

#### **a) Povrchová voda (řeky a jiné toky):**

Z jejich závěrů vyplynulo, že průměrná hodnota v těchto vodách je  $5,6 \text{ mBq/dm}^3$ , přičemž vzorky vody tvořily dvě skupiny lišící se obsahem  $^{226}\text{Ra}$  – skupina A zahrnovala vzorky s nižšími koncentracemi Ra – s průměrnou hodnotou  $1,5 \text{ mBq/dm}^3$ ; a skupina B zahrnující vzorky s vyššími koncentracemi Ra – průměrné hodnoty byly  $14,1 \text{ mBq/dm}^3$ . Skupina vod se zvýšenou hladinou obsahu Ra byla naměřena v okolí města Jelenia Góra. Tyto oblasti jsou známé **zvýšenými gamma-radiačními pozadovými hodnotami** (Niewiadomski and Ryba, 1977) **popisujícími vyšší obsah přírodních radionuklidů**

v litosféře, hlavně v granitových horninách. Skupiny vod s nižšími obsahy  $^{226}\text{Ra}$  většinou zahrnovaly povrchové vody ze zbývajících regionů Polska.

Tyto výsledky pro povrchové vody jsou podobné jako hodnoty naměřené v Japonsku (Miyake, 1964), USA (Holtzman, 1964) které jsou průměrně 3,0 a 5,2 mBq/dm<sup>3</sup>.

#### b) Pramenné vody (vřídla a studny):

Průměrná koncentrace  $^{226}\text{Ra}$  byla naměřena 11,9 mBq/dm<sup>3</sup>, takže převyšuje většinu hodnot naměřených v povrchových vodách. Tyto vody jsou používány jako pitné, nebo k zemědělským účelům.

Obvykle jsou koncentrace přírodních radionuklidů vyšší v hlubokých pramenech a studnách než povrchových vodách. Podle Holtzmana (1964) se koncentrace pramenných vod ze studní pohybují v rozmezí 13 – 280 mBq/dm<sup>3</sup>, tedy mnohem vyšší koncentrace než u povrchových, kde se průměrná hodnota pohybuje kolem 5mBq/dm<sup>3</sup>, jak je již uvedeno v předchozím odstavci. Například v Helsinkách, ve velmi hlubokých pramenech byly tyto koncentrace od 4 do 9,5 Bq/dm<sup>3</sup> (Asikainen and Kahlos, 1979).

#### c) Podzemní voda:

Hodnoty pochází z vrtů vyhloubených k hydrogeologickým účelům v hloubkách kolem 540 m. Průměrná koncentrace  $^{226}\text{Ra}$  zde byla naměřena 104 MBq/dm<sup>3</sup>, s tím, že nejvyšší koncentrace byla 333 mBq/dm<sup>3</sup>. Odpovídající data z jiných zení ukazují, že tento druh vod obsahuje Ra v širokém rozsahu koncentrací dosahujících až k 30 Bq/dm<sup>3</sup> (Filonov and Bakštaeva, 1964). Rozhodujícím faktorem je tedy okolní horninové prostředí, které musí být obohacené uranem – jako jsou například granity, tedy horniny, u nichž se předpokládá vyšší objemová aktivita radionuklidů uranové rozpadové řady (tedy  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{222}\text{Rn}$ ) (Wallner and Steiningger, 2007).

#### d) Voda z vodovodů:

Průměrné koncentrace  $^{226}\text{Ra}$  v jižním a západním Polsku byly 3,4 ± 2,8 mBq/dm<sup>3</sup>. Tyto hodnoty byly nepatrně nižší než hodnoty, které uvádí Cowan (Wardaszko et al., 1986) pro USA a nižší než hodnoty v Helsinkách uváděné M. Asikainem (1979), kde koncentrace  $^{226}\text{Ra}$  dosahovaly až 290 mBq/dm<sup>3</sup>. Nicméně 80% populace používá vody s nižšími obsahy  $^{226}\text{Ra}$ .

Z výsledků vyplývá, tyto 4 skupiny vod se podle obsahu  $^{226}\text{Ra}$  mohou seřadit v tomto pořadí:  
**podzemní voda > voda z pramenů (vřídla) > povrchová voda > voda z vodovodů.**

Rozdíly mezi průměrnými hodnotami mezi jednotlivými skupinami jsou způsobeny vlivem rozdílů ve složení geologických formací na kontaktu s příslušnými vodami.

**$^{226}\text{Ra}$  je nejdůležitější přírodní radioaktivní komponentou vod.** Jeho obsah v již uvedených skupinách vod je použitelný ke srovnání s maximální povolenou koncentrací tohoto nuklidu v pitných vodách (=MPC – maximum permissible concentrations). Tyto MCPs se liší v regulacích jednotlivých zemí v rozsahu 0,11 Bq/dm<sup>3</sup> do 1,85 Bq/dm<sup>3</sup>.

Dalším příkladem jsou měření izotopů radia a  $^{222}\text{Rn}$  v pitných vodách v Rakousku Wallnerem a Steininggerem (2007). Byly měřeny objemové aktivity izotopů  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  a  $^{222}\text{Rn}$  a z těchto měření byly vypočteny efektivní roční dávky při požívání pro dospělé a 3 měsíční děti. Tyto hodnoty jsou v tabulce č.6.

Tab.č.6: Dávky přeměnových faktorů (v μSv/Bq) (UNSCEAR, 1993):

	$^{222}\text{Rn}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ra}$
Dospělí	0,01	0,28	0,66
Děti (3 měsíce)	0,07	4,7	31

## XI.c Povrchové vody

U povrchových vod jejich obohacení radioaktivními látkami pochází buď z pramenů přímo vyvěrajících v lokalitách, kde podloží tvoří uranem bohaté horniny, nebo, a to zejména u nás, ze znečištění vod z podniků těžících a zpracovávajících uranovou rudu\*.

V jednotlivých zemích se měřením radionuklidů – hlavně přírodních izotopů Ra – zabývá řada studií (např. v Polsku a Rakousku) s cílem zmapovat problematiku radioaktivity pitných a dalších povrchových kontaminovaných vod, obsahy jednotlivých radionuklidů  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{228}\text{Ra}$ .

U nás byly sledovány lokality s kontaminovanými vodami v blízkosti těchto zdrojů\* ČHMÚ – konkrétně byly zaznamenávány ukazatele celkového obsahu radioaktivních látek (celková objemová aktivita alfa a celková objemová aktivita beta) a z jednotlivých radionuklidů objemová aktivita  $^{226}\text{Ra}$  a koncentrace uranu. Takovéto vody jsou dále posuzovány jako vody znečištěné radioaktivními látkami a jejich hodnocení u nás dosud vychází z aplikace ČSN 75 7221 1.

Hodnocení podle souhrnného ukazatele, kterým je účinek radioaktivních látek, je možné podle hodnocení dávky z příjmu radionuklidů. Tento přístup byl aplikován v metodice OECD (OECD, 1993) a použit pro konkrétní případ v ČR. V případě radioaktivních látek navrhl Adraanse (1993) specifickou rovnici pro výpočet indikátoru vlivu radioaktivních látek tak, že maximální přípustná koncentrace radioaktivních látek byla odvozena od maximálního přípustného rizika, resp. tzv. konverzních faktorů převádějících aktivitu radioaktivních látek na dávku z jejich příjmu (Bq/Sv).

Při výpočtech indikátorů radioaktivních látek byly vzaty v úvahu přírodní radioizotopy uranu ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ),  $^{226}\text{Ra}$  a dále radionuklidy s minoritním vlivem (přírodní radionuklid  $^{235}\text{U}$  s poměrem aktivity 0,047 : 1 k  $^{238}\text{U}$ ) a z umělých radionuklidů tritium a  $^{137}\text{cesium}$ . Zdrojem umělých radionuklidů je zejména reziduální kontaminace po testech jaderných zbraní prováděných v 60. letech a po havárii jaderného reaktoru v Černobylu v roce 1986. S ohledem na dostupné údaje bylo zatížení radioaktivními látkami hodnoceno za časové období 1991–1998.

Pro výpočet indikátoru vlivu radioaktivních látek (RAD-V) byla použita specifická rovnice převzatá z Adraanse (1993):

$$\text{RAD-V} = \text{SUM}((A_i \cdot T) / \text{MPK}_i)$$

- kde  $i$  je index radionuklidů použitých v rovnici ( $i = 1, \dots, n$ ),  
 $A_i$  – roční vypouštěné množství jednotlivých radionuklidů v Bq/rok,  
 $T$  – korekční faktor pro poločas přeměny,  
 $\text{MPK}_i$  – maximální přípustná koncentrace (aktivita) pro jednotlivé radionuklidy odvozená od maximálního přípustného rizika ( $\text{MPR}_i$ ) v Bq na kg vody (půdy, vzduchu),  
 $n$  – počet radionuklidů použitých v rovnici.

Standardně bylo voleno  $n = 6$  ( $^{238}\text{uran}$ ,  $^{234}\text{uran}$ ,  $^{235}\text{uran}$ ,  $^{226}\text{radium}$ , tritium,  $^{137}\text{cesium}$ ).

## XII. CHOVÁNÍ RADIA VE VODÁCH

Radium je přirozeně se vyskytující prvek, nalézáný většinou v horninách, půdě a některých minerálních a podzemních vodách. Jeho izotopy vznikají z přirozených rozpadových řad uranu  $^{238}\text{U}$  a  $^{235}\text{U}$  a  $^{232}\text{Th}$  (Fajardo et al., 2007). Nejvýznamnějším z jeho izotopů je  $^{226}\text{Ra}$ , který patří mezi nejhlavnější přispěvatele do vnitřní dávky populaci. Absorbované radium uchované v půdě nebo „nasávané“ rostlinami a zvířaty z vod vytváří možnost jeho zabudování do potravního řetězce. Z chemicko-biologického hlediska je radium ( $^{226}\text{Ra}$  a  $^{224}\text{Ra}$ ) chemickým analogem vápníku. Koncentruje se v lidských kostech. Vlivem jeho vápníku podobného chování v lidském těle dochází



k tomu, že ho vytěsňuje a na jeho úkor je absorbováno na jeho místo (Stather, 1990), zvyšuje touto cestou vnitřní radiační dávku – převážně ozáření kostní dřevě (Hess, 1985), která po dalším zvyšování přijatých dávek může způsobit vážné zdravotní problémy (anémii, lámavost zubů, nebo rakovinu, speciálně rakovinu kostí). Protože pití vod je hlavní cestou příjmu Ra, US-EPA (US-EPA, 2000) ustanovila regulace pro maximální hladinu kontaminace vod (= MCL) takto: 5 pCi/l pro kombinované  $^{226}\text{Ra}$ - $^{228}\text{Ra}$  a 15 pCi/l pro celkové  $\alpha$ -emitory (US-EPA, 2000a).

Na druhé straně – obsah Ra v přírodních vodách je užíván jako „geochemický stopař“ pro cestování zdrojů podzemních vod, které se vlévají do pobřeží oceánů (Moore, 1996; Charette et al., 2001; Burnett and Dulaiova, 2003); slouží tedy k hodnocení životního prostředí a geofyzikálních a geohydrologických procesů probíhajících v zemské kůře nebo v oceánech (Blanchard et al., 1985; Moore, 1996; Rama and Moore, 1996).

Na základě různých studií zabývajících se zvýšenými koncentracemi radia ve vodách (Lauria and Godoy, 2002; Hakam et al., 2001; Dueñas et al. 1997) je možné udělat si obecný přehled o chování radia ve vodách a o podmínkách jeho výskytu v nich.

Koncentrace Ra v povrchových vodách se normálně pohybuje v rozmezí 0,01 – 0,1 Bq/l (Iyengar, 1990). Hodnotu 0,1 Bq/l ustanovila EU pro případ pitných vod jako limitující pro celkovou  $\alpha$ -aktivitu (European Council Directive 98/83/EC, 1998).

Hlavními faktory ovlivňujícími obsah Ra ve vodách je výskyt jejich zdroje – tedy horninového podloží a vhodné podmínky umožňující v závislosti na vlastnostech radia jeho vstup ze zdrojových rud do vody.

Např. v oblasti sledované laguny v blízkosti Rio de Janeira v Brazílii, což je region bohatý na výskyt monazitových písků byly vhodné podmínky vytvořeny kombinací efektů nízkého pH a vysoké salinity, což způsobí narušení chemické stability monazitu – zdrojové horniny (Lauria, Godoy, 2002). Silný vztah mezi radiem a lehkými prvky vzácných zemin (LREE), sledované poměry aktivit  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  a vzorkovanými LREE ve vodách určily za zdroj radionuklidů právě monazit. Oba kombinované faktory umožňují relativně nízkou mobilitu thoria a na druhé straně relativně vysokou mobilitu Ra a LREE (Lauria, Godoy, 2002). Dále bylo zjištěno, že koncentrace Ra byla vyšší v oblasti estuárie než v přilehlém otevřeném oceánu nebo v říční vodě. V podzemní vodě se mohou koncentrace Ra obohacovat až na hodnoty kolem 38 Bq/l, což závisí na takových faktorech, jako typ akviferové horniny a chemické a fyzikální charakteristiky vody (Gascoyne, 1989). Na základě zjištěných dat o podzemních vodách je předpokládán vztah mezi salinitou a radiem (Kraemer and Reid, 1984; Langmuir, 1985; Baeza et al., 1995).

Monazit je LREE-selektivní minerál, obecně obsahující koncentrace prvků vzácných zemin (REE) v tomto pořadí: Ce > La ~ Nd, ostatní REE typicky tvoří <15% z celkových REE. V zásadě je to typický LREE-minerál a vlivem jeho chemické a mechanické stability je předpokládám i jako možný radionuklidový hostitel v množstvích likvidovaného jaderného odpadu (Boatner et al. 1980). Vedle toho, chování jeho složek podnítilo zájem o fakt, že právě tak **chování radia v přirozeném prostředí může být považováno za analogické s  $^{90}\text{Sr}$** , jednomu z nejdůležitějších radionuklidů vyskytujících se v jaderném odpadu, chování LREE je podobné k některým trivalentním aktinoidům (Am a Cm) a chování thoria je podobné k plutoniu, které se také vyskytuje v jaderných odpadech (Krauskopf, 1986).

Ve vodách studované laguny byly zjištěny 4 rozdílné distribuční modely pro koncentraci iontů. **Radium společně s LREE patřilo k modelu, kdy jejich koncentrace s přibývajícím blízkostí moře klesaly – tedy vykazovaly opačný trend oproti většině iontů (Na, K, Ca, Mg, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>)** (Lauria, Godoy, 2002). Bylo zjištěno, že většina iontů je do laguny dodávána infiltrací z mořské vody a atmosférickou depozicí, naproti tomu zdrojem Ra a LREE jsou 4 prameny podzemní vody vytékající přímo do laguny,

které splňovaly podmínky vhodné pro vyšší koncentrace Ra – **VYSOKÁ SALINITA (14‰) a NÍZKÉ pH (3,7)** (Lauria, Godoy, 2002). Dále vyšší koncentrace LREE byly nalezeny spíše v **ACIDNÍCH VODÁCH** než ve vodách, jejichž pH je neutrální nebo alkalické (Elderfield, et al., 1990), což svědčí o nižší sorpční afinitě pevných látek za acidních podmínek. Velmi nízké pH v pramenných vodách umožňuje přítomnost ceria Ce ve formě Ce<sup>3+</sup> stále v oxidačních podmínkách (Eh = 750 mV). Toto zjištění svědčí o tom, že **v podmínkách vysoké salinity a současně nízkého pH dochází k narušení chemické stability monazitu** (Lauria, Godoy, 2002; Miekeley et al., 1992) a díky tomu

**k obohacení vod radiem a LREE.** Při těchto podmínkách vykazuje Ra a LREE relativně vysokou mobilitu, oproti tomu Th mobilitu relativně nízkou (Lauria, Godoy, 2002).

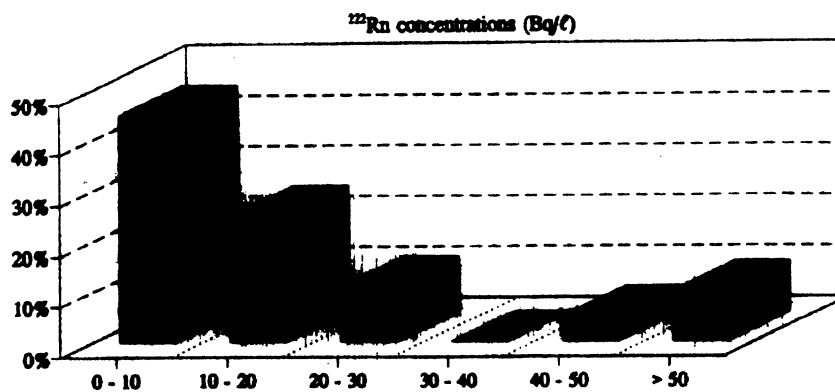
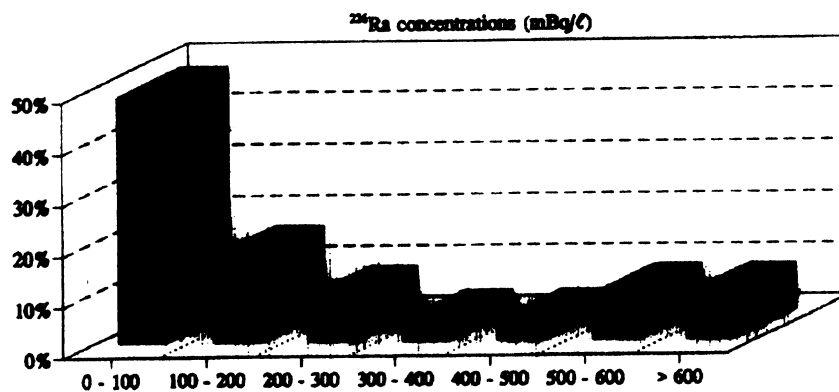
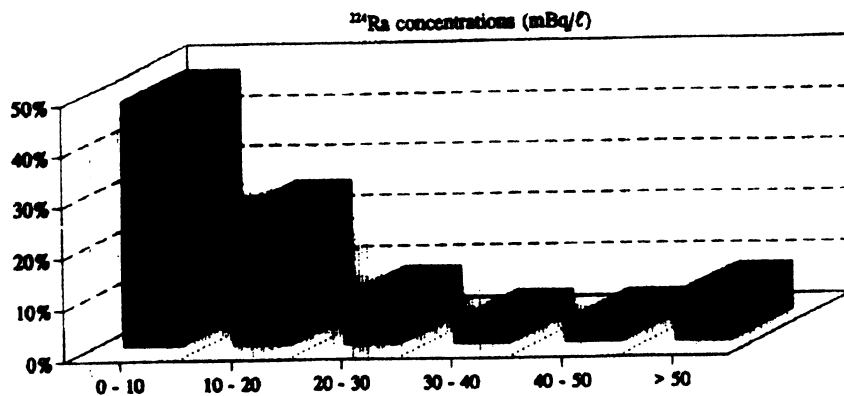
Obecně tedy - při pH <4 (Benes, 1984) a vysoká salinita vod může spustit uvolňování Ra a LREE z pevných fází akviferu. Dalším faktorem ovlivňující distribuci Ra a U je **TEPLOTA a REDOX PODMÍNKY**. Zvýšené teploty a silné redukční podmínky v hloubce v geotermálních systémech zapříčiňují zrychlení procesů izotopické výměny. V horkých pramenech jsou distribuce Ra i U ovlivněny právě **TEPLOTOU, SALINITOU a REDOX PODMÍNKAMI** (Hakam et al., 2001). Horké minerální vody jsou obecně charakterizovány nízkou aktivitou  $^{238}\text{U}$  a vysokou aktivitou  $^{226}\text{Ra}$  a vysokým poměrem  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . V řekách a studených pramenných vodách se mění aktivity  $^{238}\text{U}$  a  $^{226}\text{Ra}$  v úzkém rozpětí – to svědčí o tom, že v nich není velká proměnlivost v podmínkách prostředí (Hakam et al., 2001)

Koncentrace  $^{226}\text{Ra}$  v lázeňských vodách Andaluzie (Španělsko) ukázaly, že jejich rozsah proměnlivosti je blízký k celkové  $\alpha$ -aktivitě (Dueñas et al., 1997). Ve sledovaných vzorcích vod byly zjištěny určité odlišnosti v koncentracích  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{224}\text{Ra}$ . Koncentrace  $^{226}\text{Ra}$  v těchto lázeňských vodách se pohybovala v 9% vzorků pod nejnižším detekčním limitem (LLD) a 91% nad tímto limitem. U  $^{224}\text{Ra}$  je pod tímto limitem, 22% vzorků, nad ním 78%. Tyto rozdíly souvisejí s chováním těchto dvou izotopů vysvětlili Cothorn a Rebers (1990).

Ačkoli jsou oba izotopy –  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  stejný prvek, jsou rozdílné v některých důležitých bodech. Prvním rozdílem je cesta vzniku a zdrojový prvek, který následně ovlivňuje koncentrace a rozmístění těchto radioizotopů ve vodě. Každý pochází z jiné rozpadové řady,  $^{226}\text{Ra}$  je pátým členem  $^{238}\text{U}$ -rozpadové řady. Jak uran vytváří rozpustné komplexy za oxidačních podmínek, částečně s karbonáty, může být transportován podzemní vodou na velké vzdálenosti. Za redukčních podmínek se  $^{238}\text{U}$  sráží z podzemních vod a je koncentrován v sekundárních uloženinách → díky tomu jsou koncentrace  $^{226}\text{Ra}$  spíše širšího rozsahu a mohou být velmi vysoké v místech obohacení uranem  $^{238}\text{U}$ . V kontrastu k tomu je  $^{224}\text{Ra}$  – je čtvrtým členem  $^{232}\text{Th}$  rozpadové řady a rozpadá se za vyzáření  $\alpha$ -částic. Je extrémně nerozpustné (na rozdíl od předchozího) a není předmětem v mobilizaci podzemní vody.  $^{224}\text{Ra}$  je přímo kontrolováno distribucí  $^{232}\text{Th}$  v pevných částech akviferu a jeho koncentrace se uvnitř akviferu moc nemění.

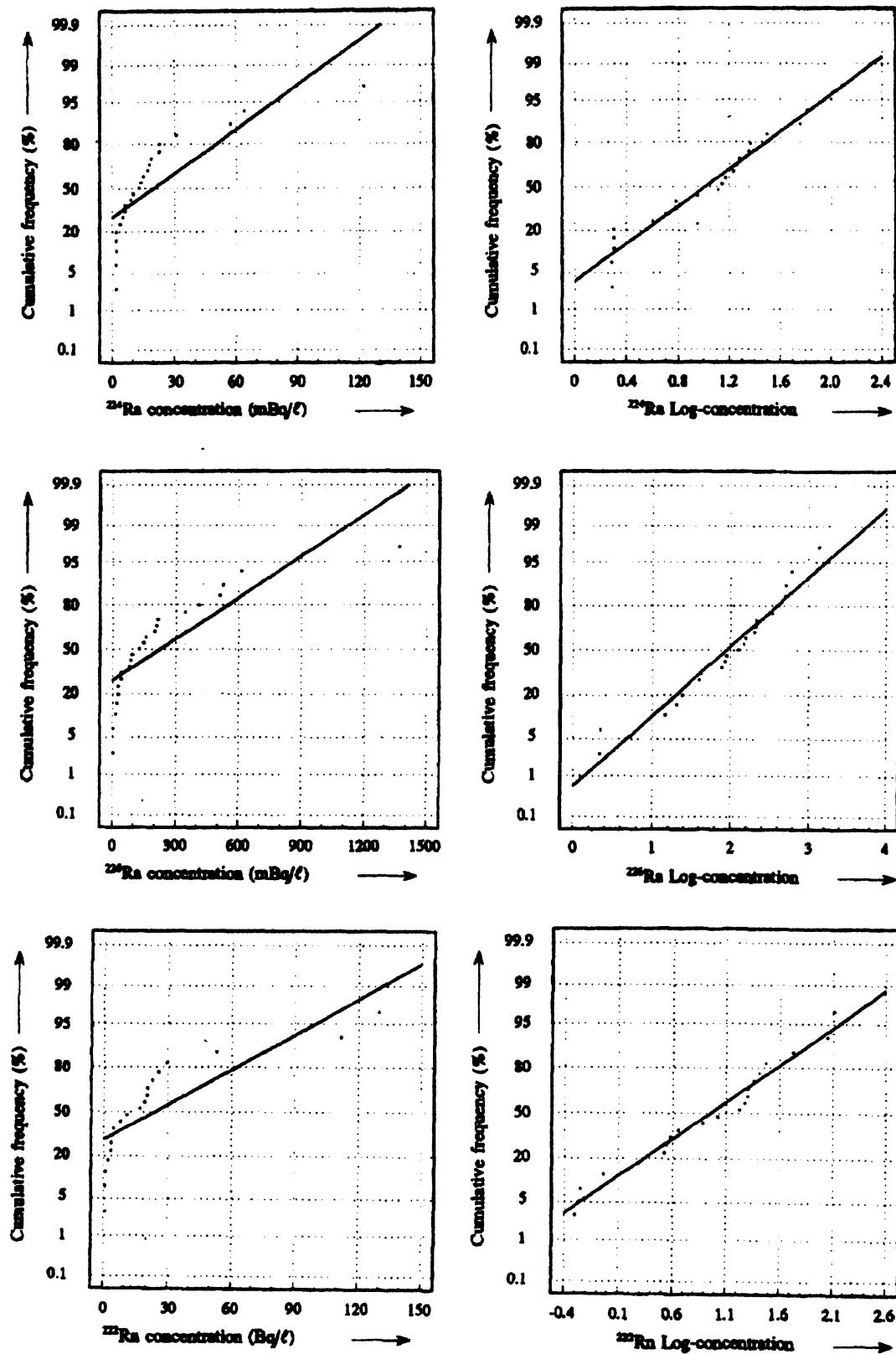
Druhým rozdílem, způsobujícím distribuci Ra-izotopů v podzemních vodách, je funkce jejich poločasu rozpadu – 3,6 dnů pro  $^{224}\text{Ra}$  x 1600 let pro  $^{226}\text{Ra}$ . Za podmínek, kdy podzemní voda teče průměrnou rychlostí 0,3 m/d,  $^{224}\text{Ra}$  se může rozpadnout na absolutní nulu za cca 18 dnů (5 poločasů rozpadu), což reprezentuje vzdálenost menší než několik metrů a je tedy patrný rozdíl v možném rozsahu distribuce obou izotopů.

Následující obrázek (Dueñas et al., 1997) znázorňuje histogramy koncentrací  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{222}\text{Rn}$  v lázeňských vodách ve Španělsku. Ukazují typický trend v distribuci těchto radionuklidů v přírodě. Všechny histogramy jsou zešikmené směrem doprava. Koncentrace  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{222}\text{Rn}$  ve všech vodách následovaly log-normální distribuci jaká se obvykle vyskytuje pro všechny přirozené prvky.



Obr.č.6: Histogramy četností koncentrací <sup>224</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra a <sup>222</sup>Rn

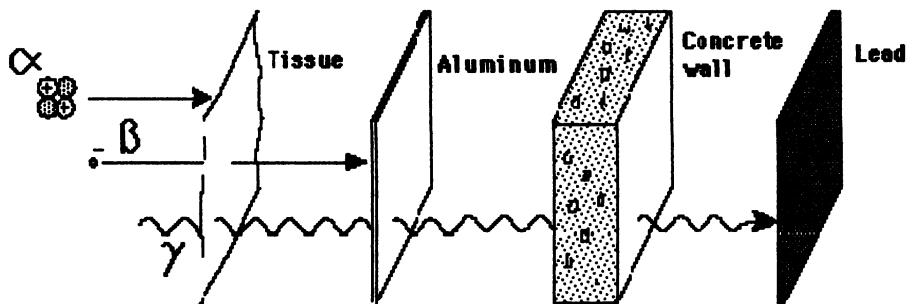
Tento trend je dále popsán na následujícím obrázku, který znázorňuje graf koncentrací radioelementů vs jejich kumulativní četnosti. Když jsou data blízka přímce, pokud je log-koncentrace osou x, můžeme předpokládat, že distribuce těchto radioelementů jsou také log-normální (Sachs, 1984).



Obr. č. 7: Graf normální a log-normální pravděpodobnosti  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  a  $^{222}\text{Rn}$  pro lázeňské vody (Liger, 1996)

### XIII. MĚŘENÍ RADIOAKTIVITY RADIOMETRICKÝMI METODAMI

Měření radioaktivity je založeno tom, že radioizotopy při svém rozpadu emitují  $\alpha$ -,  $\beta$ - a  $\gamma$ -záření a na tom jsou založeny radiometrické metody. Po objevu  $\alpha$  a  $\beta$  záření (1899) a následně  $\gamma$  záření (1900) byla charakterizována pronikavost těchto záření. Ta je závislá nejen na energii emitovaného záření, ale také na jeho interakci s materiálem.



Obr.č.8: Průchod jednotlivých typů záření různými materiály (Zölzer, 2007)

**Záření  $\alpha$**  je proud jaderné helia ( $\alpha$ -částic) a nese kladný elektrický náboj, má nejkratší dosah (lze ho zastavit např. i listem papíru).

**Záření  $\beta$**  je proud záporně nabitých elektronů. Někdy se rozlišuje záření  $\beta^-$  (elektrony) a  $\beta^+$  (kladně nabitě pozitrony), lze ho zachytit 1 cm plexiskla nebo 6 mm hliníku.

**Záření  $\gamma$**  je elektromagnetické záření vysoké frekvence neboli proud velmi energetických fotonů. Nemá elektrický náboj, a proto nereaguje na elektrické pole. Záření  $\gamma$  se svými vlastnostmi podobá rentgenovému záření a často se používá k podobným účelům. Z uvedených typů záření je nejpronikavější. Jen pro představu: vrstva olova silná 1,3 cm pohltí přibližně 50% záření gama (Zölzer, 2007).

#### **Radiometrické metody**

- jedná se o metody založené na přirozené radioaktivitě analyzovaných látek (U, Ra)
- indikátorové metody spočívající v izotopické indikaci analytu radionuklidem, který je buď jeho přirozenou složkou, nebo se k analyzovanému vzorku přidává jako stopovač
- metody založené na reakcích a uvolňování radioaktivně označené reakční složky
- metody založené na interní indikaci stanovovaného prvku jadernou reakcí (aktivací), při které vzniká jeho radioizotop, někdy i radionuklid jiného atomového čísla
- metody založené na absorpci a rozptýlu jaderného záření analyzovaným prvkem, který sám zůstává neaktivní

#### **Detekce a měření ionizujícího záření**

K detekci a měření  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -záření se využívá primárních nebo sekundárních účinků ionizace, kterou záření vyvolává při svém průchodu hmotou. Detekci neutronů umožňují protony po předání části kinetické energie, nebo částice  $\alpha$  vznikající jadernou reakcí (Navrátil, 1985).

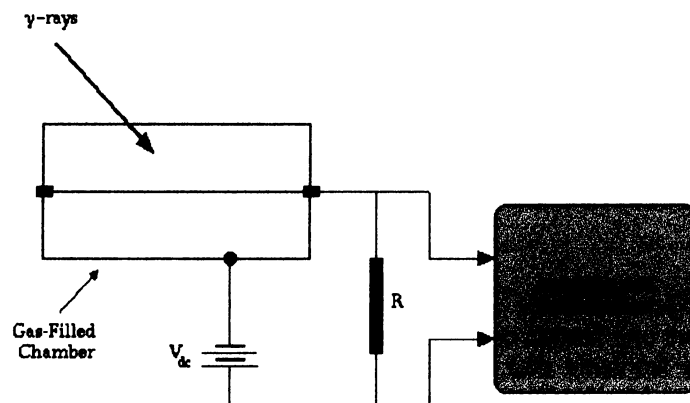
**Nejvíce jsou využívány tyto metody (Zölzer, 2007):**

- Ionizační detektory: ionizační komora, proporcionální detektor, Geiger-Müllerův detektor
- Scintilační detektory
- Polovodičové detektory

#### **1) Ionizační detektory**

## Ionizační komory:

Využívá ionizační účinky na látku. Ionizační komora je tvořena dvěma elektrodami umístěnými v plynném prostředí a připojenými v elektrickém obvodu. Vnikne-li do prostoru mezi elektrodami ionizující záření, vyráží z původně neutrálních atomů plynu elektrony a mění je na kladné ionty. Obvodem začne protékat slabý elektrický proud způsobený iontovou vodivostí ionizovaného plynu mezi elektrodami. Proud, měřený mikroampérmetrem, je přímo úměrný intenzitě ionizujícího záření. Protože číslo iontu závisí od hustoty ionizace, je možné rozlišit různé druhy záření výškou impulsu.



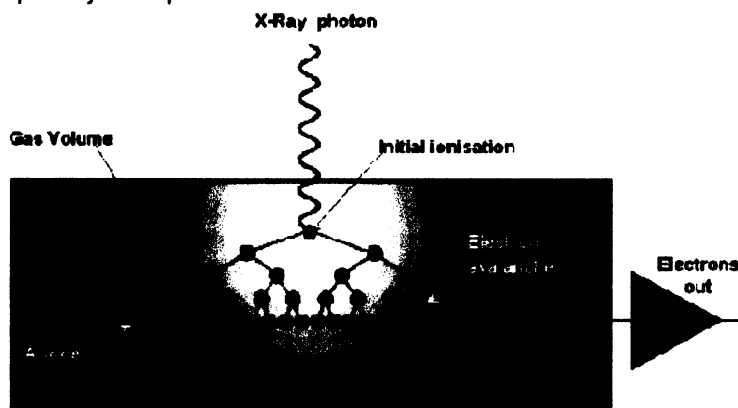
Obr.č.9: Schéma ionizační komory (Zölzer, 2007)

## Proporcionální počítače (detektory)

Konstrukčně se jedná o ionizační komory se zápornou elektrodou ve tvaru válce, v jehož ose je umístěna kladná elektroda v podobě tenkého drátu. Prostor mezi elektrodami je vyplněn methanem nebo jeho směsí s argonem.

Ionizující částice ionizuje uvnitř trubice její náplň. Napětí vkládané mezi elektrody je zde vyšší než v případě prosté ionizační komory. Na rozdíl od ionizačních komor se zde uplatňuje navíc jev plynového zesílení. Elektrony vznikající v důsledku primární ionizace jsou schopny ionizovat další částice. Účinek každé částice je lavinovitě násoben. Až do určitého napětí je poměr mezi počtem sekundárně a primárně vzniklých iontů (koeficient plynového zesílení) konstantní – proporcionální oblast (Němcová, 1998). Koeficient zesílení je cca  $10^4$ - $10^5$ . Výstupní napěťové impulsy jsou úměrné energii detekovaného záření, takže tyto detektory mohou být v principu použity pro spektrometrii, i když jejich rozlišení se nevyrovná scintilačním a už vůbec ne polovodičovým detektorům (Zölzer, 2007).

Ve srovnání s Geiger-Müllerovými počítači mají proporcionální počítače kratší zotavovací dobu, ale výška výstupních impulsů je zde podstatně menší.



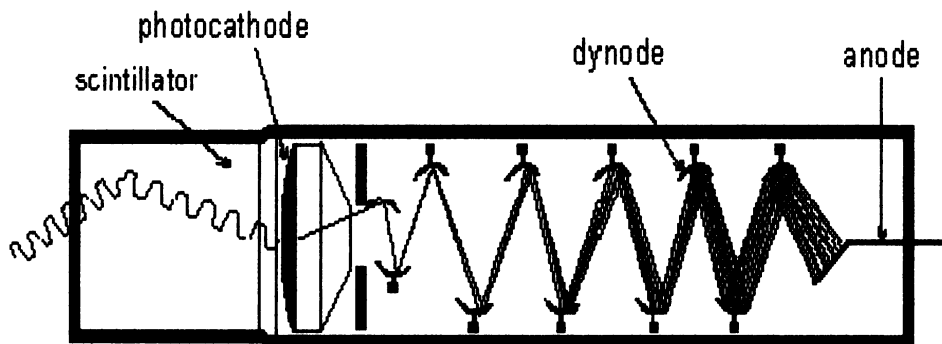
Obr.č.10: Schéma proporcionálního detektoru

## Geiger-Müllerův detektor

Geiger-Müllerův (G-M) detektor je ionizační komora, hermeticky uzavřená, naplněná zředěným plynem o tlaku nižším než atmosférický. Po vniknutí kvanta ionizujícího záření nastane v plynu ionizace, načež se elektrony začnou pohybovat k anodě a kladné ionty ke katodě. Jelikož plyn je zředěný a napětí na elektrodách dostatečně vysoké, je střední volná dráha každého elektronu natolik dlouhá, že v elektrickém poli získá takovou kinetickou energii, že při nárazu na atom plynu je schopen vyrazit další elektrony (a ionty). Tyto sekundární elektrony pak vyrazí další sekundární elektrony atd. (lavinovitý proces). Každé kvantum nebo každá částice vytvoří takovou lavinu, rozlišení různých druhů záření není možné. Pokud je v detektoru rozvinutý výboj, nedochází k detekci dalších částic. K jejich detekci může dojít až po jisté době, nazývané mrtvá doba detektoru. V ionizované plynové náplni však dochází k rekombinaci iontů a deexcitaci vzbuzených atomů, při čemž dochází k emisi fotonů ultrafialového záření. Fotony UV záření jsou schopny ionizovat a vyrazit fotoefektem z katody další elektrony, což má tendenci prodlužovat výboj. Proto se do plynové náplně přidává zhasěcí látka (bývají to páry metylalkoholu, bromu a pod.), jejíž molekuly absorbují ultrafialové fotony a přispívají tak k rychlému přerušování výboje (Zölzer, 2007). Geiger-Müllerův detektor se využívá k detekci  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -záření a neutronů.

## 2) Scintilační detektory

Scintilační detektory ionizujícího záření jsou založeny na vlastnosti některých látek reagovat světelnými záblesky (scintilacemi) na pohlcení kvant ionizujícího záření; tyto světelné záblesky se pak elektronicky registrují pomocí fotonásobičů. Látky vykazující tuto vlastnost se nazývají scintilátory (Zölzer, 2007). Nejstarším používaným scintilátorem je *sulfid zinečnatý* aktivovaný stříbrem ZnS(Ag), ze kterého byla stínítka skiaskopických rentgenových přístrojů, používá se k detekci  $\alpha$ -záření. K detekci  $\beta$ -záření se nejčastěji používají organické scintilátory. Jako organické scintilátory slouží monokrystaly anthracenu nebo plastické a kapalně scintilátory (Němcová, 1998). Pro účely detekce záření  $\gamma$  se dříve nejčastěji používal *jodid sodný aktivovaný thaliem* - NaJ(Tl), ve formě monokrystalu, dnes už je nahrazen novým typem scintilátoru – viz níže v kapitole Spektrometrie záření  $\gamma$ . Kromě běžných válcových tvarů scintilačních detektorů se také používají krystaly s dutinou – studnovité typy.



Obr.č. 11: Schéma scintilačního detektoru (Zölzer, 2007)

## 3) Polovodičové detektory

Mechanismem přímého elektrického využití ionizačních účinků záření se polovodičový detektor svým principem poněkud podobá ionizační komoře, přičemž ovšem citlivým médiem není plyn, ale vhodný polovodičový materiál. Z elektronického hlediska je polovodičový detektor v podstatě **dioda** zapojená v elektrickém obvodu s vysokým napětím (cca 1000-2000 V) přes velký ohmický odpor v závěrném (nevodivém) směru, takže v klidovém stavu obvodem neprotéká elektrický proud. Vnikne-li do aktivní vrstvy detektoru (je to "ochuzená" vrstva či objemová oblast bez volných nosičů náboje) kvantum ionizujícího záření, ionizační energie způsobí v polovodiči přeskok úměrného množství elektronů do vodivého pásma a vznik **elektron-děrových párů** (Zölzer, 2007).

Při dopadu ionizujícího záření na krystal polovodiče dochází k excitaci elektronu z valenčního pásma do pásma vodivého a k vytvoření kladné díry v pásmu valenčním

U polovodiče umístěného v elektrickém poli takto dochází ke zvýšení jeho vodivosti a celý děj lze zaznamenat jako elektrický impuls

Polovodičové detektory jsou vhodné pro detekci všech druhů nabitých částic i fotonů

Pro spektrometrii záření  $\gamma$  se nejčastěji uplatňují detektory z germaniového monokrystalu aktivovaného lithiem

Vyvolané elektrické impulsy jsou zde úměrné energii záření, rozlišovací doba je velmi krátká a rozlišovací energetická schopnost podstatně větší než u scintilačních krystalů (Němcová, 1998)

### **Spektrometrie záření $\gamma$**

Světelná energie fotonů vyzářených scintilátorem je úměrná absorbované energii dopadajícího záření

Uvedená skutečnost je základem analýzy směsi  $\gamma$ -zářičů, neboť každému přechodu  $\gamma$  přísluší určitá, pro daný nuklid charakteristická energie

Poloha  $\gamma$  maxim ve spektru charakterizuje daný zářič, jejich plocha je úměrná aktivitě, tedy množství zářiče

$\gamma$ -spektrometr je nutné energeticky kalibrovat pomocí spektrometrických standardů ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ,  $^{241}\text{Am}$ )

Za účelem měření  $\gamma$  spekter lze rovněž použít polovodičové detektory, jejichž rozlišovací schopnost je až o dva řády vyšší a nezávislá na energii (Němcová, 1998)

### **Analytické metody založené na přirozené radioaktivitě látek**

Metody vhodné pro stanovení nepatrných až nevážitelných množství látek. Ve srovnání s tradičními chemickými analytickými metodami vynikají tyto metody vysokou citlivostí a často také rychlostí a jednoduchostí (Zýka et al., 1988).

#### **Metody založené na měření záření $\alpha$**

Scintilačním měřením záření  $\alpha$  nebo měřením v ionizační komoře je možné stanovit obsah uranu v rudách a minerálech, je-li uran v rovnováze s ostatními členy přeměnové řady.

Obdobně se stanovuje obsah thoria v thoriových rudách. Ke stanovení U a Th lze rovněž využít měření spektra a záření a fotografické metody (Zýka et al., 1988).

#### **Metody založené na měření záření $\beta$**

Příkladem je stanovení draslíku, jehož izotop  $^{40}\text{K}$  je  $\beta$  zářičem s poločasem rozpadu  $1,3 \cdot 10^9$  roku (přirozený obsah ve směsi činí 0,0118 %). Na základě detekce  $\beta$  záření lze rovněž stanovit rubidium ( $^{87}\text{Rb}$ ).

#### **Metody založené na měření záření $\gamma$**

Jako příklad lze uvést standardní metody stanovení radia v silně aktivních preparátech. Měření záření  $\gamma$  lze rovněž využít pro stanovení obsahu thoria a uranu (velké vzorky).

Největší možnosti zde poskytují metody scintilační spektrometrie  $\gamma$  (U, Ra, Th, K).

$\gamma$ -spektrometr je společně s dostatečně silným zdrojem neutronů potřebný pro analýzu vzorků metodou neutronové aktivační analýzy (NAA) (Zýka et al., 1988)



-**Aktivační analýzy** jsou nazývány metody založené na jaderné aktivaci prvků přítomných ve vzorku **bombardováním neutrony**, případně **protony** či **fotony  $\gamma$ -záření**

-Po aktivaci je následně detegováno a identifikováno záření emitované ze vzorku

-Jestliže je vzorek ostřelován neutrony, jedná se o metodu **neutronové aktivační analýzy**

-Neutron může interagovat s jádrem atomu **pružným rozptylem**, **nepružným rozptylem** nebo **záchytovou reakcí**

-V případě pružného rozptylu dochází při kolizi neutronu s jádrem atomu vzorku pouze k předání části kinetické energie neutronu atomovému jádru vzorku

-V případě nepružného rozptylu dochází navíc k excitaci jádra atomu do vyššího energetického stavu

-V případě záchytové reakce je kolizní neutron jádrem absorbován za vzniku nového nuklidu s vyšší atomovou hmotností, současně dochází k excitaci vzniklého nuklidu

-Aktivovaný nuklid se může zbavit přebytečné energie **emisí kvanta  $\gamma$ -záření** nebo jadernou reakcí vedoucí k emisi jaderných částic ( $\alpha$ -částice, protony, neutrony)

-Princip kvantitativní analýzy metodou NAA je založen na přímé úměrnosti mezi naměřenou aktivitou a hmotností stanovovaného prvku ve vzorku

-Velikost naměřené aktivity (citlivost metody) je úměrná hustotě neutronového toku a účinnému aktivačnímu průřezu pro danou reakci

-Pro tepelné neutrony (energie od 0,001 eV do 0,55 eV, nejpravděpodobnější energie 0,025 eV) jsou typické mnohem větší účinné aktivační průřezy než pro neutrony vyšších energií

-Mohutné toky tepelných neutronů poskytuje jaderný reaktor (nejvýhodnější zdroj neutronů)

-Princip metody NAA vyplývá z následující rovnice, která vyjadřuje vztah mezi měřenou aktivitou A (Bq) a hmotností m (g) stanovovaného prvku ve vzorku (Němcová, 1998):

$$A = m \cdot N_A \cdot j \cdot s \cdot Q \cdot S \cdot D \cdot C \cdot P_g \cdot e / M$$

A ... měřená aktivita (Bq)

m ... hmotnost stanovovaného prvku ve vzorku (g)

$N_A$  ... Avogadrova konstanta ( $\text{mol}^{-1}$ )

j ... hustota neutronového toku ( $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

s ... účinný aktivační průřez pro danou reakci ( $\text{m}^2$ )

Q ... relativní zastoupení aktivovaného izotopu v přirozené směsi

S ... saturační faktor

D ... rozpadový faktor (korekce na rozpad nuklidu za dobu vymírání)

C ... korekční faktor (korekce na rozpad nuklidu za dobu měření)

$P_g$  ... pravděpodobnost emise fotonu o energii  $E_g$

$e$  ... absolutní účinnost detekce pro měřenou energii záření

$M$  ... atomová hmotnost stanovovaného prvku ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

### NAA měření se skládá z následujících fází

1. Aktivace vzorku proudem neutronů
2. Transport vzorku do měřicí laboratoře a jeho ochlazení
3. Vymírání aktivovaného vzorku
4. Měření  $\gamma$ -spektra vzorku
5. Kvantitativní vyhodnocení získaného spektra

### Měření spekter $g$ -záření

Většina radionuklidů vzniklých aktivací neutrony emituje  $\gamma$ -záření, které má čárový charakter energetického spektra a hodí se pro spektrometrické účely. Původně se k detekci  $\gamma$ -záření používaly scintilační detektory z krystalů jodidu sodného aktivovaného thaliem. V současnosti se používají polovodičové detektory vyráběné z monokrystalů germania. Polovodičové detektory vykazují ve srovnání se scintilačními mnohem lepší dosažené energetické rozlišení.  $\gamma$ -spektrometr pracuje na principu energetické disperze (Němcová, 1998).

### Nové vylepšené metody měření izotopů Ra ve vodách

Tyto metody jsou vyvíjeny za účelem zjednodušení práce při přípravě vzorku – pokud možno práci co nejvíce zautomatizovat a najít způsob nedestruktivní způsob měření. Snahou je také umožnit práci s co nejmenším množstvím vodního vzorku (Dimova, 2007).

Dimova et al. prezentují metodu založenou na automatickém, nedestruktivním měření  $\alpha$ -emitujících Ra-izotopů ( $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  a  $^{226}\text{Ra}$ ) ve vodách založenou na emanaci jejich dceřiných produktů ( $^{219}\text{Rn}$ ,  $^{220}\text{Rn}$  a  $^{222}\text{Rn}$ ). Metoda kombinuje vysokou adsorpci radia pomocí  $\text{MnO}_2$  pryskyřice za širokého rozpětí pH a jednoduchou registraci aktivity použitím komerčního analyzáru vzdušného radonu (RAD7, DUBRIDGE Company, Inc). Princip spočívá v tom, že Ra je poprvé adsorbováno na  $\text{MnO}_2$  pryskyřici přidáváním vodního vzorku skrz pryskyřičný „balíček“ ve vzduchotěsné skleněné kazetě. Tato kazeta je potom propojena a radonovým analyzárem a jednoduchým trubicovým systémem k cirkulaci vzduchu přes pryskyřici a sušicí systém. Z výzkumu vyplynulo, že výkonnosti této metody jsou srovnatelné s klasickou  $\alpha$ -spektrometrií, ale s mnohem menší přípravou vzorku. Je možno použít pouze 1l vzorku a méně než 4 hodiny času.

#### $\text{MnO}_2$ pryskyřice

Jedná se o komerčně dosažitelný materiál produkováný společností Eichrom Technologies, Inc. Pryskyřice obsahuje vnitřní granulovaný materiál potažený  $\text{MnO}_2$ . Mechanismus adsorpce je založen na přitahování pozitivně nabitých  $\text{Ra}^{2+}$  k částečně negativně nabitému povrchu  $\text{MnO}_2$ . Tento princip je velmi dobře známý a může být aplikován oceánografy v podobě Mn vláken vyrobených impregnací akrylových vláken  $\text{MnO}_2$  (Dulaiova and Burnett, 2004).

#### RAD7 radonový analyzátor

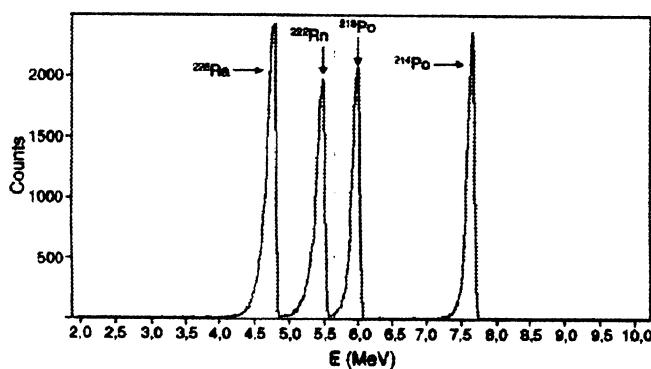
Slouží k měření Ra-izotopů pomocí jeho dceřiných izotopů Rn. Jeho výhodou jsou tyto vlastnosti: a) velmi nízké pozadí  $<0,004\text{cpm}$  v kanálu A,  $^{218}\text{Po}$ ; b) relativně vysoká citlivost při sčítání  $^{218}\text{Po}$  a c) energie rozlišení pro jednotlivé dceřinné produkty Rn (Burnett et al., 2001; Kim et al., 2001). RAD7 využívá elektrostatické přitahování k čištění pozitivně nabitých Po-dceřinných izotopů radonu na ion-  
naočkovaný silikonový detektor. Jednotka RAD7 obsahuje také vnitřní vzduchovou pumpu. Tento systém je využívám při měření  $^{222}\text{Rn}$ -emanace z  $^{226}\text{Ra}$ . Využívá se nepřetržitého provozu při měření  $^{220}\text{Rn}$  a z toho důvodu je také nutná nepřetržitá regenerace a zásobování z  $^{224}\text{Ra}$  na pryskyřici/zdroj,

protože  $^{220}\text{Rn}$  má velmi krátký  $T_{1/2} = 55,6\text{s}$ . Stejná situace je i v případě  $^{219}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3,96\text{s}$ ), což je rozpadový produkt  $^{223}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 11,4\text{ dnů}$ ).

V případě měření  $^{224}\text{Ra}$  a  $^{223}\text{Ra}$  je používán protokol s 15 minutovým cyklem s vnitřní RAD7-pumpou v nepřetržitém provozu.

Fajardo et al. (2007) vyvinuli automatickou metodu prekoncentrace a separace Ra ve vodních vzorcích. Tato metoda je založena na multi-nástřikových (MSFIA) a multi-pumpovací (MPFS) analytických tokových technikách. Ra adsorbované na  $\text{MnO}_2$ , uložené na bavlněné vlákno je smícháno s hydroxylaminem a následně společně vysráženo s  $\text{BaSO}_4$ . Aktivita  $^{226}\text{Ra}$  je určena použitím nízkopozadového proporcionalního počítače. Tato metoda je vhodná pro odlišné typy vod (z vodovodu, minerální a mořskou). Koncentrace analytu ve vodních vzorcích je velmi nízká a naopak objemy vzorků byly - hlavně v dřívějších metodách) velké, a proto je nutné provádět v několika krocích postupnou separaci a prekoncentraci – je to nutné i z důvodu eliminace možných vlivů vyskytujících se v matrix analyzovaného vzorku. Nejvíce tradiční metody separace Ra zahrnují srážení a společné vysrážení se sírany, karbonáty nebo nerozpustnými fosfáty (Baeza et al., 1998; Bayés et al., 1996).

Po separaci  $^{226}\text{Ra}$  proběhla jeho desintegrace podle vzorce  $4n + 2$  až do okamžiku dosažení stabilního izotopu  $^{206}\text{Pb}$ . Výsledkem bylo zjištěné  $\alpha$ -spektrum  $^{226}\text{Ra}$  a jeho dceřiných produktů, jak ukazuje následující obr.



Obr.č.12:  $\alpha$ -emisní spektrum pro vzorek minerální vody. Čas měření byl 19 dnů (Fajardo et al., 2007).

Další  $\alpha$ -spektrometrickou metodou k rychlému určení Ra-izotopů ( $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  a  $^{226}\text{Ra}$ ) v přírodním prostředí je využití technologie **iontově selektivní membrány** (Goken et al., 1999). Tato metoda kombinuje snadné uchopení chromatografického sloupce s vysokou citlivostí a rychlou kinetiku extrakce rozpouštěcí-extrakční chromatografie. Kromě již zmíněných Ra-izotopů (hlavně  $^{226}\text{Ra}$  – produktu  $^{238}\text{U}$  rozpadové řady) může být ještě navíc zjištěno i  $^{228}\text{Ra}$  (produkt  $^{232}\text{Th}$  rozpadové řady) – potom ale tato metoda vyžaduje další časově náročné metody jako srážení, centrifugace, filtrace a znovurozpouštění k dosažení potřebné čistoty pro  $\beta$ -spektrometrii. K tomuto účelu slouží **kapalné scintilační detektory** s vylepšenými pozadovými charakteristikami, jak popisuje Schönhofer and Wallner (2001). Tato metoda umožňuje determinaci  $^{228}\text{Ra}$  dokonce v mBq množstvích.

V kontrastu tomu – vysoké rozlišení  $\alpha$ -spetrometrie poskytuje určení všech  $\alpha$ -emitujících Ra-izotopů, zahrnujících krátce žijící izotop  $^{223}\text{Ra}$  (Ac-dceřinný produkt) a  $^{224}\text{Ra}$  (Th-dceřinný produkt) na jednoduchém  $\alpha$ -zdroji. Na tomto  $\alpha$ -zdroji je možné i určení  $^{228}\text{Ra}$ , ale je nutné několika měsíční čekání na vznik  $\alpha$ -emitujícího dceřiného produktu  $^{228}\text{Th}$ .

Následující jednoduché schéma znázorňuje průběh od zachycení Ra na speciální Ra-separační disk (Radium Rad Disk = RAD) až po  $\alpha$ -sčítání (Purkl et al., 2003):

## SELEKTIVNÍ EXTRAKCE

- Ra zachycené na RRD
- Th propuštěné membránou



## SLOUPCOVÁ CHROMATOGRAFIE

-čištění roztoku použitím nízkotlakých sloupců



## PŘÍPRAVA $\alpha$ -ZDROJE

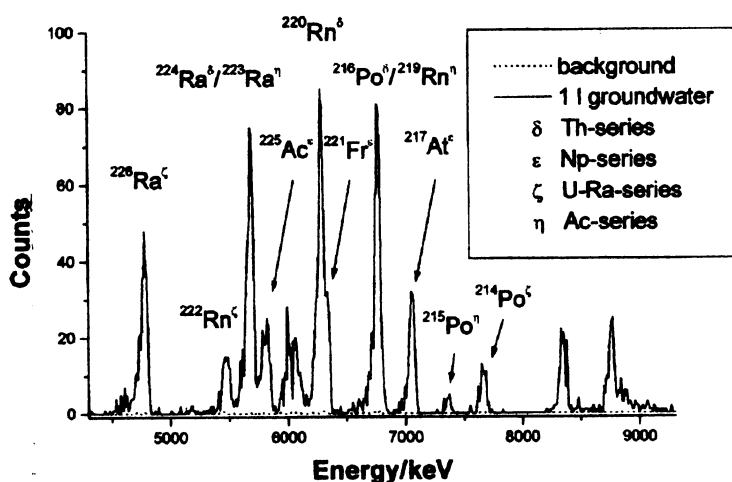
-elektrorozklad v roztoku etanolu



## $\alpha$ -SČÍTÁNÍ

Bylo zjištěno, že aktivity  $^{226}\text{Ra}$  se pohybovaly v rozsahu 0,002 – 20 Bq/l. Aktivita  $^{223}\text{Ra}$  je obecně mnohem nižší v porovnání s  $^{226}\text{Ra}$  a poměr aktivit  $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  nepohybuje v rozsahu kolem 0,07 – kolem 0,17. V kontrastu tomu měřená aktivita  $^{224}\text{Ra}$  ve vzorcích podzemních vod (viz následující obr.) může převyšovat aktivitu  $^{226}\text{Ra}$  až na hodnotu kolem 2,3 (Purkl et al., 2003).

Pro analýzy mořských vod se používá specifická technologie iontově-selektivní membrány – poskytuje rychlé a efektivní obohacení radiem z vysoce salinní matrice obsahující aktivity  $^{226}\text{Ra}$  v řádu kolem 2 mBq/l.



Obr.č.13: Typický vzorek podzemních vod měřený 12 hodin po jeho odběru. Poskytuje informace o všech  $\alpha$ -emitujících Ra-izotopech v přítomnosti  $^{226}\text{Ra}$  jako výnosového stopaře. Tento obr. popisuje přítomnost podstatných množství krátce žijících radioizotopů v čerstvě připravených vzorcích podzemní vody. Naměřená aktivita  $^{224}\text{Ra}$  převyšují aktivitu  $^{226}\text{Ra}$ . Aktivita  $^{223}\text{Ra}$  může být přesně určena díky odpovídajícímu  $^{215}\text{Po}$  „piku“. Přítomnost  $^{225}\text{Ra}$  je vyjádřena aktivitou  $^{217}\text{Ac}$ .

Cílení vývoje nových metod vede ke zjednodušení, nové metodologie jsou založeny na vlastní chromatografické extrakci, extrakci kapalina-kapalina, nebo technikách kationové výměny. Nicméně občas a vlivem nízké selektivity chemických sloučenin nebo použité pryskyřice vyžadují tyto metodologie vlastní kombinace některých procedur nebo další úpravy sloučenin (použitím např. komplexotvorných organických roztoků – EDTA, kyselina citrónová, atd.) a také pečlivou kontrolu pH.

#### **XIV. ZÁVĚR A DISKUZE**

V U- a Th-rozpadové řadě jsou čtyři přirozeně se vyskytující Ra-izotopy:  $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  a  $^{226}\text{Ra}$  s velmi rozdílnými poločasy rozpadů, které se velmi dobře shodují s časovým měřítkem mnoha pobřežních a oceánských procesů (Swarzenski et al., 2001). Historickým objevem Ra v roce 1898 Marií Curie započal obrovský rozvoj ve využívání tohoto prvku jako stopaře podmínek ve vývoji oceánu – migrace vody a transport látek v ní. Deset let po jeho objevu (1908) pozoroval Joly zvýšené  $^{226}\text{Ra}$  aktivity v hlubokomořských sedimentech, které přisoudil tomu, že jsou výsledkem čištění vodního sloupce a akumulací Ra v sedimentech. Tato hypotéza byla později podnícena prvními měřeními  $^{230}\text{Th}$  v mořské vodě, které ukazovaly, že  $^{226}\text{Ra}$  v sedimentech bylo vlivem produkce mateřského  $^{230}\text{Th}$  (Broecker and Peng, 1982), a tyto nové výsledky potvrdily, že Ra bylo spíše aktivně migrující přes rozhraní sediment-voda do vody nad ním. Tento zdroj Ra z mořského dna stimuloval mnohé aktivity k využití Ra jako stopaře hlubokooceánské cirkulace. Nepochybně užitečnost Ra v tomto směru nikdy nedosahuje úplných výsledků, opakovaně se totiž prokázalo, že na vertikální distribuci tohoto izotopu má silný a nepředvídaný vliv **biologický koloběh**. Potvrdilo se, že v difúzi napříč rozhraním sediment-voda v oceánu má Ra říční zdroj, ačkoli ve většině mořských protředích je říční zdroj bezvýznamný v celkové bilanci Ra (Cochran, 1982). Protože  $t_{1/2}^{228}\text{Ra}$  je 5,7 let, byl tento izotop efektivněji využíván ke zjištění oceánské horizontální difuzivity a měření pohybu pobřežní vody v časovém měřítku menším než 30 let. Užitím obou  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} = 3,7$  dnů) může být zkoumána časová škála menší než 10 dnů (Porcelli, 2003).

Většina studií o Ra v říčních vodách byla zaměřena na původ a chemické chování  $^{226}\text{Ra}$  v řekách. Benes (1983) předpokládal, že Ra ve vodách může existovat **ve formě  $\text{Ra}^{2+}$** , nebo jako komplexy  **$\text{Ra}(\text{SO})_4$** . Obecně lze říci, že **distribuci a obsah radia ve vodách je ovlivněna vnějšími podmínkami**, jako jsou **teplota a salinita**. Danali et al. (1986) uvádí, že vysoké teploty přispívají k nárůstu  $^{224}\text{Ra}$  a  $^{226}\text{Ra}$  koncentrací a také k poklesu  $^{222}\text{Rn}$ -koncentrace. Koncentrace  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{222}\text{Rn}$  v analyzovaných vodách zhruba následovaly log-normální distribuci, jaká se obvykle vyskytuje pro všechny přírodní prvky (Dueñas et al., 1997). Dalším **důležitým a pravděpodobně dominantním procesem kontrolujícím Ra-mobilitu v řekách je Ra-adsorbce na částice** (Sturchio et al., 1989). Ra-adsorbce na částice může být limitována konkurencí s jinými ionty během kationové výměny s Fe-hydroxidy, jíly a organickými substráty (Benes, 1983; Webster et al., 1995). Adsorpční procesy mohou podávat informace o zřejmé heterogenitě Ra-distribuce v říčních sedimentech – takovou, jako uvádí Burnett et al. (1990) pro Suwannee River, kde kolem 70% Ra se v říčním sedimentu nacházelo ve frakci  $<63\mu\text{m}$ . Jak **Ra-adsorbce významně klesá s nárůstem salinity** (Kraemer and Reid, 1984), **část adsorbovaného Ra je uvolňována** v estuáriích a tvoří důležitý zdroj Ra pro oceány. Důležitost slučování Ra s koloidy ještě není jasná. **Chemická podobnost mezi vlastnostmi Ra a Ba** může ukazovat některé předpoklady týkající se Ra-afinity ke koloidům. Na základě ultrafiltračních experimentů (Viers et al., 1997; Porcelli, 2001) byla předpokládána **významná fixace Ra organickými koloidy, ale s nižší afinitou než u uranu a thoria**. Bohužel takové výsledky zůstávají velmi spekulativní (Viers et al., 1997).

Z hlediska lidského zdraví jsou stanoveny limity pro celkovou  $\alpha$ - a  $\beta$ -aktivitu vod, pod kterými je možno tuto vodu bez zdravotních rizik používat k pitným účelům a nejsou nutné další úpravy. Podle WHO (1993) a C.S.N. (1994) jsou tyto limity stanoveny takto: **0,1 Bq/l pro celkovou  $\alpha$ -aktivitu a 1 Bq/l pro celkovou  $\beta$ -aktivitu**. Pokud celková  $\alpha$ -objemová aktivita vody překročí tuto hodnotu, musí být provedena analýza vody ke zjištění  $\alpha$ -emitujících nuklidů. Tyto nuklidy patří totiž mezi nejvíce nebezpečné radionuklidy v případě požití. Kromě uranu mezi ně patří Ra-izotopy, a to vlivem podobnosti svého chování v tělech živočichů jako vápník. Nejdůležitější z nich je  $^{226}\text{Ra}$  díky svému dlouhému poločasu rozpadu. Z těchto důvodů je proto nutné určení obsahu U-izotopů a  $^{226}\text{Ra}$ , které se provádí **použitím radiometrických metod** a následně se analyzují. Mezi nejdůležitější metody k rozlišení jednotlivých radioizotopů pomocí detekce  $\alpha$ -,  $\beta$ -, nebo  $\gamma$ -záření patří tyto:

- 1) Ionizační detektory (ionizační komory, proporcionální počítače, Geiger-Müllerův detektor)
- 2) Scintilační počítače
- 3) Polovodičový detektor

V principu je determinace Ra ve vodních roztocích složena z procedury o dvou stádiích: **prekoncentrace a měření** (Karamanis et al., 2006). Koncentrace analyzovaného Ra je ve vodách obvykle velmi nízká, kromě toho při použití velkého množství vzorku je nutno provést jednu nebo několik fází předcházejících vlastnímu stanovení Ra-izotopů, potřebných k eliminaci možných vlivů vyskytujících se právě v matrix analyzovaného vzorku – tyto procedury představují separační nebo prekoncentrační kroky sloužící k přemístění prvků (jedná se především o alkalické ionty), které by mohly interferovat se sčítáním Ra-izotopů a také odvádět velké množství neaktivních látek. Nejtradičnější metody separace radia zahrnují srážecí kroky se sírany, karbonáty, nebo nerozpustnými fosfáty (Baeza et al., 1998; Bayés et al., 1996) – v tomto kontextu se typicky používá společné vysrážení s Ba- a/nebo Pb(SO)<sub>4</sub> (Karamanis, 2006). Kombinace těchto metod se využívají k následné separaci a prekoncentraci Ra.

Z důvodů, že dřívější metody v sobě zahrnovaly velkou spotřebu zdrojového materiálu a byly náročné jak přípravou materiálu (vodních vzorků), tak i časově, je proto nutné hledat takové technologie, které separaci jednotlivých radioizotopů z nich zjednoduší a urychlí. To je důležité především v případě některých Ra-izotopů s poločasem rozpadu kratším než několik dnů. Směřování ke zjednodušení vlastního procesu je založeno na vlastní chromatografické extrakci (Burnett et al., 1995), kapalina-kapalina extrakci (Türler et al., 1998; Wai, 1992), nebo na technikách založených na kationové výměně (Korskisch, 1989). Nicméně občas vlivem nízké selektivity chemických sloučenin, nebo použitých pryskyřic, vyžadují tyto metodologie vlastní kombinaci některých výměnových procedur (Yamamoto et al., 1991), nebo následné odstranění nežádoucích prvků (jak je uvedeno výše) obsažených v matrix použitím komplexotvorných organických roztoků (jako například EDTA, nebo kyseliny citronovou) a pečlivou kontrolu pH.

#### **XIV. ZDROJE POUŽITÉ LITERATURY**

- Adraanse A.: Environmental policy performance indicators (1993). A study on the development of indicators for environmental policy in the Netherlands. VROM, Hague
- Allard T., Ildefonse Ph., Beaucaire C, Calas G (1999): Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. *ChemGeol* 158:81 – 103
- Anderson RF, Bacon MP, Brewer PG (1982): Elevated concentration of actinides in Mono Lake. *Science* 216:514 – 516
- Anderson PS, Porcelli D, Wasserburg GJ, Ingri J (1998): Particle transport of <sup>234</sup>U – <sup>238</sup>U in the Kalix River and in the Baltic Sea. *Geochim Cosmochim Acta* 62: 385 – 392
- Ames LL, McGarrah JE, Walker BA (1983a): Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. I Uranium. *Clays Clay Miner* 31: 321 – 334
- Ames LL, McGarrah JE, Walker BA (1983c): Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite and phlogopite. *Clays Clay Miner* 31:343 – 351
- Ames LL, McGarrah JE, Walker BA (1983d): Uranium and radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide. *ChemGeol* 40:135 – 148
- Asikainen M, Kahlos H (1979): *Geochim Cosmochim Acta* 43:1681
- Baeza A, del Río LM, Jiménez A, Miro C and Paniagua JM (1995): Factors determining the radioactivity levels of waters in the province of Cáceres (Spain). *Applied Radiation and Isotopes*, 46, 1054 – 1059

- Baeza A, del Río LM, Jiménez A (1998): *Radiochim Acta* 83:53
- Bayés JC, Gómez E, Garcías F, Casas M, Cerdá V (1996): *Appl. Radiat. Isot.*42:849
- Benes T (1983): Physico-chemical forms and migration in continental waters of uranium from uranium mining and milling. In: *Environmental Migration of Long-Lived Radionuclides*. IAEA VIENNA , p3 – 23
- Benes P (1984): Migration of Ra in the terrestrial hydrosphere. The environmental behavior of radium. Technical reports series NO. 310 (pp.119 – 173), Vienna. International Atomic Energy Agency
- Blanchard RK, Hahne RM, Kahn B, McCurdy D, Mellor RA, Moore MS, Sedlet J (1985): *Health Phys.* 48:587
- Boatner TS, Beall GW, Abraham MM, Finch CB, Hiuray PG and Rappaz M (1980): Monazite and other orthophosphates as alternative actinide waste forms. In: C.J.M. Northrup Jr. (Ed.), *Scientific basis for nuclear wastes management, Vol.2*. New York: Plenum
- Bonotto DM (1998): Implication of groundwater weathered profile interactions to the mobilization of radionuclides. *J South Am Earth Sci* 11: 389 - 405
- Borovec Z (1981): The adsorption of uranyl species by fine clay. *ChemGeol* 32:45 – 58
- Bourdon B, Turner S, Henderson GM, Lundstrom CC (2003): Introduction to U-series geochemistry. *Rev Mineral Geochem* 52:1 – 21
- Braun J-J, Pagel M, Herbillon A, Robin C (1993): Mobilization and Redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: a mass balance study. *Geochim Cosmochim Acta* 59: 4113 - 4123
- Broecker WS, Peng T-H (1982): *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, New York
- Burnett WC, Cowart JB, Deetae S (1990): Radium in the Suwannee River and Estuary. *Biogeochemistry* 10:237 – 255
- Burnett WC, Cable PH, Moser R (1995): *Radioac. Radiochem.* 6: 36
- Burnett WC, Dulaiova H (2004): An efficient method for gamma spectrometric determination of Ra-226,228 via manganese fibers. *Limnol.Oceanogr.: Methods* 2, 256 - 261
- Burnett WC, Kim G, Lane-Smith D (2001): A continuous radon monitor for assessment of radon in coastal ocean waters. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 249 (1), 167 – 172
- Cochran JK (1982): The oceanic chemistry of the U- and Th-series nuclides. *In: Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems*. Ivanovich M, Harmon RS (eds), Clarendon Press, Oxford, p 334 – 395
- Cothem CR and Rebers PA (1990): *Radon, Radium and Uranium in Drinking Water*. Lewis Publishers, p. 83.
- Cromières L, Moulin V, Fourest B, Guillaumont R, Giffaut E (1998): Sorption of thorium onto hematite colloids. *Radiochim Acta* 82: 249 – 255
- C.S.N. (1994): *Control Radiológico del Agua de Bebida. Guia de Seguridad NO.7.7*. Consejo de Seguridad Nuclear, Madrid
- Danali S, Margomenon G and Veldeki k (1986): The radioactivity of spas on the Greek island Ikaria and influencing factors. *Health Physics* 50(4), 509 – 513
- Dequincey O, Chabaux F, Clauer N, Sigmarsson O, Liewig N, Leprun J-C (2002): Chemical mobilizations in laterites: Evidence from trace elements and  $^{238}\text{U}$  –  $^{234}\text{U}$  –  $^{230}\text{Th}$  disequilibria. *Geochim Cosmochim Acta* 66: 1197 – 1210
- Dickson BL (1985): Radium isotope in saline seepages, Southwestern Yilgarn, Western Australia. *Geochim Cosmochim Acta* 49: 361 – 368

Dimova N, Burnett WC, Horwitz EP, Lane-Smith D (2007): Automated measurement of  $^{224}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in water. *Applied Radiation and Isotopes* 65: 428 – 434

Dueñas C, Fernández MC, Enríquez C, Carretero J and Liger E (1997): Natural radioactivity levels in andalusian spas. *Wat. Res. Vol. 32, No. 8*, pp 2271 – 2278

Duff MC, Amrhein C (1996): Uranium (VI) adsorption on goethite and soil in carbonates solutions. *Soil Sci Soc Am J* 60: 1393 – 1400

Dulaiova H, Burnett WC (2004): An efficient method for gamma spectrometric determination of radium-226,228 via manganese fibers. *Limnol. Oceanogr.: Methods* 2, 256 – 261

Eikenberg J, Tricca A, Vezzu G, Stille P, Bajo S, Ruethi M (2001): *J. Environ. Radioact.* 54:133

Eisenbud M (1973): *Environmental Radioactivity*, second ed., Academic Press, New York

Elderfield H, Upstill-Goddard R, & Sholkovitz ER (1990): The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 971 - 991

Environmental Protection Agency (EPA) (1991a): Final draft for the drinking water criteria document on radium. US Environmental Protection Agency, Washington, DC. TR – 1241 – 85

Environmental Protection Agency (EPA) (1991b): Final draft for the drinking water criteria document on radium. US Environmental Protection Agency, Washington, DC. TR – 1242 – 86

European Council Directive 98/83/EC (1998) on the quality of household water, off. *J. Eur. Communities* L330:32

Fajardo Y, Gómez E, Garcias F, Cerda V, Casas M (2007): Development of an MSFIA-MPFS pre-treatment method for radium determination in water samples. *Talanta* 71: 1172 – 1179

Filonov VA, Bakštaeva AI (1964): *Dokl. Akad. Nauk Belorussk. SSR* 8: 158

Frame P (2007): CDV – 700 Check Sources, Oak Ridge Associated

Fredrikson JK, Zachara JM, Kennedy DW, Duff MC, Gorby YA, Li SMW, Krupka KM (2000): Reduction of U(VI) in goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium. *Geochim Cosmochim Acta* 64: 3085 – 3098

Gascoyne M (1989): High levels of uranium and radium in groundwaters at Canada's underground research laboratory, Lac du Bonnet, Manitoba, Canada. *Applied Geochemistry* 4, 557 – 591

Gascoyne M (1992): *Geochemistry of the actinides and their daughters. In: Uranium-series disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences.* Ivanovich M, Harmon RS (eds), Oxford Science Publications, Oxford, p 34 – 61

Gauthie PJ, Condomines M (1999): *Earth Planet. Sci. Lett.* 172: 111

Geckeis H, Klenze R, Kim JI (1999): Solid-water interface reactions of actinides and homologues: sorption onto mineral surfaces. *Radiochim Acta* 87: 13 – 21

Goken GL, Bruening RL, Krakowiak KE, Izatt RM (1999): *In: Bond, A.H., Dietz ML, Rogers RD (Eds.), In: Metal-Ion Separation and Preconcentration: Progress and Opportunities.* ACS Symposium Series 716, Washington, DC, pp. 251 – 259

Greeman DJ, Rose AW, Jester WA (1990): Form and behavior of radium, uranium, and thorium in Central Pennsylvania soils derived from dolomite. *Geophys Res Lett* 17: 833 - 836

Greemann DJ, Rose AW, Washington JW, Dobos RR, Ciolkosz EJ (1999): *Geochemistry of radium in soils of the Eastern United States.* *Appl. Geochem* 14: 365 – 385



- Hakam OK, Choukri A, Moutia Z, Chouak A, Cherkaoui R, Reyss J-L, Lferde M (2001): Uranium and radium in groundwater and surface water samples in Morocco. *Radiation Physics and Chemistry* 61: 653 – 654
- Herczeg A, Simpson J, Anderson R, Trier R, Mathieu G, Deck B (1988): Uranium and radium mobility in groundwaters and brines within the Delaware basin, Southeastern New Mexico, USA *Chem Geol* 72: 181 – 196
- Hess CT, (1985): The occurrence of radioactivity in public water supplies in the United States. *Health Physics* 48(5): 553 – 586
- Holtzman RS (1964): In: *Natural Radiation Environment* (Univ. Of Chicago)
- Hsi C, Langmuir D (1985): Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: applications of the surface complexation site-binding model. *Geochim Cosmochim Acta* 49: 1931 – 1941
- Chabaux F, Riotte J, Dequincey O (2003): U-Th-Ra Fractionation During Weathering and River Transport, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52: 533 – 576
- Charette MA, Buesseler KO, Andrews JE (2001): Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod estuary. *Limnol Oceanogr.* 46: 465 – 470
- International Commission on Radiological Protection (ICRP) (1993): Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 2. Ingestion dose coefficients. Publication 67, Pergamon Press, Oxford
- Iyengar M.A.R. (1990): The natural distribution of radium, *The Environmental Behavior of Radium*, Technical Reports Series No. 310 (pp. 59 – 128), Vienna, International Atomic Energy Agency
- Jirkovský R (1986): *Jak chemikové a fyzikové objevovali a křtili prvky*, Academia
- Karamanis D, Ioannides KG, Stamoulis KC (2006): Determination of  $^{226}\text{Ra}$  in aqueous solutions via sorption on thin films and  $\alpha$ -spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 573 – 574: 319 - 327
- Kigoshi K (1971): Alpha-recoil thorium-234: dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature. *Science* 173: 47 – 48
- Kim G, Burnett WC, Dulaiova H, Swarzenski PW, Moore WS (2001): Measurement of  $^{224}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  activities in natural waters using a radon-in-air monitor. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4680 – 4683
- Korskish J (1989): *Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry*. CRP Press, Boca Raton, p. 331
- Kraemer T, Reid D (1984): The occurrence and behavior of radium in saline formation water of the US gulf coast region. *Isot. Geosci* 2: 153 – 174
- Krauskopf KD (1986): Thorium and rare earth metals as analog for actinide elements. *Chemical Geology* 55: 323 – 33
- Kronfeld J, Vogel JC, Talma AS (1994): A new explanation for Extreme  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  disequilibria in a dolomitic aquifer. *Earth Planet Sci Lett* 123: 81 93
- Langmuir O, Herman JS (1980): The mobility of Th in natural waters at low temperatures. *Geochim Cosmochim Acta* 44: 1753 – 1766
- Langmuir D (1985): The Thermodynamic Properties of Radium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49: 1593 – 1601
- Lauria DC, Godoy JM (2002): Abnormal high natural radium concentration in surface waters. *Journal of Environmental Radioactivity* 61: 159 – 168
- Lenhart JJ, Cabanis SE, McCarthy P, Honeyman BD (2000): Uranium (VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochim Acta* 58: 5455 – 5463

- Liger E (1996): Resultados y análisis de un programa de vigilancia radiológica ambiental. Doctoral Thesis, Málaga
- Lin JC, Broecker WS, Anderson RF, Hemming S, Rubenstone JL, Bonani G (1996): New  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  ages from lake Lahontan carbonates, Nevada, USA and a discussion of the origin of initial thorium. *Geochim Cosmochim Acta* 60: 2817 – 2832
- Majer V (1981): Základy jaderné chemie, SNTL, Praha
- Mareš S. a kol. (1990): Úvod do užité geofyziky. SNTL. Praha,
- Middleburg J-J, van der Weijden CH, Woittez JRW (1988): Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granite rocks. *Chem Geol* 68: 253 – 273
- Miekeley N, Linsalata P, & Osmond JK (1992): Uranium and thorium isotopes in groundwaters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro natural analogue sites, Pocos de Caldas, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration* 45: 345 – 363
- Miyake A, Sugimura H, et al. (1964): *In: Natural Radiation Environment*, University of Chicago
- Montavon G, Mansel A, Seibert A, Keller H, Kratz JV, Trautmann N (2000): Complexation studies of  $\text{UO}_2^{2+}$  with humic acid at low metal ion concentrations by indirect speciation methods. *Radiochim Acta* 88: 17 – 24
- Moore WS (1996): Large groundwater inputs to coastal waters revealed by  $^{226}\text{Ra}$  enrichments. *Nature* 380: 612 – 614
- Morse JW, Shanbhag PM, Saito A, Choppin GR (1984): Interaction of uranyl ions in carbonate media. *Chem Geol* 42: 85 – 99
- Murphy RJ, Lenhart JJ, Honeyman BD (1999): The sorption of Th(IV) and U(VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Colloid Surf A* 157: 47 – 62
- Navrátil O. et al. (1985): *Jaderná chemie*, Academia Praha
- Němcová I et al. (1998): *Spektrometrické analytické metody II.*, Karolinum, Praha
- Niewiadomski T, Ryba E (1977): Report 960/D, Institute of Nuclear Physics, Kraków
- De Oliveira J, Mazzilli BP, de Oliveira Sampa MH, Bambalas E (2001): Natural radionuclides in drinking water supplies of Sao Paulo State, Brazil and consequent population doses. *Journal of Environmental Radioactivity* 53: 99 -109
- OECD (1993): Core set of indicators for environmental performance review. OECD Paris
- Pietrzak Z, Rosiak L, Suplinska MM, Chrzanowski E, Dembinska S (2001): Daily intakes of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in the adult population of central Poland, *The Science of the Total Environment* 273: 163 – 169
- Pliler R, Adams JAS (1962): The distribution of thorium and uranium in a Pennsylvanian weathering profile. *Geochim Cosmochim Acta* 26: 1137 – 1146
- Poková E. (1994): Historie jáchymovského uranu. *Vesmír* 9/1994
- Porcelli D, Anderson PS, Wasserburg GJ, Ingri J, Baskaran M (1997): The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea. *Geochim Cosmochim Acta* 61: 4095 - 4113
- Porcelli D, Anderson PS, Baskaran M, Wasserburg GJ (2001): Transport of U-and Th-series in a Baltic Shield watershed and the Baltic Sea. *Geochim Cosmochim Acta* 65: 2439 – 2459

- Porcelli D, Swarzenski PW (2003): The behavior of U- and Th-series nuclides in groundwater. *Rev Mineral Geochem* 52: 317 – 361
- Prikryl JD, Jain A, Turner DR, Pabalan RT (2001): Uranium (VI) sorption behavior on silicite mixtures. *J Cont Hydrol* 47: 241 – 253
- Purkl S, Eisenhauer A (2003): A rapid method for  $\alpha$ -spectrometric analysis of radium isotopes in natural waters using ion-selective membrane technology. *Applied Radiation and Isotopes* 59: 245 - 254
- Rama WS, Moore WS. (1996): *Geochim Cosmochim Acta* 60: 4645
- Remy H (1971): *Anorganická chemie* 1., SNTL Praha
- Rosholt J, Doe B, Tatsumoto M (1966): Evolution of the isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles. *Geol Soc Am Bull* 77: 987 – 1004
- Sachs L (1984): *Applied Statistics*. Springer-Verlag, New York
- Schönhofer F, Wallner G (2001): Very rapid determination of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  a  $^{210}\text{Pb}$  by selective adsorption and liquid scintillation spectrometry. *Radioac. Radiochem.* 12, 33.
- Schmeide K, Pompe S, Bubner M, Heise KH, Beenhard G, Nietsche H (2000): Uranium (VI) sorption onto phyllite and selected minerals in the presence of humic acid. *Radiochim Acta* 88: 723 – 728
- Sill CW (1987): *Nucl. Chem. Waste Manage.* 7: 239
- Stather JW (1990): The environmental behavior of radium: The behavior, effects and radiation dosimetry of radium in man. IAEA Technical Reports series 310, vol. 2, Chapter 3.1
- Sturchio NC, Bohlke JK, Binz C (1989): Radium – Thorium disequilibrium and zeolite-water exchange in a Yellowstone hydrothermal environment. *Geochim Cosmochim Acta* 53: 1025 – 1034
- Sturchio NC, Bohlke JK, Markum FJ (1993): Radium isotope geochemistry of thermal waters, Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochim Cosmochim Acta* 57: 1203 – 1214
- Sun H, Semkow TM (1998): Mobilization of Th, Ra and Rn nuclides in groundwater by successive  $\alpha$ -recoils. *J Hydrol* 205: 126 – 136
- Swarzenski PW, Reich CD, Spechler RM, Kindiger JL, Moore WS (2001): Using multiple geochemical tracers to characterize the hydrogeology of the submarine spring off Crescent Beach, Florida. *Chem Geol* 179: 187 – 202
- Toxicological profile for radium (1990), CAS #7440 – 14 – 4, Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S. Public Health Service (ATSDR) in collaboration with U.S. Environmental Protection Agency (EPA)
- Tricca A, Wasserburg GJ, Porcelli D, Baskaran M (2001): The transport of U- and Th-series nuclides in a sandy unconfined aquifer. *Geochim Cosmochim Acta* 65: 1187 – 1210
- Türler A, Wegmüller F, Von Gunten HR, Gregorich KE, Lee D, Hoffman DC, Fowler MM (1998): *Radiochim. Acta* 43: 149
- UNSCEAR, (1993): Report: Sources and Effects of Ionizing Radiation, United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, NY
- US EPA (2000): National Primary Drinking Water Regulations: Radionuclides. Final rule. *Federal Register*, 65 FR 76708 – 76753
- Viers J, Dupré B, Polvé M, Schott J, Dandurand L, Braun JJ (1997): Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi –Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem Geol* 140: 181 – 206

Wai CM (1992): Preconcentration of trace elements by solvent extraction, *in*: Z.B. Alfassi CM (Eds.), Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press, Boca Raton

Wallner G, Steininger G (2007): *In*: Radium isotopes and  $^{222}\text{Rn}$  in Austrian drinking waters, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 274, No. 3

Wardaszko T, Grzybowska D, Nidecka J (1986):  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in fresh waters: measurement method and results. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B17: 530 – 534, North-Holland, Amsterdam

Webster I, Haeock G, Murray A (1995): Modeling the effects of salinity on radium desorption to ferrihydrite application of a surface complexation model. Geochim Cosmochim Acta 59: 2469 – 2476

WHO (1993): Guidelines for drinking water quality, 2nd edn, Recommendations, Vol. 1, Geneva, Switzerland

Yamamoto M, Kawamura H, Igarashi YK, Ueno K (1991): Radiochim Acta 55:163

Zölzer F (2007): Radioekologie, Jihočeská univerzita JČB, Zdravotně-sociální fakulta, ČB

Zýka J et al. (1988): Analytická příručka Díl II., SNTL, Praha