

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie
Studijní obor: Geologie



Martin Fanta

Izotopický poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ve vodách v blízkosti ložiskových akumulací uranu

The $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio in waters near the uranium mineral deposits

Typ závěrečné práce

Bakalářská

Vedoucí závěrečné práce: Mgr. Viktor Goliáš Ph.D.

Praha, 2013

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 20.05.2013

Podpis

OBSAH:

1. ÚVOD.....	1
2. URAN A URAN-RADIOVÁ ROZPADOVÁ ŘADA.....	1
2.1 Vlastnosti uranu.....	1
2.2 Izotopy uranu a jejich stabilní poměr.....	2
2.3 Řada ^{238}U a statická radioaktivní rovnováha.....	2
2.3.1 Sekulární radioaktivní rovnováha mezi dvěma zájmovými radionuklidy.....	3
3. MECHANISMY PŮSOBÍCÍ FRAKCIONACI NUKLIDŮ.....	4
3.1 Frakcionace ^{234}U a ^{238}U	5
4. METODY STANOVENÍ POMĚRU $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	6
4.1 Alfa spektrometrie	7
4.1.1 Přeměna alfa.....	7
4.1.2 Princip alfa spektrometrie.....	7
4.2 Princip metody hmotnostní spektrometrie s termální ionizací (TIMS).....	8
5. APLIKACE STUDIA POMĚRU $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	8
5.1 Datování sedimentů CaCO_3	9
5.2 Poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ jako stopovač hydrogeologických procesů - typová lokalita povodí říčky Strengbach, Francie.....	10
6. POMĚR $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ VE VODÁCH V BLÍZKOSTI VYBRANÝCH LOŽISEK.....	10
6.1 Oblast ložiska uranonosných pískovců Shihongtan, SZ Čína.....	10
6.1.1 Charakteristika oblasti Shihongtan.....	11
6.1.2 Hodnoty aktivit ^{234}U a ^{238}U ve vodách v oblasti Shihongtan.....	12
6.2 Oblast ložisek v povodí řeky Shu, Kazachstán.....	12
6.2.1 Charakteristika oblasti povodí řeky Shu.....	13
6.2.2 Hodnoty aktivit ^{234}U a ^{238}U ve vodách řeky Shu.....	13

6.3 Ložisko Nopal I., Sierra Peña Blanca, Mexiko.....	15
6.3.1 Charakteristika oblasti ložiska Nopal I.....	15
6.3.2 Hodnoty aktivit ^{234}U a ^{238}U ve vodách ložiska Nopal I.	16
6.4 Ložisko San Marcos, Chihuahua, Mexiko.....	17
6.4.1 Charakteristika údolní oblasti ložiska San Marcos.....	17
6.4.2 Hodnoty aktivit ^{234}U a ^{238}U ve vodách v oblasti ložiska San Marcos.....	18
7. DISKUZE.....	19
8. ZÁVĚR.....	21
9. POUŽITÁ LITERATURA.....	22
10. PŘÍLOHA.....	25

Seznam obrázků

Obr. 1.	Mocnoství kationtů a speciace uranu v závislosti na oxidačně redukčním potenciálu a pH prostředí. Vztaženo k 1 molárnímu roztoku za atmosférického tlaku a teploty 25°C (Chabaux a kol. 2003).....	2
Obr. 2.	Uran-radiová rozpadová řada s uvedenými poločasy rozpadu jednotlivých izotopů (Bourdon B. a kol. 2003).....	3
Obr. 3.	Grafické vyjádření sekulární rovnováhy: a. kvazikonstantní aktivita mateřského nuklidu; b. průběh nárůstu aktivity dceřiného nuklidu v nově vzniknuvší mateřské frakci; b'. průběh aktivity čerstvě izolovaného dceřiného nuklidu; c. úhrnná aktivita (Majer 1981).	4
Obr. 4.	Schematický cyklus uranu v systému frontálního přechodu z hostitelské horniny do prostředí oxidační zóny (vlevo). V redukční zóně (vpravo) dochází k opětovnému vysrážení čtyřmocného uranu (A.R. je změna poměru aktivity $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) (Osmond a kol. 1983).	5
Obr. 5.	Ilustrace modelu kontinuálního vyplavování izotopů pro odhad doby setrvání částic v půdách pánve Mackenzie podle Vigiera a kol. (2001). Tento model předpokládá, že dochází jak k loužení uranu z hlubších horizontů, tak jsou pevné částice průběžně vyplavovány do půdy před transportem do řeky. (Chabaux a kol. 2003).	6
Obr. 6.	Geologická mapa a řez oblastí pánve Tuha (Min a kol. 2010).....	11
Obr. 7.	Mapa povodí řeky Shu s vyznačenými místy odběru vzorků vody (Burkitbayev a kol. 2012).....	14
Obr. 8.	Mapa řeky San Marcos s vyznačenými místy odběru vzorků vod (Montúfar a kol. 2012).....	17
Obr. 9.	Profil loužiskovou oblastí San Marcos (Montúfar a kol. 2012)	18
Obr. 10.	Rozložení naměřených poměrů aktivit v řekách mimo oblasti uranových ložisek. Data převzata z prací Chabaux a Riotte (1999) a Chabaux a kol. (2003).....	20
Obr. 11.	Rozložení naměřených poměrů aktivit ve vodách v blízkosti uranových ložisek. Data převzata z prací Min a kol. (2010), Burkitbayev a kol. (2012), Miekeley a kol. (1992)..	20

Seznam tabulek

Tab. 1.	Koncentrace a poměr aktivit zájmových izotopů uranové řady ve vodách odebraných v oblasti Shihongtan (Min a kol. 2010).....	12
Tab. 2.	Koncentrace a poměr aktivit zájmových izotopů uranové řady ve vodách odebraných v řece Shu (Burkitbayev a kol. 2012).....	15
Tab. 3.	Koncentrace a poměr aktivit zájmových izotopů uranové řady ve vodách odebraných v dole na ložisku Nopal I. (Goldstein a kol. 2010).....	16
Tab. 4.	Koncentrace a poměr aktivit zájmových izotopů uranové řady ve vodách odebraných v dole na ložisku San Marcos (Montúfar a kol. 2012).....	19
Tab. 5.	Základní statistické údaje hodnoceného souboru dat izotopických poměrů $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	21

Seznam použitých zkratek

TIMS Thermal Ionization Mass Spectrometry (hmotnostní spektrometrie s termální ionizací)

Seznam příloh

Příloha. I. Primární soubor dat izotopických poměrů $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ pro statistické hodnocení.....25

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu bakalářské práce Mgr. Viktoru Goliášovi, Ph.D, který mi ochotně poskytoval konzultace a předával cenné rady při tvorbě této práce. Děkuji také mé rodině a přátelům, kteří mě podporovali ve studiu a při vypracování tohoto bakalářského projektu.

1. ÚVOD

Radioaktivní povaha a potenciální nerovnováha aktivit mezi izotopy uranu ^{234}U a ^{238}U má dnes dalekosáhlé možnosti využití v geologických disciplínách. Se zkvalitněním analytických metod jejich studie nachází uplatnění v hydrogeologii, environmentální geologii a zvláště pak v geochronologii. Rozdílné vlastnosti, procesy a jevy spojené s existencí obou izotopů vedou za přispění fluid k přednostní selekci dceřiného ^{234}U , který z genetického hlediska musí koexistovat s mateřským ^{238}U . Této skutečnosti lze využít v metodách radiometrického datování relativně mladých produktů geologických procesů, případně jako stopovače pro podzemní a říční vody. Pozornosti si zasluhují i vody v blízkosti ložiskových akumulací uranu, tedy v místech výskytu vysokých koncentrací jak samotného prvku, tak i proměnlivosti poměru aktivit. Právě tématem poměru obou izotopů uranu ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) se zabývá tato bakalářská práce.

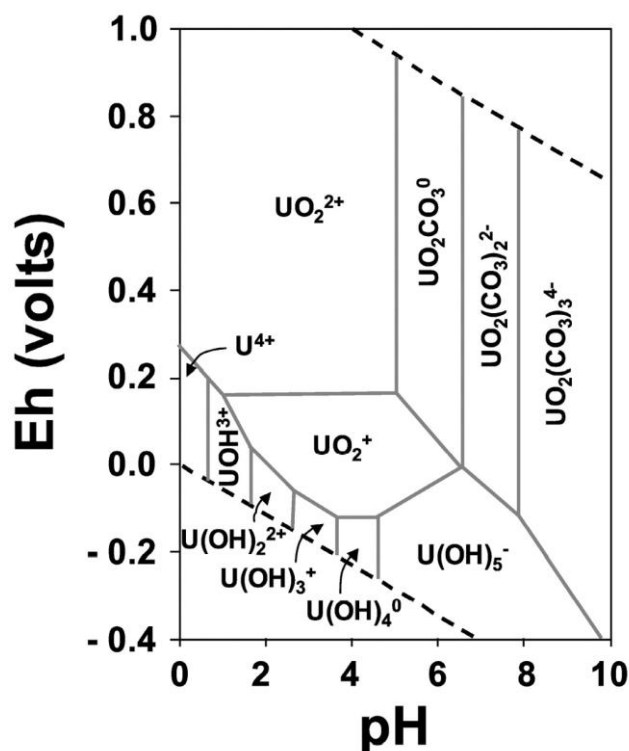
2. URAN A URAN-RADIOVÁ ROZPADOVÁ ŘADA

2.1 Vlastnosti uranu

Uran je členem skupiny aktinoidů a zároveň nejtěžším přirozeně se vyskytujícím prvkem s nejvyšším protonovým číslem 92. Jeho pozice v periodické tabulce a elektronegativita jej předurčuje k vlastnostem silného litofilního prvku. Zvýšené obsahy v kontinentální kůře jsou vázány převážně do kyselých hornin, jako jsou žuly a ryolity, stávající se hlavním zdrojem uranu pro další korové procesy (Osmond a kol. 1983). Jako směs tří přírodních izotopů ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U se nejběžněji vyskytuje v samostatných minerálech v podobě oxidů, hydroxidů, fosfátů, karbonátů, sulfátů, arseničnanů, vanadičnanů, molybdeničnanů a silikátů a má tendenci k afinitě s organickými sloučeninami. Případně je přítomen větším množstvím jako izomorfní příměs v akcesorických minerálech zirkonu, apatitu, titanitu, xenotimu a monazitu (Durrance 1986). Průměrné množství uranu v kontinentální kůře je $1,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Wedepohl 1995).

Ve sloučeninách převládá iontová vazba, zastoupena je také kovalentní a kovová struktura. Uran může existovat ve čtyřech mocnostvích, $\text{U}^{\text{III}+}$, $\text{U}^{\text{IV}+}$, $\text{U}^{\text{V}+}$ a $\text{U}^{\text{VI}+}$, v přírodních materiálech je ale dominantně přítomen buď jako čtyřmocný, nebo šestimocný v uranylové formě $\text{UO}_2^{\text{II}+}$, kdy tvoří karbonátové komplexy schopné vstupu do roztoku a následné migrace (Brennecka a kol. 2010).

Přestože při oxidaci $\text{U}^{\text{IV}+}$ na $\text{U}^{\text{VI}+}$ je přechodným článkem $\text{U}^{\text{V}+}$, v tomto stavu je velmi náchylný k oxidaci a může být uchovaný pouze v omezených prostředích se stálým redox potenciálem. V silném oxidačním prostředí je $\text{U}^{\text{VI}+}$ stabilní formou (Durrance 1986).



Obr. 1. Mocenství kationtů a speciace uranu v závislosti na oxidačně redukčním potenciálu a pH prostředí. Vztaheno k 1 molárnímu roztoku za atmosférického tlaku a teploty 25°C (Chabaux a kol. 2003)

2.2 Izotopy uranu a jejich stabilní poměr

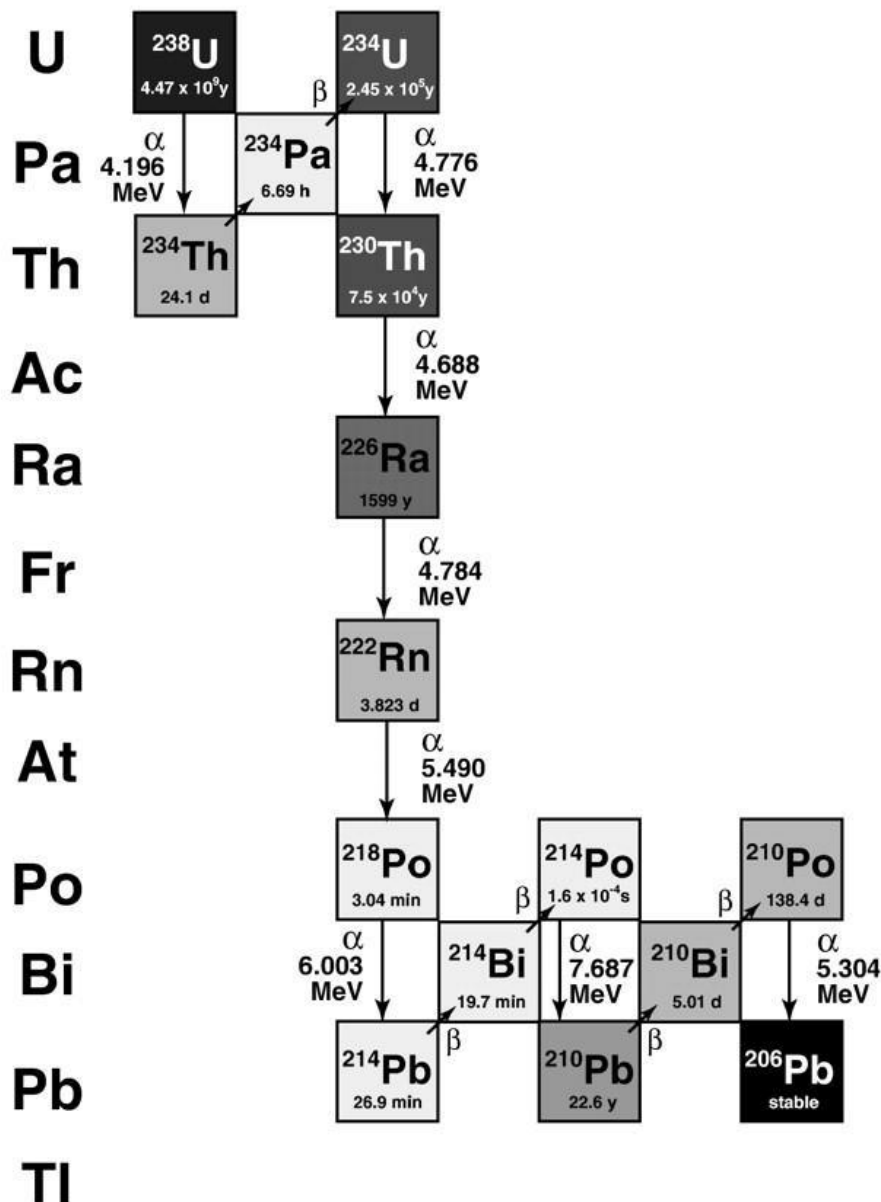
Jak už bylo zmíněno v předchozích odstavcích, uran se v přírodě vyskytuje v podobě směsi tří izotopů. Primordiální počáteční prvky dvou rozpadových řad ²³⁸U (uran-radiová řada) a ²³⁵U (uran-aktiniová řada) jsou přítomny v zastoupení 99,276 % a 0,718 %. Existence obou mateřských izotopů na Zemi je podmíněna velmi dlouhými poločasy rozpadu. Uranu ²³⁸U náleží poločas 4,47*10⁹ let, současný obsah je tedy zhruba na polovičním stavu původního množství v době vzniku Země. Dalším přirozeným členem, již jako produktem rozpadu uran-radiové řady, je ²³⁴U s podílem 0,0055 % a poločasem rozpadu 2,45*10⁵ let (Wedepohl 1995). Všechny přirozené izotopy uranu jsou α -zářiči.

Hypotetickým předchůdcem ²³²Th a výchozím prvkem thoriové rozpadové řady může být izotop uranu ²³⁶U, jehož se díky relativně krátkému poločasu rozpadu 2,342*10⁷ roků od doby raného stádia vesmíru do současnosti nezachovalo detekovatelné množství.

2.3 Řada ²³⁸U a statická radioaktivní rovnováha

Řada uranu ²³⁸U, označovaná jako uran-radiová, patří k nejvýznamnější skupině geneticky vázaných radionuklidů v přírodě. Jedná se o soubor patnácti členů, které jsou povětšinou vázány do fází v pevném skupenství. Výjimku tvoří pouze ²²²Rn, který má tu specifickou vlastnost, že migruje vně horninové prostředí v podobě emanací netečného plynu, kde se s poločasem 3,823 dne rozpadá na ²¹⁸Po. Řada končí stabilním olovem ²⁰⁶Pb (Obr. 2).

Izotopy zájmového ^{234}U jsou generovány beta rozpady přes krátkodobé radionuklidy ^{234}Th a ^{234}Pa , které jsou z geologického hlediska prakticky ihned díky svým krátkým poločasům 24,1 dne a 6,7 h v radioaktivní rovnováze.

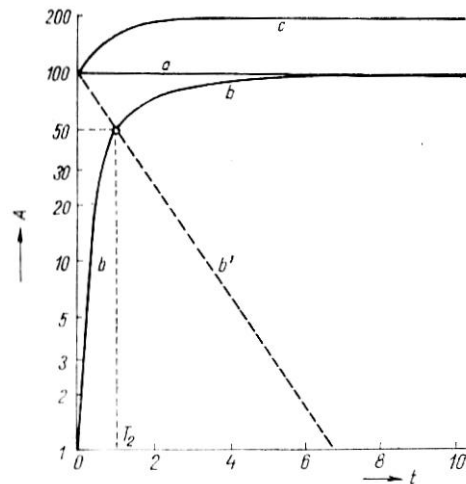


Obr. 2. Uran-radiová rozpadová řada s uvedenými poločasy rozpadu jednotlivých izotopů (Bourdon B. a kol. 2003)

2.3.1 Sekulární radioaktivní rovnováha mezi dvěma zájmovými radionuklidy

Radioaktivní rovnováhou nazýváme stav radioaktivní rozpadové řady, kdy za daný čas dojde k přeměně stejného počtu mateřských a dceřiných nuklidů. Aktivita a tedy i množství určitého rozpadového meziprojektu zůstává konstantní, neboť je soustavně doplňována rozpadem mateřského a zároveň úbytkem vlastním. Rozpadová a produkční rychlost radionuklidu tedy zůstává v rovnosti.

V případě izotopů ^{238}U a ^{234}U a jejich vztahu hovoříme o rovnováze dlouhotrvající - sekulární (Obr. 3.), podmíněné neúměrně delším poločasem rozpadu mateřského nuklidu proti dceřinému, můžeme jej označit neomezeným zdrojem (pokud by nebyl tento předpoklad splněn, došlo by z pohledu pozorovatele k rovnosti aktivit jen dočasně). Po dostatečně dlouhé době závislé na poločase rozpadu dceřiného nuklidu, tj. alespoň jeho desetinásobku, dochází k ustavení rovnováhy.



Obr. 3. Grafické vyjádření sekulární rovnováhy: a. kvazikonstantní aktivita mateřského nuklidu; b. průběh nárůstu aktivity dceřiného nuklidu v nově vzniknuvší mateřské frakci; b'. průběh aktivity čerstvě izolovaného dceřiného nuklidu; c. úhrnná aktivita (Majer 1981).

Rozpadová konstanta mateřského nuklidu je zanedbatelná, proto ji v následujícím vztahu, vyjadřujícím průběh nárůstu počtu dceřiného nuklidu, neuvažujeme:

$$N_2 = N_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1)$$

N_2 je počtem atomů dceřiného nuklidu, N_1 počátečním počtem atomů mateřského nuklidu. (Majer V., 1981). Aktivita nuklidu lze vyjádřit $A_i = \lambda_i N_i$.

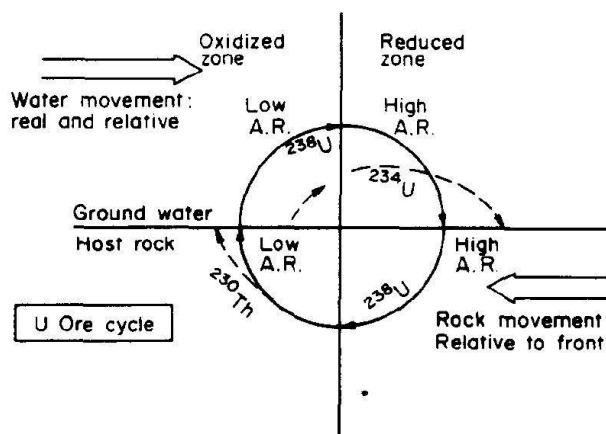
3. MECHANISMY PŮSOBÍCÍ FRAKCIONACI NUKLIDŮ

Na diferenciaci prvků nebo izotopů v různých prostředích působí faktory v podobě změny skupenství z pevného na plynné jako tomu je v případě emanace plynného ^{222}Rn vně horninové prostředí po puklinách a pórech, nebo rozdílu elektrochemických a termodynamických vlastností za přispění fluid o rozličných Eh potenciálech a pH. Vstupní složky mají pak jiné poměry prvků či izotopů než z nich vznikající produkty. Obecně lze říci, že nejvyšších rozdělovacích koeficientů lze dosáhnout při nízkých teplotách těchto reakčních dějů. Tento děj je označován jako frakcionace (Richards, Dorale 2003).

Právě ale případy prosté precipitace či sorpce na minerální povrchy a nebo komplexace organickými látkami nejsou v případě frakcionace izotopů uranu příliš účinné; k frakcionaci zde nedochází či je velmi malá. Jako účinné redukční činidlo v přírodním prostředí se jeví např. H_2S či Fe^{II+} (pro uran typicky při snížení CO_2 společně s CaCO_3 a dalšími karbonáty). Poměr aktivit v době vzniku novotvořených fází je pak roven zhruba původnímu poměru ve vlastním transportním mediu - vodě. Pro frakcionaci izotopů uranu je klíčový děj jiný a to tzv. alfa odraz v pevné (krystalické) fázi a její následné loužení (Osmond a kol. 1983).

3.1 Frakcionace ^{234}U a ^{238}U

Mobilitu zájmových izotopů uranu určuje především jejich oxidační stav, kdy vyšší šestimocný snáze vstupuje do roztoku. Tendence k oxidaci obou jsou ale z elektrochemického hlediska výrazně podobné a musí se tedy na přednostním navýšení oxidačního stavu a změně loužitelnosti některého z nich podílet jiný faktor. Tím je tzv. alfa odraz, který vytváří radioaktivní nerovnováhu mezi radionuklidy. V tomto případě je radioaktivní dceřiný prvek uvolněn (vyražen) ze své výchozí polohy energií alfa rozpadu. Kromě posunu odraženého atomu (20 nm nebo více) může alfa-odraz vyvolat změny ve fyzikálně-chemických vlastnostech nuklidu, poškození mřížky hostitelského minerálu a následném usnadnění vstupu do roztoku. Může tak být důležitým činitelem pro uvolnění Th, Ra a Rn do podzemních i povrchových vod. To platí i pro nově vzniklé izotopy uranu ^{234}U , které jsou jako reakce na rozpad mateřského ^{234}Pa zpětným rázem vytrženy ze své pozice v hostitelském minerálu. Novotvořený ^{234}U přichází o elektrony ve své valenční vrstvě a ustálí se jako snadno loužitelný kationt šestivalenčního uranu (Chabaux a kol. 2003). Přímé vyražení jádra ^{234}U z pevné fáze do kapaliny bylo prokázáno u rozpadajícího se mateřského ^{234}Pa z mřížky zirkonu do vody s následným úbytkem dceřinného ^{234}U v louženém reziduu (Kigoshi 1971).

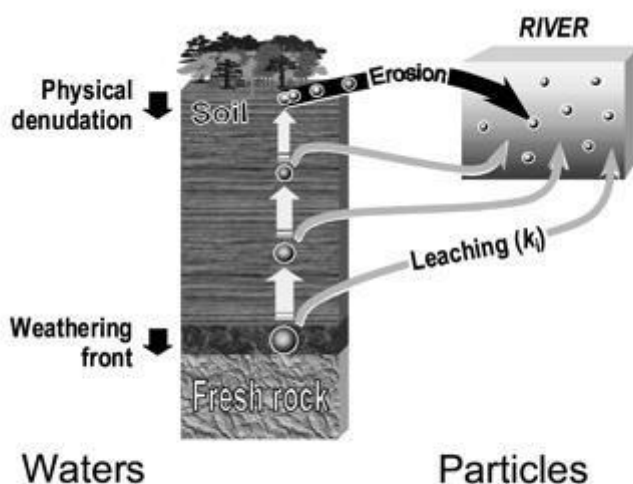


Obr. 4. Schematický cyklus uranu v systému frontálního přechodu z hostitelské horniny do prostředí oxidační zóny (vlevo). V redukční zóně (vpravo) dochází k opětovnému vysrážení čtyřmocného uranu (A.R. je změna poměru aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) (Osmond a kol. 1983).

Tato reorganizace ^{234}U má vliv na změny poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nejen ve vodním prostředí, ale i v produktech interakce fluid podílejících se na vzniku sedimentárních hornin, zvětrávacích profilů,

nově vznikajících minerální fází spojených geneticky s primární akumulací uranu nebo již zmíněného případu výluhu zdrojového materiálu a izotopického poměru rezidua (Chabaux a kol. 2003).

V některých geologických podmínkách mohou izotopy uranu nabývat vyšších oxidačních stavů nezávisle na svém nukleonovém čísle. Typicky se tak děje ve zvětrávacích zónách (Obr. 5.). Při výrazném zvětšení povrchu částic horninového prostředí, vystavenému klimatickým jevům, dochází snáze k oxidaci. Mobility schopné nuklidy jsou tak snáze k dispozici ke vstupu do loužících fluid a frakcionace nemusí být tak výrazná (Chabaux a kol. 2003). V důsledku se poměr aktivit může blížit až k 1.



Obr. 5. Ilustrace modelu kontinuálního vyplavování izotopů pro odhad doby setrvání částic v půdách pánve Mackenzie podle Vigiera a kol. (2001). Tento model předpokládá, že dochází jak k loužení uranu z hlubších horizontů, tak jsou pevné částice průběžně vyplavovány do půdy před transportem do řeky. (Chabaux a kol. 2003).

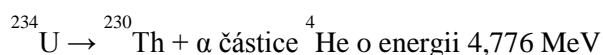
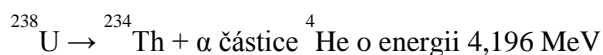
4. METODY STANOVENÍ POMĚRU $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Dostatečně přesné stanovení aktivit ^{234}U a ^{238}U je zásadní pro následné využití naměřených dat např. při požadavku kvalitního radiometrického datování. Pomocí tohoto páru lze datovat produkty dosahující stáří v intervalu až $2 \cdot 10^6$ let (Richards, Dorale 2003). Nabízejí se dvě metody. První, Alfa spektrometrie, využívá rozdílných energií emisí alfa částic, které dokáže efektivně analyzovat. Její předností jsou mimo jiné výrazně nižší nároky na vybavení přístroji oproti následující metodě, hmotnostní spektrometrii s termální ionizací (TIMS), fungující na principu rozlišení izotopů s rozdílnou atomovou hmotností resp. rozdílným nukleonovým číslem.

4.1 Spektrometrie alfa

4.1.1 Přeměna alfa

Při této přeměně emituje rozpadající se jádro kladně nabitou částici α obsahující dva protony a dva neutrony, odpovídající jádru Helia. Pro zájmové izotopy probíhá děj následujícím způsobem:



Přeměna α se u přirozených i umělých radionuklidů těžších prvků vyskytuje v případě, kdy v jejich jádrech dochází k silnému odpuzování protonů. Dojde-li v jádře ke spojení dvou protonů a dvou neutronů v částici α , vzniká tzv. kvazistacionární stav, ve kterém má částice α v důsledku uvolněné vazebné energie větší kladnou energii (Jarka 2007). Rychlost alfa záření odpovídá zhruba 10% rychlosti světla. Vzhledem k velikosti heliových jader je průchodnost alfa záření hmotou silně omezena. Průchod alfa částic vzduchem je řádově v cm, v minerálech a horninách jde jen o setiny mm. Alfa částice mají velmi silnou ionizační schopnost, při průletu dráhy 1 cm vzduchem jedné z nich, vytvoří kolem 10 000 iontových párů (Zimák a kol. 2003).

4.1.2 Princip spektrometrie alfa

Spektrometrie alfa je radiometrická metoda užívaná k detekci energií emise alfa částic. Ta je pro každý radionuklid (α -zářič) specifická. Její změření umožní přesné určení izotopu ve vzorku. Detektor a vzorek se nejčastěji umísťují v těsné blízkosti proti sobě do vakuované komory. Ve vakuu je eliminován počet srážek s částicemi vzduchu, které by vedly ke snížení energie alfa částice. Zesílený signál z detektoru dále přechází k vyhodnocení multikanálovým analyzátozem, který měří určitý rozsah energií. Energie částice alfa, která narazí do detektoru, je změřena a následný impuls je přiřazen do odpovídajícího kanálu. Vzniká tak spektrum, ze kterého lze odečíst aktivitu a izotopické složení zkoumaného vzorku. K detekci alfa částic se používají nejčastěji polovodičové detektory z křemíkové nebo germaniové diody. V polovodiči vzniká ochuzená vrstvička, ve které nejsou zastoupeny ani volné elektrony, ani atomy o ně ochuzené. Nabitě částice při interakci s hmotou ztrácejí energii coulombovskými interakcemi s jádry a elektrony absorbujících materiálů, tím dochází k jejich excitaci z valenčního orbitalu do vodivostního pásu a tvorbě páru elektron a atom ochuzený o elektron (elektron směřuje ke kladnému pólu, atom směřuje k zápornému). Následně dojde ke krátkodobému zvýšení vodivosti absorbujícího materiálu. Proudové impulsy jsou zesíleny nízkošumovým zesilovačem a v multikanálovém analyzátozem zařazeny do příslušného energetického kanálu. Vzniká charakteristické spektrum (Jarka 2007).

4.2 Princip metody hmotnostní spektrometrie s termální ionizací (TIMS)

Podstata hmotové spektrometrie je založena na analýze izotopového složení chemických látek podle poměru hmotnost/náboj fragmentu. Hmotnostní spektrometrie iniciovaná termální ionizací je základní technika používaná pro stanovení radiogenních izotopů a v geochronologii. Mimo jiné se užívá k analýze stanovení poměrů izotopů radioaktivních a radiogenních prvků ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) a také pro stanovení celkové koncentrace prvku metodou izotopového ředění pro účely geochemie nebo geochronologie (REE, Sr, U, Pb). Tato metoda zahrnuje přidání vnitřního izotopického standardu (spiku) k neznámému vzorku. Velmi nízký detekční limit je obvykle určován hodnotou slepého pokusu. Před analýzou se vzorek rozloží a separuje na iontoměniči. Po chemické separaci je vzorek v roztoku nanesen na Ta, Re nebo W vlákno nosiče. Zde je po odpaření rozpouštědla zahříván do podoby amorfního rezidua. V iontové komoře hmotového spektrometru je ve vakuu vzorek na nosiči tepelně atomizován a ionizován průchodem elektrického proudu (Jelínek a kol. 1997). Vzorek musí být v takové kvalitě, která umožní tvorbu stabilního svazku pozitivně nabitých iontů po celý čas analýzy. Svazek iontů je získán potenciálovým spádem několika kilovoltů (6-8 kV) z vlákna v iontové komoře přes řadu kolimačních clon dále do spektrometru, kde v magnetickém segmentu dochází ke hmotnostní separaci iontů. Dispergovaný iontový svazek je dále kolimován do detektoru (elektronový násobič nebo Faradayův detektor). Elektromagnet spektrometru skanuje řady píků sledovaného prvku. U spektrometrů s více detektory je možné sledovat několik píků hmotnostního spektra při jednom nastavení elektromagnetu. Měření probíhá v blocích a po každém cyklu jsou data statisticky vyhodnocena. Analýza končí v momentě dosažení požadované přesnosti měřeného izotopického poměru. Protože k dosažení potřebné přesnosti při měření izotopických poměrů je někdy třeba i několik hodin, je udržení konstantní rychlosti atomizace a stabilního svazku iontů klíčovou podmínkou úspěšné analýzy (Jelínek a kol. 1997).

5. APLIKACE STUDIA POMĚRU $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

5.1 Datování sedimentů CaCO_3

Vzhledem k faktu, že izotopy uranu migrují ve vodním prostředí v podobě $\text{UO}_2^{\text{II}+}$, resp. UO_2CO_3 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{\text{II}-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{\text{IV}-}$, významně vstupují do sedimentů CaCO_3 , jako jsou travertiny, jeskynní sintry, ale i do produktů srážení některých organismů, např. korálů, živočichů vystavujících si vlastní schránku, foraminifer apod. (Henderson, O'nions 1995).

Jejich datováním lze získat i důležité informace nejen o změnách klimatu, ale i o geologických procesech kvartéru postihujících danou oblast. Zvláště pak některých jevů, celoplošně rozmístěných po Zemi, můžeme využít k porovnání rozdílů v různých oblastech pro určitou dobu. Těmi mohou být jeskynní sintry, zvané též speleotémy. Tyto sekundární krasové útvary vznikají srážením z podzemní vody v místech, kde dochází v důsledku teplotně tlakových změn k úniku CO_2 . Proměnlivost rychlosti

nárůstu sintrů závisí na intenzitě chemické alterace hornin, kterými voda po puklinách protéká a může společně s louhovaným vápníkem unášet i uran (Richards, Dorale 2003).

Tato metoda ale vyžaduje podmínku zanedbatelné změny poměru aktivit ^{234}U a ^{238}U v delším časovém horizontu (v ideálním případě po dobu sedimentace daného útvaru). Připomeňme, že poměr aktivit pro vodu svědčí ve prospěch ^{234}U ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1$). Pokud je splněna nebo můžeme-li si dovolit odhadnout počáteční stav, platí pro čas (t), který uběhl od okamžiku sedimentace, následující vztah:

$$\delta^{234}\text{U}(t) = \delta^{234}\text{U}(0)e^{-\lambda_{234}t} \quad (2)$$

$$\delta^{234}\text{U} = 1000 \times \frac{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_m}{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{eq}} - 1} \quad (3)$$

přičemž $\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_m$ je analyzovaný stav nuklidů a $\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{eq}}$ poměr aktivit v radioaktivní rovnováze (Richards, Dorale 2003).

Výsledky, jež mohou být zatíženy chybou v důsledku proměnlivosti poměru aktivit, je třeba ověřit a porovnat s jinou nabízející se metodou využívající radioaktivní nerovnováhy uranových řad, např. nerovnováha mezi ^{231}Pa a ^{235}U .

5.2 Poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ jako stopovač hydrogeologických procesů - typová lokalita povodí říčky Strengbach, Francie

Výzkumy izotopů uranu v říční vodě byly prováděny hlavně pro získání informací o hmotové bilanci uranu v oceánech a také k porozumění zvětrávacích procesů určujících distribuci uranu v řekách. Dá se předpokládat, že poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ve vodoteči je závislý přímo na horninovém prostředí, kterým protéká. Může tak být využit jako stopovač odvodňované oblasti.

Ve své práci tuto skutečnost studovali Chabaux a Riotte (1999) na vzorcích vod říčky Strengbach v oblasti Vogéz na východě Francie, kde od svého pramene v Brézouard protéká granity, spodnotriasovými pískovci, V-Z orientovanými rulovými pásmy a také tektonickými bloky rozrušenými sítí zlomů (Ribeauvillé), kde vystupují evapority, slíny, vápence a pískovce. V rovině potok teče na vlastním aluviu a poté pliocenními až kvartérními štěrky, písky a aluviuem Rýna. Říční vody byly filtrovány v terénu pod tlakem přes síto 0,45 nebo 0,2 μm . Vzorky pro analýzu stopových prvků a izotopů U a Sr byly uchovány v polypropylenových lahvích (předtím čištěných koncentrovanou HCl) a okyseleny dvakrát destilovanou HCl na pH 1. Izotopové složení U bylo stanoveno hmotovým spektrometrem VG Sector s Dalyho detektorem pracujícím v analogovém modu. Z výsledků autorů a následné diskuze vyplývá, že variace poměrů aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ podle proudu ukazují jasnou závislost na typu horniny tvořící povodí. Téměř rovnovážný poměr je ve vodách odtékajících z granitů. Tato tendence vyžaduje mísení rezervoáru vody obohacené ^{234}U , která se účastnila zvětrávání granitového podloží při dlouhodobé rovnováze, a vody s poměrem aktivit

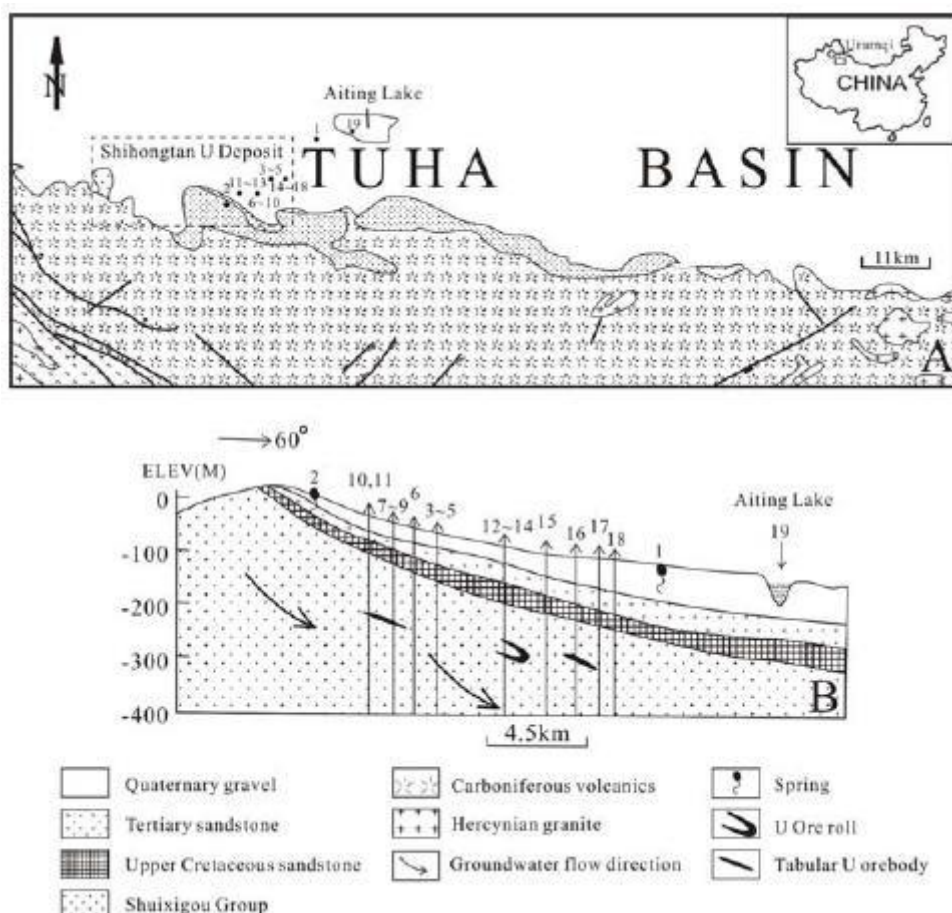
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} < 1$, v níž je mobilizován uran z již dříve zvětralého materiálu. Naproti tomu jsou sledovány vysoké nerovnováhy $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \sim 1,4$ ve vodách tekoucích z oblasti karbonátových hornin. Vody protékající zlomovým pásmem Ribeauvillé přispívají k významnému přísunu uranu z velkých hloubek. To potvrzuje smysluplnost užití nerovnováhy $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ pro řešení hydrologických problémů, jako je příspěvek podzemních vod k povrchovým. Na výtoku z povodí Aubure poměr aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,436$ dokládá, že významná část rozpuštěného U v potoce pochází z podložní horniny a hlubokých horizontů půdního profilu, a že při zvýšeném průtoku (povodni) významná část U pochází z povrchových horizontů půdy. Tyto výsledky naznačují, že nerovnováha $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ může být dobrým nástrojem k rozlišení chemického příspěvku půd, hlubokých půdních horizontů a podložní horniny k chemickému složení říčních vod. Výsledky ukazují, že rozpuštěný uran v řekách má několik zdrojů a že nerovnováha $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ měřená v rozpuštěném podílu nereprezentuje jen frakcionaci ^{234}U a ^{238}U při zvětrávání povrchových hornin meteorickou vodou. V případě Strengbachu jsou poměry aktivit U ovlivněny přítokem z podzemních vod v karbonáto-evaporitovém komplexu a vod z půd a zvětralin v granitovém povodí Aubure. Poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v rozpuštěném podílu v řekách by proto měly být při určování látkové bilance zvětrávání používány opatrně. Tedy jen když je možné identifikovat signál samotného zvětrávání hornin v celkové charakteristice říčních vod; kombinovaná aplikace izotopů U a Sr a určitých stopových prvků by mohla umožnit toto rozlišení (Chabaux, Riotte 1999).

6. POMĚR $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ VE VODÁCH V BLÍZKOSTI VYBRANÝCH LOŽISEK

6.1 Ložiska uranonosných pískovců Shihongtan, SZ Čína

6.1.1 Charakteristika oblasti Shihongtan

Ložisko uranu Shihongtan se nachází v pánvi Tuha v severozápadní Číně (Obr. 6). Jde o kontinentální pánev protaženou v západovýchodním směru. Horninami podkladu jsou proterozoické metasedimenty, karbonské intermediární až kyselé vulkanity a variský granit. Pokryvné útvary tvoří spodnopermské a triasové klastické sedimenty, jurské slepence, pískovce, břidlice a uhlí, křídové a terciérní červené kontinentální klastické sedimenty, a kvartér. Uranonosné pískovce typicky obsahují mimo jiné 2–3 % detritu s organickou hmotou, tvořícího geochemickou bariéru pro šestimocný uran. Všechny jednotky jsou složitě porušeny zlomy, které spolu pravděpodobně hydraulicky komunikují. Klima v pánvi Tuha je výrazně aridní. Vzhledem k malému poměru srážek a evapotranspirace je přímá infiltrace dešťových srážek malá. Odtok podzemních vod směřuje hlavně do jezera Aiting a zájmovou oblastí protéká. V oblasti bylo odebráno 19 vzorků (Tab. 1.) (Min a kol. 2010).



Obr. 6. Geologická mapa a řez oblastí pánve Tuha (Min a kol. 2010).

6.1.2 Hodnoty aktivit ^{234}U a ^{238}U ve vodách v oblasti Shihongtan

Pro vzorkování byly používány polyethylenové lahve; před odběrem byly vymyty postupně zředěnou kyselinou a destilovanou vodou. V každém bodě byl na analýzy odebrán 5 litrový vzorek vody a okyselen HNO_3 na $\text{pH} \sim 1$. Koncentrace uranu a nuklidů ^{234}U a ^{238}U ve vodách byla stanovena vysoce rozlišovací spektrometrií alfa v Atomic Energy Institute of China s konzervativní analytickou chybou $\pm 3\%$. Poté byly výsledky přepočteny na vodu před prekoncentrací (Min a kol. 2010).

Poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vzorků podzemních vod jsou v rozmezí 0,98 – 2,86 (medián všech vzorků 1.43) (Tab. 1.). Nejvyšší hodnota ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 2,86$) je ve vzorku 18 z mělce podpovrchové zvodně (vrt Zk2-1) (Tab.1). Ačkoliv poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vzorků vod 4, 11, 12 a 19 se od rovnováhy jen velmi málo odchyluje (0.98–1.10), poměry $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ a $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$, vzdalující se jasně od sekulární rovnováhy, se pohybují od 0.27 (vzorek 9) do 2.50 (vzorek 12), resp. od 0.33 (vzorek 11) do 2.50 (vzorek 12). Vysoké hodnoty aktivit poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a nízké $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ a $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ můžou nastat pouze zvýšeným příspěvkem alfa odrazu ^{234}U (Min a kol. 2010).

Tab. 1. Koncentrace a poměr aktivit zájmových izotopů uranové řady ve vodách odebraných v oblasti Shihongtan (Min a kol. 2010).

Vzorek vody	Označení, hloubka v m	poměr aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	koncentrace U v $\mu\text{g/l}$
1	pramen 1	1,5	8,1
2	pramen 2	1,5	113,5
3	ZK3W4, 135	1,24	405,4
4	ZK3W4, 140	0,98	786,5
5	ZK3W4, 147	1,08	1354,1
6	ZK5W1, 70	1,75	10483,8
7	ZK5W3, 155	1,67	5189,2
8	ZK5W3, 165	1,61	2578,4
9	ZK5W3, 175	1,6	1118,9
10	ZK9W3, 305	1,33	24,3
11	ZK9W3, 325	1	24,3
12	ZK9W5, 305	1	16,2
13	ZK9W5, 325	1,14	178,4
14	ZK9W5, 345	1,75	162,2
15	ZK7W2, 30	1,19	713,5
16	ZK5-3, 2	1,48	648,7
17	ZK7-3, 2	1,41	705,4
18	ZK2-1, 2	2,86	113,5
19	jezero Aiting	1,1	251,4

Poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ víceméně stoupají s poklesem koncentrace U ve vodách. Uran se může vysrážet v případě, stane-li se hostitelská podzemní voda anoxickou, neboť redukovaný U^{IV} je mnohem hůře rozpustný. Proto jsou koncentrace U v některých podzemních vodách (vzorky 6–14) mnohem nižší a poměr aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ stoupá díky účinným odrazům z vysráženého uraninitu. Vysoké hodnoty poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ve vodách vypovídají o přednostním rozpouštění ^{234}U oproti ^{238}U z rud díky účinku alfa odrazu při rozpadu ^{238}U na ^{234}Th . Na druhé straně rozpouštění rud směřuje k poklesu aktivity ^{234}U v podzemní vodě a poměr aktivit se u zdroje blíží 1. Naměřená data vykazují zhruba lineární korelaci mezi poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a koncentrací $1/\text{U}$, což svědčí o mísení vod ze dvou zdrojů ve zvodni. Tomu nasvědčuje i fakt, že rudní těleso v ložisku má deskovitý tvar o mocnosti 3–18 metrů a průměru kolem 200 metrů. Deskovité rudní těleso je produktem mísení poměrně statického slaného fluida a rychleji proudící uranonosné meteorické infiltruující vody. Pravděpodobně některá stará U-rudní tělesa ve zvodni Shihongtan jsou oxidována a louhována slanou podzemní vodou, protože množství uranu v některých podzemních vodách (vzorky 4–9, 15–17) je vysoké (649–10484 $\mu\text{g/l}$) (Min a kol. 2010).

6.2 Oblast ložisek v povodí řeky Shu, Kazachstán

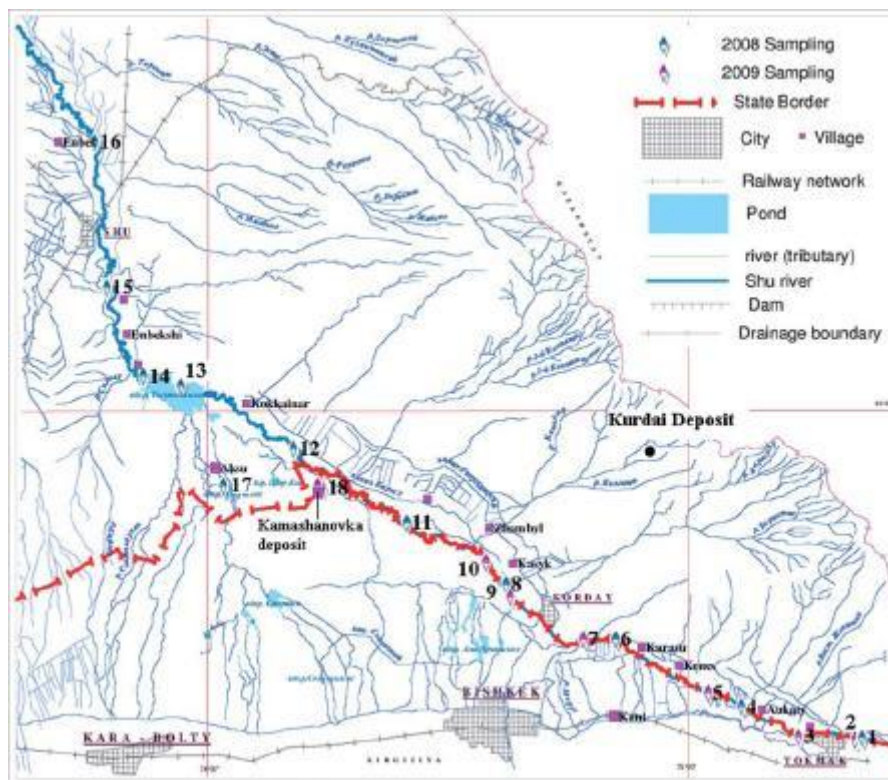
6.2.1 Charakteristika oblasti povodí řeky Shu

Řeka Shu, s délkou 1186 km a plochou povodí 67 500 km^2 , je největší říční tok v hydrografické síti patřící k artézské pánvi Muiynkum-Betpakdala v jižním Kazachstánu a sousedních územích

Kyrgyzstánu. Zaznamenané dlouhodobé průtoky Řeky Shu kolísají v závislosti na místě, nicméně reprezentativní hodnoty jsou $56\text{m}^3\text{s}^{-1}$ na horním toku (Kur dai), $67\text{m}^3\text{s}^{-1}$ u Tasotkel, a $31\text{m}^3\text{s}^{-1}$ u Ulanbel. Dlouhodobá data ukazují extrémní rozdíl teplot od $+40\text{ }^\circ\text{C}$ v létě po $-38\text{ }^\circ\text{C}$ v zimě. Roční úhrn srážek se pohybuje od 150–250 mm v severní části po 250–300 mm v jižní části, ačkoliv v některých letech dosahuje 400–500 mm. Studovaná oblast je charakterizována přítomností uranonosných formací hornin a rudních ložisek, zásob hnědého uhlí, granitů a vulkanitů, které vykazují zvýšené koncentrace radionuklidů řad uranu a thoria a obsahují vzácné prvky. Dvě velká ložiska uranu (Kur dai a Kamyschanovka) a uranový průmyslový závod (Kara-Balta) se nacházejí ve zkoumané oblasti. Ložisko U/Mo rud Kur dai, ležící severně od Řeky Shu, bylo těženo v období 1954-1965. Odpady ve formě hald horninové hlušiny a povrchových dolů byly následně opuštěny na několik desetiletí. Ložisko Kamyschanovka leží při břehu řeky a nebylo dosud těženo. Toto ložisko uranu vzniklo jako výsledek filtrace podzemní a povrchové vody v materiálu s rašelinou po redukcí organickými látkami. Hydrometalurgický závod v Kara-Balta, asi 70 km jižně od Řeky Shu (na území Kyrgyzstánu), byl největší zařízení na výrobu uranových koncentrátů v bývalém Sovětském svazu. Migrace radionuklidů z těchto míst k řece Shu představují možný zdroj kontaminace podzemními a povrchovými přítoky vzhledem k husté síti přítoků řeky protékajících oblastí (Burkitbayev a kol. 2012).

6.2.2 Hodnoty aktivit ^{234}U a ^{238}U ve vodách řeky Shu

Vzorky vod Burkitbayev a kol. odebírali ponejvíce z řeky Shu, v několika případech z jejích přítoků (Obr. 7.). Bezprostředně po odběru vzorků byly okyseleny HNO_3 nebo HCl na $\text{pH}\sim 2$. Aktivita izotopů uranu byla dále měřena spektrometrií alfa. Vody jsou dobře provzdušněné s koncentrací rozpuštěného kyslíku v rozmezí od 7.9 do 10.4 $\mu\text{g L}^{-1}$. pH bylo vždy mírně zásadité v rozsahu od 8,05 do 8,44. Celková koncentrace uranu stoupla po proudu z hodnoty $\sim 8\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ u vesnice Shortoba na $\sim 30\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ u města Shu (vzdálenost $\sim 160\text{ km}$). S nejvyšší koncentrací naměřenou ve vzorku odebraném z nádrže Tasotkel (vzorek 13). Celková koncentrace uranu na tomto místě ($39\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) byla pětikrát vyšší než hodnoty naměřené proti proudu u Shortoba a Tokmak (vzorky 1–2). Nejvyšší koncentrace celkového uranu ve zkoumané oblasti, $66\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, byla nalezena ve vzorku vody z rašeliny odebraného u ložiska Kamyschanovka (vzorek 19), které vzniklo filtrací podzemní a povrchové vody v materiálech s rašelinou díky redukcí šestimocného uranu na organickou hmotu. Nárůst celkového množství rozpuštěných pevných látek je doprovázen nárůstem hydrogenuhličitanových a síranových iontů ve vodě. Je známo, že zvýšený obsah těchto iontů podporuje extrakci uranu z hornin v kontaktu s vodou (Burkitbayev a kol. 2012).



Obr. 7. Mapa povodí řeky Shu s vyznačenými místy odběru vzorků vody (Burkitbayev a kol. 2012).

Nerovnováha mezi ^{234}U a ^{238}U , vznikající z přírodní frakcionace izotopů, byla použita jako indikátor vlivu těžby a úpravy uranu na vodu řeky Shu. Hodnoty nerovnováhy se pohybovaly v rozmezí od 1.63 do 1.22. Vzorky s vysokou koncentrací uranu jsou charakterizovány nižšími hodnotami aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (Tab. 2.). Nejvyšší poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (1.56–1.63) byly zjištěny ve vzorcích vod odebraných z horního toku řeky Shu v místech Shortoba (vzorek 1) a Kishimshi (vzorek 2). Jasný pokles měřených poměrů aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ je evidentní po proudu od Karasu (vzorek 6) s hodnotami $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ klesajícími na ~ 1.3 a dále konstantními až do Tolebi (vzorek 16). Výrazný pokles měřených poměrů aktivit podél toho úseku řeky Shu, který zahrnuje uranová ložiska a zanechané odpady, spolu se vzrůstající celkovou koncentrací uranu, je považován za důkaz přispění technogenního uranu, migrujícího z míst antropogenně navýšených přirozených výskytů a přirozených výskytů radioaktivních látek, ležících ve studované oblasti. Nízký poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \sim 1,19$ zjištěný ve vzorku vody odebraném z přítoku řeky Shu u ložiska uranu Kamashanovka, dodává ještě větší váhu této interpretaci (Burkitbayev a kol. 2012).

Tab. 2. Koncentrace a poměr aktivit zájmových izotopů uranové řady ve vodách odebraných v řece Shu (Burkitbayev a kol. 2012).

Vzorek vody	poměr aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	koncentrace U v $\mu\text{g/l}$
<u>expedice 2008</u>		
Shortoba (vzorek 1)	1,63	7,9
Kishimshi (vzorek 4)	1,64	8
Karasu (vzorek 6)	1,29	17,3
Kurdai (vzorek 9)	1,28	20,1
Betkainar (vzorek 11)	1,24	24,4
Kainar (vzorek 12)	1,31	25,4
Tasotkel - vodní nádrž(vzorek 13)	1,32	39,2
Enbecshi (vzorek 14)	1,34	26,5
Novii Put (vzorek 15)	1,32	26
Tolebi (vzorek 16)	1,3	31,4
Aksu (vzorek 17)	1,36	38,1
<u>expedice 2009</u>		
Tokmak (vzorek 4)	1,56	9,2
Shortoba (vzorek 3)	1,47	9,2
Kishimshi (vzorek 5)	1,59	9,6
Milyanfan (vzorek 7)	1,33	14,5
Kurdai (vzorek 8)	1,31	17,5
Kasyk (vzorek 10)	1,22	19,1
přítok Shu u ložiska Kamyschanovka (vzorek 18)	1,19	43,6
rašelina u ložiska Kamyschanovka (vzorek 19)	1,14	65,9
přítok Shu u Karasu (vzorek 20)	1,41	14,6

6.3 Ložisko Nopal I., Sierra Peña Blanca, Mexiko

6.3.1 Charakteristika oblasti ložiska Nopal I.

Metody stopovače $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a jiné byly aplikovány na tok podzemní vody a transport radionuklidů u ložiska uranu Nopal I. Oblast byla předmětem průzkumu a těžby uranu v 70. letech. Později bylo toto ložisko široce studováno jako analog pro hodnocení osudu vyhořelého paliva a s ním spojených štěpných produktů v geologickém úložišti ve frakturovaném tufu nad hladinou podzemní vody. Ložisko představuje prostředí podobné navrhovanému úložišti v Yucca Mountain v USA z těchto hledisek: 1. klimaticky – semiaridní až aridní oblast, 2. strukturně – části hrást'ových struktur v terciérních ryolitových tufech na karbonátových horninách, 3. hydrologicky – umístění v oxidačním prostředí v nenasycené zóně, 200 m nebo více nad hladinou podzemní vody se zhruba podobným chemismem, a 4. chemicky, protože alterace primárního uraninitu na sekundární minerály U na ložisku Nopal I může být podobná osudu uranových palivových tyčí v geologickém úložišti. Tato měření, včetně nerovnováhy ^{238}U - ^{239}Pu , jsou použita k vymezení recentního transportu radionuklidů a hydrologických procesů v podzemní vodě na tomto místě. Rychlost proudění vody v saturované

zóně je nízká a pohybuje se kolem ~10m/rok. To poskytuje jedinečnou příležitost sledovat transport nuklidů uranové řady ve třech rozměrech od dobře definovaného zdroje, a sice rudního tělesa (Goldstein a kol. 2010).

6.3.2 Hodnoty aktivit ^{234}U a ^{238}U ve vodách ložiska Nopal I.

Vody z nasycené i nenasycené zóny byly odebrány z 12 vrtů poblíž ložiska uranu Nopal I. Část z nich je lokalizovaná přímo v systému štol tohoto ložiska. Vzorky pro analýzy řady U byly filtrovány (filtr 0.20 nebo 0.45 μm) po odběru a okyseleny na pH 1-2 vysoce čistou kyselinou dusičnou pro dlouhodobé skladování, posléze analyzovány na multistatickém hmotnostním spektrometru značky GV Sector 54. Obecně je celkový rozsah poměrů aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v nenasycované zóně (1 až 3) podobný jako v saturované (1 až 2) (Tab. 3.). Přední část štoly, vyražené přímo v ložisku, má poměr aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ blízký jedné a vyšší obsahy U, což indikuje rozpouštění horniny v sekulární rovnováze. Vzorky ze zadní část štoly mimo ložisko jsou charakteristické vysokými poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 2 až 5 a proměnlivou koncentrací U, což indikuje vysoký podíl složky dotované alfa odrazem. Konečně střední část štoly (na rozhraní ložiska a okolních hornin) představuje směs těchto dvou koncových členů. Může být přítomna i závislost na sezóně, neboť vzorky odebrané v monzunovém období (červenec-prosinec) mají spíše vyšší $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ než vzorky odebrané v období sucha (leden-červen) (Goldstein a kol. 2010).

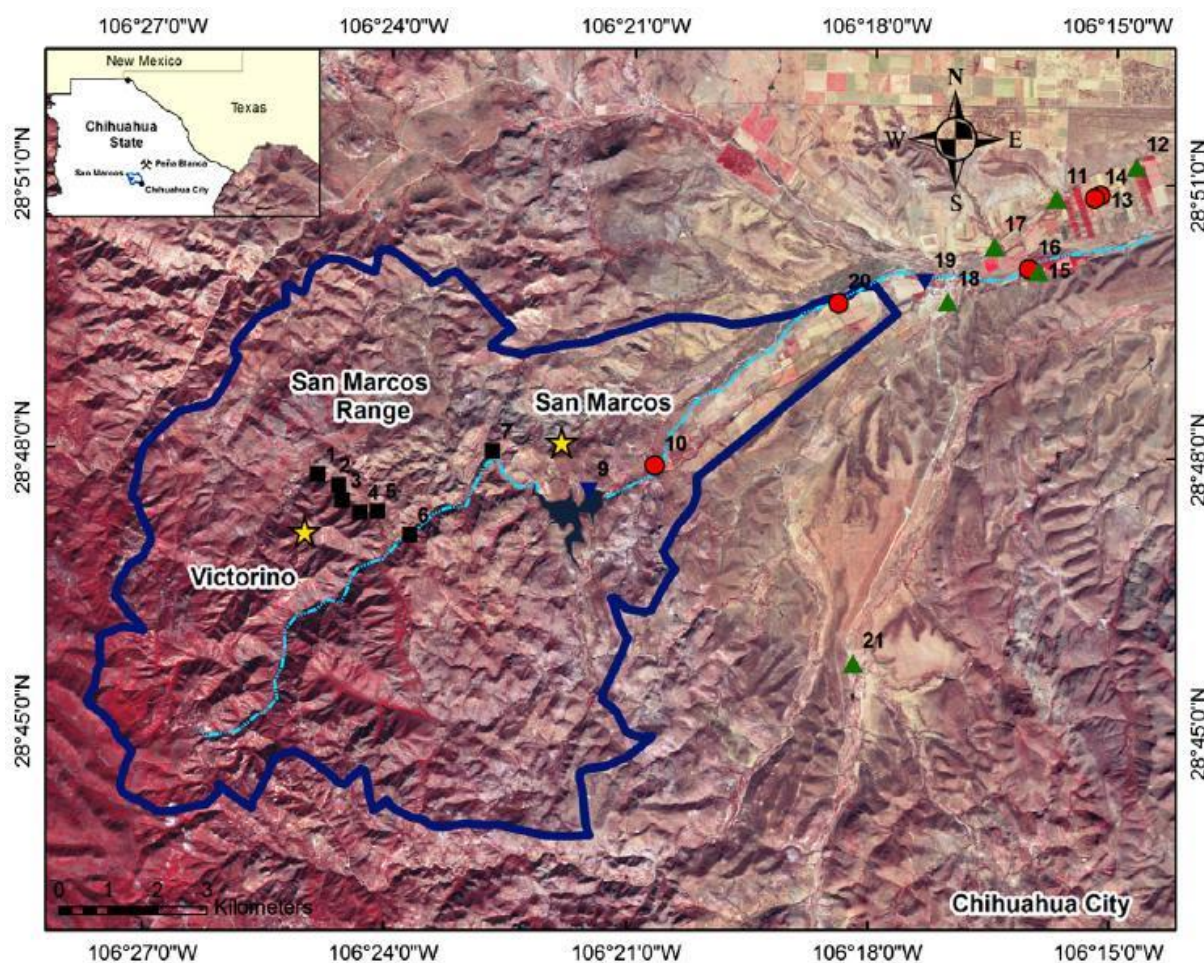
Tab. 3. Koncentrace a poměr aktivit zájmových izotopů uranové řady ve vodách odebraných v dole na ložisku Nopal I. (Goldstein a kol. 2010).

Vzorek vody	Označení	poměr aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	koncentrace U v $\mu\text{g/l}$
z nenasycované zóny			
1	AS-5	2,856	5,734
2	030701-01	2,051	10,4
3	030701-05	1,023	13,01
4	AS-1	1,06	68,46
5	AS-2	0,939	36,92
6	030701-04	0,92	16,49
7	AS-3	1,177	4,035
8	030701-03	1,173	26,96
9	AS-4	2,207	2,872
10	030701-02	2,588	1,201
ze saturované zóny			
11	AS-6	1,183	2,528
12	030701-06	2,035	5,711

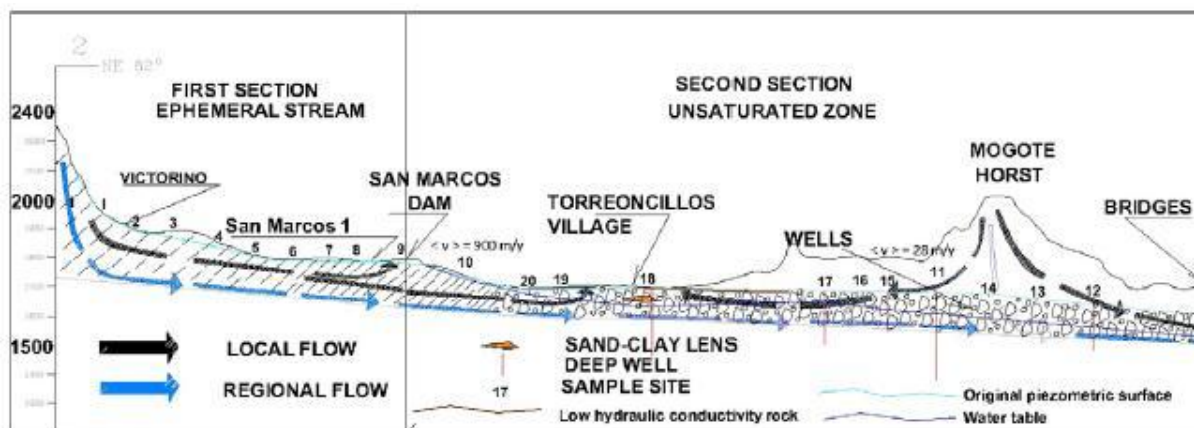
6.4 Ložisko San Marcos, Chihuahua, Mexiko

6.4.1 Charakteristika údolní oblasti ložiska San Marcos

Hlavní topografické vyvýšeniny se nacházejí v západní části oblasti (Obr. 8. a 9.). Podnebí je semiaridní, charakteristické dlouhými teplými obdobími přerušovanými krátkými obdobími dešťů s příležitostnými silnými bouřemi. Stavby toku občasných vodotečí tedy závisí na intenzitě deště. Průměrný roční úhrn srážek v roce 2009 byl 340 mm. Podklad vyvřelých hornin se na západě pánve rozkládá od severu k jihu, ale ve východní části je přerušen říčními sedimenty s jílovými čočkami. Odkryté horniny překrývají křídové a terciérní vulkanity. Nad jednotkou Peñas Azules v JV části údolí jsou bazalty. Topografický ráz reprezentují kopce a náhorní plošiny se strmými stěnami a mírnými svahy. Ignimbrity tvoří plošiny, zatímco tufy a sedimenty tvoří kopce. Říční uloženiny jsou mocné přes 220 m a pod nimi je horizont jílových čoček mocných 2–60 m. Jílový horizont, který byl z vyvýšených oblastí erodován, se považuje za past pro uranylové ionty. Nepropustná vrstva zpevněných sedimentů se vyskytuje několik metrů pod povrchem aluviálního vějíře a místy vystupuje na povrch (Montúfar a kol. 2012).



Obr. 8. Mapa řeky San Marcos s vyznačenými místy odběru vzorků vod (Montúfar a kol. 2012)



Obr. 9. Profil loužiskovou oblastí San Marcos (Montúfar a kol. 2012).

6.4.2 Hodnoty aktivit ^{234}U a ^{238}U ve vodách v oblasti ložiska San Marcos

Analýzu vody prováděli Montúfar a kol. (2012) po tři období: v květnu a listopadu 2009 a dubnu 2010. Vzorky byly odebrány do plastových nádob a uchovány v ledu, v laboratoři okyseleny HNO_3 na $\text{pH} \leq 2$ a pak uchovány při $4\text{ }^\circ\text{C}$. Většina povrchových vod byla po odběru čirá, nicméně možné hrubé suspendované částice byly odstraněny $20\mu\text{m}$ filtrem. Aktivity uranu byly stanoveny pomocí scintilačního detektoru PERALS, model 8100AB of Ordela Inc. (Escobar a kol. 1998). Rozdíly v aktivitách izotopů řady ^{238}U jsou způsobeny změnami chemismu vody při interakci voda-hornina. Výsledky těchto hodnocení poskytují informaci o řádových hodnotách parametrů charakterizujících transport izotopů řady ^{238}U v této oblasti, podobně jako u ložiska Peña Blanca. Voda postupuje rychle v občasných tocích v první části údolí, přičemž unáší U k přehradě a nižším částem údolí. V období vývoje říčního údolí tento proces způsobil vznik zón s vysokým obsahem U v jílovitých vrstvách a na dně tehdejších jezer. V oblasti San Marcos byl zjištěn obsah U až $623\text{ }\mu\text{g/l}$. Hodnoty v práci Montúfara a kol. ale leží mezi $1,0$ a $7,2\text{ }\mu\text{g/l}$ (Tab. 4.). Obsah U v nasycené zóně je vyšší než v nenasycené. To může být vysvětleno průměrnou rychlostí toku vody v nenasycené zóně, která je 20x vyšší než v saturované. Nejvyšší hodnota ($7,2\text{ }\mu\text{g/l}$) v podzemní vodě ze studny č. 15, pochází z kvartérní aluviální zvodně, v nadloží ryolitů a vápenců, nebo jen ryolitů. Voda má mnohem vyšší koncentraci U v obdobích sucha, což je pravděpodobně způsobeno vyšším výparem. Voda v přehradě má nejnižší obsah U, což je vysvětleno dominantním příspěvkem dešťové vody. Lze pozorovat, že poměr aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ je v rozmezí 1-8. Tento interval je širší než u ložiska Nopal I, kde hodnoty nepřekračují 6. Nicméně v podzemní vodě v aluvii se současný poměr aktivit pohybuje od 2,35 do 6,40, s odlehlou hodnotou 18 v jediném vzorku ze studně nejdále od ložiska U (Montúfar a kol. 2012).

Tab. 4. Koncentrace a poměr aktivit zájmových izotopů uranové řady ve vodách odebraných v dole na ložisku San Marcos (Montúfar a kol. 2012)

Vzorek vody	U, µg/l	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	U, µg/l	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	U, µg/l	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
období	5/2009		12/2009		4/2010	
3	2,8	2,8				
4	3,8	1,9	3,2	1,3		
6			1,4	1,9		
9	1	1,6	1,5	1,1	1,6	2,8
10			1,8	3,6	1,6	7,3
11			6,7	3,2	7,1	3,2
12	4,4	5,5	1,2	18	7,1	3,2
13	5,5	2,6	4,4	2,3		
14	4,9	6,3	0,14	2,6	7,5	2,5
15	7,3	2,7	4,8	6,4	5	4,6
16	1,5	1,7	2,2	1	1,8	1,3
17	4,7	5,6	3,5	2,4	4,3	2,6
18	2,5	4,6	3,7	3,2		
19			1,6	2,3		
20			1,8	2,3	3,2	1,5
21	4,1	4,1	5,3	1,2		

7. DISKUZE

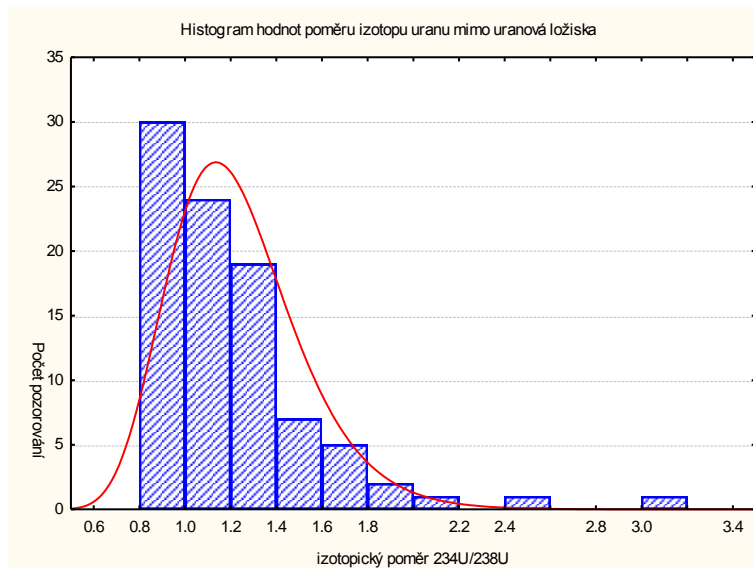
Z představených dat je zřejmé, že izotopický poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ kolísá ve značně širokých mezích; většinou dosahuje hodnot >1 , ale nejsou výjimkou ani hodnoty menší než 1.

Poměry $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ve většině vzorků vod vykazují nerovnovážné hodnoty ($>1,10$ nebo $<0,90$). Vysoké poměry (>2) mohou být způsobeny vyšším podílem loužitelného uranu způsobeným alfa odrazem ^{234}U . Z poměru aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ menších než 1 vyplývá intenzivní rozpouštění v oxidačním prostředí, stírající účinky alfa odrazu (Min a kol. 2010).

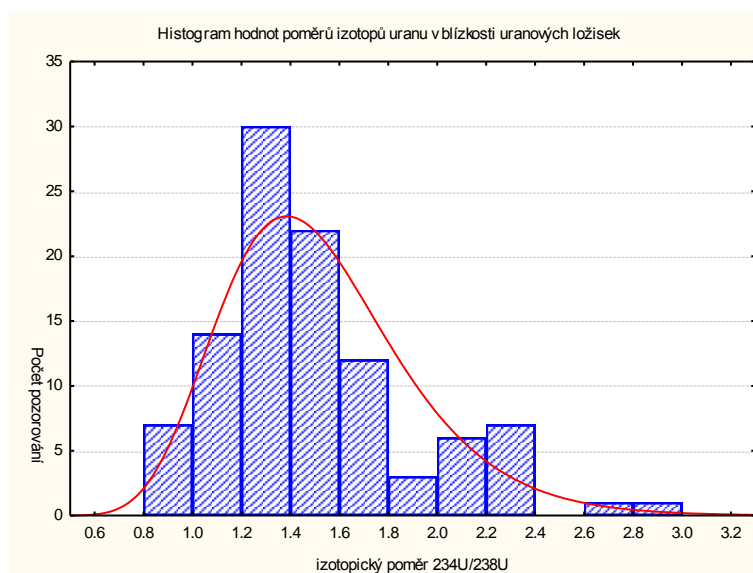
Pro srovnání rozdílů izotopického poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ve vodách v okolí U-ložisek a mimo U-ložiska byly vytvořeny histogramy četností poměrů aktivit (Obr. 10. a 11.). K vytvoření prvního pro hodnoty poměru izotopů uranu mimo uranová ložiska byla použita data z prací Chabaux, Riotte (1999), citované v kapitole 5.2 a dále Chabaux a kol. (2003), v níž uvádí data odebraná z významných světových toků (příloha I.). Druhému, histogramu hodnot poměrů izotopů uranu v blízkosti uranových ložisek, posloužila data z kapitoly 6.1 a 6.2, doplněna o měření v oblasti Pocos de Caldas v Brazílii z práce Miekeley a kol. (1992). Data byla dále základně statisticky zhodnocena (Tab. 5.); primární data extrahovaná z uvedených publikací jsou shrnuta v Příloze I.

Poměr v blízkosti ložisek a mimo tyto oblasti se v zásadě liší. Mimo ložiskové oblasti je patrný trend velmi nízkých poměrů blízký se 1. Průběh proložené křivky vykazuje strmější lognormální rozdělení

oproti křivce proložené histogramem hodnot poměrů izotopů uranu v blízkosti uranových ložisek. I když mohou v takových oblastech panovat stejné klimaticko geologické podmínky jako v blízkosti ložisek, dominantně se na dotaci vody uranem podílí vymývání zvětralinových horizontů, kde jsou oba zájmové izotopy výrazně exponovány oxidačním podmínkám. Zde pak může docházet ke kompletnímu vyluhu uranu, jehož poměr se pohybuje kolem 1, a tak i ke stírání účinku alfa-odrazu ^{234}U . Tento jev je doložen i výskytem vod se zvýšenými koncentracemi uranu, což právě hovoří i o jeho dokonalejším rozpouštění v případě bohatého rudního materiálu vystaveného zvětrávacím podmínkám.



Obr. 10. Rozložení naměřených poměrů aktivit v řekách mimo oblasti uranových ložisek. Data převzata z prací Chabaux a Riotte (1999) a Chabaux a kol. (2003).



Obr. 11. Rozložení naměřených poměrů aktivit ve vodách v blízkosti uranových ložisek. Data převzata z prací Min a kol. (2010), Burkitbayev a kol. (2012), Miekeley a kol. (1992)

Tab. 5. Základní statistické údaje hodnoceného souboru dat izotopických poměrů $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

	N dat	Průměr	Medián	Min	Max	Spodní kvartil	Horní kvartil	Rozptyl	Sm. odch.
mimo ložiska U	90	1,230	1,147	0,963	3,140	0,985	1,318	0,123	0,351
v blízkosti U-ložisek	103	1,518	1,410	0,920	2,850	1,230	1,670	0,166	0,408

Odklon od rovnováhy je do značné míry určen stupněm zvětrání půdy. V řekách, kde probíhá intenzivní zvětrávání, se poměr aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ blíží rovnovážné hodnotě 1. Oproti tomu v místech, kde je loužení méně dominantní, jako v aridních oblastech, poměr aktivit obecně vykazuje vyšší hodnoty, odrážející relativní význam frakcionace alfa-odrazy oproti úplnému rozpouštění uranu. Naopak poměr aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ve vodách v blízkosti uranových rud, které nebyly vystaveny významnému oxidačnímu loužení za poslední milión let, je blízký jednotce, odrážející sekulární rovnováhu v uranové rudě. Celkovým rozpouštěním takovýchto pevných fází přírodní vodou nebo v důsledku těžební a úpravnické činnosti (např. vyluhování z nově založených hald) vznikají kontaminované povrchové vody s $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \sim 1$, jak upozornil ve své práci Burkitbayev a kol. (2012).

Za sníženými poměry v bezprostřední blízkosti ložisek v případě jejich roztěžení i zázemí uranového úpravárství, tedy čistě antropogenními zásahy, stojí opět exponování velkého povrchu částic oxidaci. Dále od zdroje a zásahu po proudu vodotečí, odvodňujících ložiskovou oblast, pak sledujeme trendy nárůstu poměru aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v případě, kdy neprobíhá výraznější oxidační zvětrávání. Tato závislost vychází z předpokladu, že dochází dynamikou proudu toku ke konstantnímu nárůstu velkého množství nově obnažených neoxidovaných minerálních fází, jež dominantně uvolňují do roztoku ^{234}U alfa odrazem. Výsledné zvýšené poměry mohou být dalšími příspěvky vod dále vystaveny následným změnám s postupně se měnícími hydrogeologickými podmínkami.

8. ZÁVĚR

Studium poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ může být prospěšné nejen pro datování kvartérních sedimentů na bázi CaCO_3 , ale ukazuje se, že je i vhodným nástrojem výzkumu v ložiskové, environmentální geologii a hydrogeologii. Získaná data a výsledky studia poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mohou být účinným indikátorem vlivu antropogenní činnosti v oblasti ložisek uranu. Jeho význam nabývá na vážnosti v případě hustšího zalidnění daného regionu, využitím půdního fondu nebo vody pro potřeby obyvatelstva. Dále lze získat cenné informace pro plánování výstavby úložiště vyhořelého jaderného paliva.

Rozdíl v poměrech izotopů mezi kontaminovanou a okolní vodou v blízkosti ložisek uranu může být využit k identifikaci zdroje uranu a vyhodnocení příspěvku technogenního uranu k celkové koncentraci.

9. POUŽITÁ LITERATURA

Bourdon B., Turner S., Henderson G.M., Lundstrom C.C. (2003): Introduction to U-series Geochemistry. In: Uranium-Series Geochemistry. Ed: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C., Turner S.P. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52. The Mineralogical Society of America, Washington DC. str. 1-21

Brennecke G. A., Borg L. E., Hutcheon I. D., Sharp M. A., Anbar A. D., 2010. Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: Understanding the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ fractionation mechanism. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1–4): 228-233.

Burkitbayev M., Matveyeva I., Nazarkulova S., Uralbekov B., Vintró L. L., 2012. Uranium series radionuclides in surface waters from the Shu river (Kazakhstan). *Journal of Environmental Monitoring*, 14: 1190-1195

Durrance E.M., Horwood E., 1986. *Radioaktivita v geologii - principy a aplikace*. Market Cross House, Chichester, 441 str.

Escobar G., Tomé V., Lozano J.C., Sanchez M., 1998. Extractive procedure for uranium determination in water samples by liquid scintillation counting. *Appl. Radiat. Isotop*, 49(7): 875–883.

Goldstein S., Fattah A. A., Murrell M., Dobson P., Norman D., Amato R., Nunn A.J., 2010. Uranium-Series Constraints on Radionuclide Transport and Groundwater Flow at the Nopal I Uranium Deposit, Sierra Peña Blanca, Mexico. *Environ. Sci. Technol.*, 44(5): 1579–1586.

Henderson G. M., O'Nions R. K., 1995. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios in quaternary planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(22): 4685–4694.

Chabaux F., Riotte J., 1999. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1263–1275.

Chabaux F., Riotte J. and Dequincey O., 2003. U-Th-Ra Fractionation During Weathering and River Transport. In: Uranium-Series Geochemistry. Ed: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C., Turner S.P. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52. The Mineralogical Society of America, Washington DC. str. 533-576

Jarka P., 1993. *Uran-polymetalická mineralizace Jánské žíly, Příbram-Březové Hory, ČR: Alfa-spektrometrické stanovení radionuklidů*. MS diplomová práce, ÚGMNZ PřF UK, Praha, 45 str., 4 příl.

Jelínek E, Košler J, Pačesová M., 1997. *Základy izotopové geologie a geochronologie – radigenní izotopy*. Karolinum, Praha, 115 str.

Kigoshi K. 1971. Alpha-recoil thorium-234: dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature. *Science* 173: 47-48.

Majer V., 1981. *Základy jaderné chemie*, SNTL, Praha, 612 str.

Miekeley N., Linsalata P., Osmond J.K., 1992. Uranium and thorium isotopes in groundwaters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro natural analogue sites, Poços de Caldas, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 45(1–3): 345–363.

Min M., Peng X., Qiao H., 2010. *Uranium-series disequilibria in the groundwater of the Shihongtan sandstone-hosted uranium deposit, NW China*. <http://paper.edu.cn>, 12 str.

Montúfar J.C., Cortés M.R., Cortés I. A. Valdez S.E., Octavio Garza R.H., Ronquillo D.P., Peraza E.H., Villalobos M.R., Cabrera M.E., 2012. Uranium-series isotopes transport in surface, vadose and ground waters at San Marcos uranium bearing basin, Chihuahua, Mexico. *Applied Geochemistry* 27: 1111-1122.

Osmond J.I., Cowart J.B., Ivanovich M., 1983. Uranium Isotopic Disequilibrium in Ground Water as an Indicator of Anomalies. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 34(1): 283-308.

Richards D.A., Dorale J.A., 2003. Uranium-series Chronology and Environmental Applications of Speleothems. In: *Uranium-Series Geochemistry*. Ed: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C., Turner S.P. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 52. The Mineralogical Society of America, Washington DC. str. 407-460

Wedepohl K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 59(7): 1217-1239.

Zimák J., Zelenka J., Štelcl, J., 2003. *Přirozená radioaktivita horninového prostředí v jeskyních Slovenské republiky*. Vydavatelství Univerzita Palackého, Olomouc. 82 str.