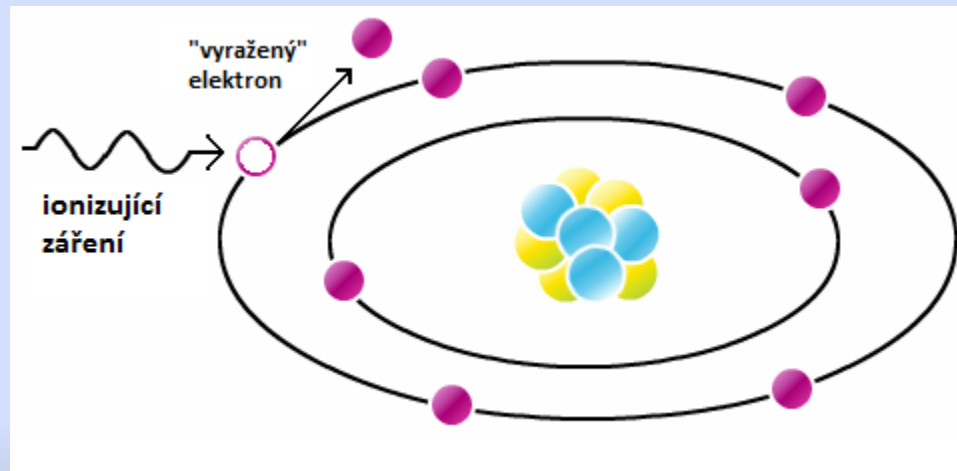


Radioaktivita, uran, radium,
thorium

Ionizující záření

- Ionizace – děj při kterém se z neutrálně nabytého atomu stává iont.
- Ionizační záření – záření dostatečně silné na to, aby bylo schopno „vyrazit“ elektron z obalu atomu.



Příklady různých aplikací elektromagnetického záření



Pásmo radiových vln

Mikrovlnné záření

Infračervená oblast

Viditelné světlo

Ultrafialová oblast

RTG záření

Záření gama

Kosmické záření

Neionizující záření

Ionizující záření



Frekvence

10^4 10^5 10^6 10^7 10^8 10^9 10^{10} 10^{11} 10^{12} 10^{13} 10^{14} 10^{15} 10^{16} 10^{17} 10^{19} 10^{21} 10^{23}

Energie

10^{-10} 10^{-9} 10^{-8} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 1 10^1 10^2 10^4 10^6 10^8 10^{10}

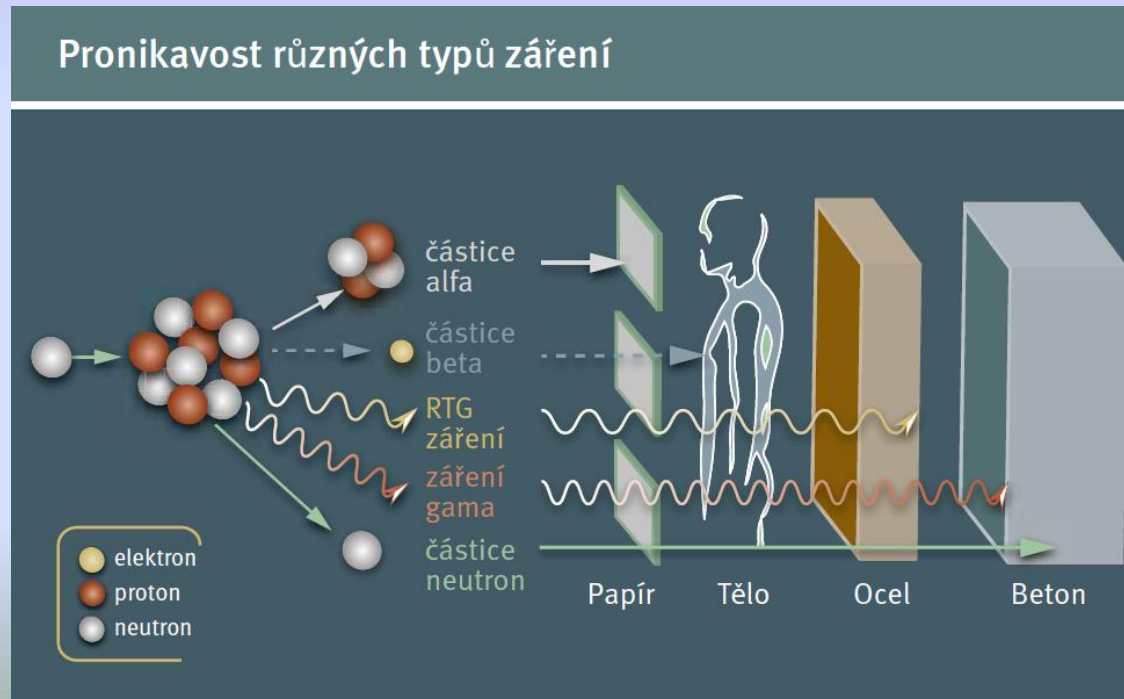
Neionizující záření nemá dostatek energie (měřené v elektronvoltech – eV) k tomu, aby vyvolalo změny v atomech a molekulách

Přírodní radioaktivita a její rozdělení

1. kosmické záření
2. Přírodní radionuklidy – dále dělíme do 3 skupin
 - a) Kosmogenní radionuklidy – vznikají průběžně jadernými reakce při interakci kosmického záření se stabilními prvky v atmosféře. Nejznámějšími jsou ^{14}C , ^3H , ^7Be , ^{22}Na .
 - b) Sekundárně vzniklé radionuklidy, vzniklé přeměnou původních – primordiálních radionuklidů. Původně byly v přírodě známy 4 přeměnové řady - uran-radiová (od ^{238}U), thoriová (od ^{232}Th), aktiniová (od ^{235}U) a neptuniová (od ^{237}Np).
 - c) Primordiální (původní) radionuklidy vzniklé v raných stádiích vesmíru, které se dosud na Zemi vyskytují díky dlouhému poločasu přeměny (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{40}K , ^{87}Rb).

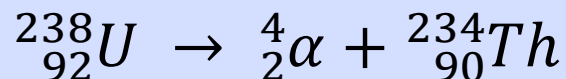
Radioaktivní záření

- Při radioaktivní přeměně (rozpadu) dochází k vyzáření částice z jádra atomu.
- Základní typy přeměny – α , β^\pm (a EZ), γ
- Každé záření má jinou pronikavost hmotou.



Přeměna α

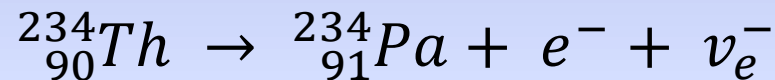
- Při přeměně α dojde k emitování α -částice z jádra atomu.
- α -částice – rychle letící jádra helia ${}^4\text{He}$ (2 protony a 2 neutrony)
- S přeměnou α se setkáváme u těžších jader (olovo a výše), existuje však několik výjimek u vzácných zemin.
- Při přeměně α se prvek posune v periodické tabulce o dva doleva:



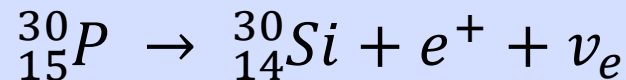
- Pronikavost záření α je velmi nízká, k zastavení stačí list papíru nebo tenká vrstva kůže, problém však nastává dochází-li k vyzařování α -částic radionuklidy usazenými v plicích (problematika radonu).
- Příklady α -zářičů: ${}^{238}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$, ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{226}\text{Ra}$, ${}^{222}\text{Rn}$

Přeměna β

- Přeměnu β můžeme rozdělit na β^- , β^+ a EZ (elektronový záchyt)
- Za částice β považujeme elektrony a pozitrony.
- Při přeměně β^- dojde v jádru atomu k přeměně neutronu na proton za vyzáření elektronu a antineutrína, atom se tedy posune v tabulce o jedno místo vpravo:



- Při přeměně β^+ dojde v jádru atomu k přeměně protonu na neutron za vyzáření pozitronu a neutrína, atom se tedy posune v tabulce o jedno místo vlevo:



- Příklady β zářičů: ${}^{218}\text{Po}$ (β^-), ${}^{90}\text{Sr}$ (β^-), ${}^{228}\text{Ra}$ (β^-), ${}^{55}\text{Co}$ (β^+), ${}^{52}\text{Fe}$ (β^+)

Přeměna β

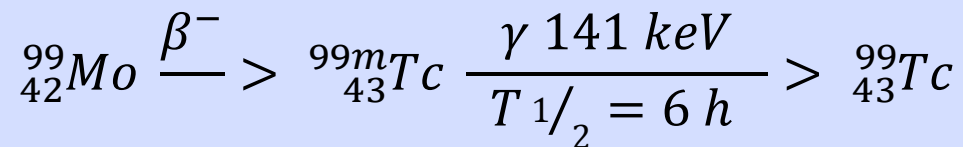
- Elektronový záchyt (EZ/EC) – je speciální typem jaderném přeměny, protože je jediný, na kterém se podílí i obal atomu.
- Při EZ dojde k zachycení elektronu z vnitřní slupky obalu atomu a následné přeměně protonu na neutron a vyzáření neutrina. Atom se tedy posune v tabulce o jedno místo vlevo:



- Uvolněné místo po elektronu je rychle některým z vnějších elektronů a rozdíl energií mezi jednotlivými slupkami (pozicemi elektronů) se vyzáří v podobě charakteristického RTG záření.

Přeměna γ

- Záření α a β jsou záření částicové povahy, oproti tomu je záření γ povahy elektromagnetické, jedná se o fotony s velmi vysokou energií.
- Gama záření je často doprovodným zářením při přeměně α a β
- Jádra některých atomů se po přeměně α a β mohou dostat excitovaného (metastabilního) stavu, takové jádro má přebytek energie, kterého se zbaví emisí gama záření, některá jádra v tomto stavu setrvávají po dobu ms, jiná i mnoho hodin:



- Záření γ je velice nebezpečné svojí pronikavostí.
- Významným γ -zářičem je ${}^{226}\text{Ra}$.

Další typy přeměny

- Spontánní (samovolné) štěpení (SF) – uplatňuje se u velmi těžkých jader, poprvé bylo pozorováno u uranu. Dochází k samovolnému rozpadu jádra na dvě srovnatelně těžká jádra, tento typ přeměny je žádaný hlavně pro potřeby jaderné energetiky a výroby atomových bomb.
- „Cluster decay“ (CD) – při této přeměně je z jádra těžkých atomů emitován shluk protonů a neutronů větší než částice α , ale menší než jádra vzniklá spontánním štěpením.
- Emise neutronu – u jader s přebytkem neutronů, vznikajících např. procesem spontánního štěpení.
- Emise protonu – u jader s velkým přebytkem protonů může docházet k jejich emisi – konkurent přeměny β^- .

Specifická aktivita

- Definuje množství radioaktivity (počet přeměn) v určitém množství radionuklidu (g, cm³, l).

	U-234	U-235	U-238	Total
atomové %	0.0054%	0.72%	99.275%	100%
hmotnostní %	0.0053%	0.711%	99.284%	100%
aktivita %	48.9%	2.2%	48.9%	100%
Aktivita v 1 g U _{přírod.}	12 356 Bq	568 Bq	12 356 Bq	25 280 Bq
specifická aktivita	231,3 MBq/g	80 011 Bq/g	12 445 Bq/g	
poločas přeměny	244,500 y	703.8 · 10 ⁶ y	4.468 · 10 ⁹ y	

- Čím vyšší je aktivita radionuklidu tím kratší je jeho poločas přeměny.

Jednotky a veličiny

- [eV] – elektronvolt – odpovídá kinetické energii, kterou získá elektron urychlený ve vakuu napětím jednoho voltu.

$$1 \text{ eV} = 1,602 * 10^{-19} \text{ J}$$

- [Bq] Bequerel – vyjadřuje aktivitu – 1 Bq je roven právě jednomu jadernému rozpadu (přeměně) za 1 s, vyjadřuje aktivitu.

$$1 \text{ Bq} = \frac{1 \text{ přeměna}}{1 \text{ s}}$$

- [Ci] Curie – vyjadřuje aktivitu – starší jednotka radioaktivity, je rovna aktivitě 1 g radia-226

$$1 \text{ Ci} = 3,7 * 10^{10} \text{ Bq}$$

Jednotky a veličiny

- Sdělená energie ε – energie, která je předána látce ionizujícím zářením – [J, eV] (1 elektronvolt = $1,602 \times 10^{-19}$ joulů)
- (Absorbovaná) dávka D – je základem pro další veličiny, je to podíl střední sdělené energie (množství energie) pohlcené v látce o dané hmotnosti – jednotkou je Gray, jednotka dostala název po anglickém fyzikovi a radiobiologovi Haroldu Grayovi [Gy] = [J.Kg⁻¹] – $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$, dříve rad – $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$

$$D = \frac{d\varepsilon}{dm}$$

Jednotky a veličiny

- Dávkový ekvivalent H – je součinem dávky D ve tkáni a jakostního činitele Q (bezrozměrný, různá biol. Účinnost záření, pro fotony = 1, pro záření β tritia = 2, pro záření α = 25, neutrony = 25). Jednotkou je opět J.kg^{-1} ale název jednotky se liší – [Sv] sievert – podle Rolfa Sieverta

$$H = DQ$$

- Pro záření γ – absorbovaná dávka \cong dávkový ekvivalent

Jednotky a veličiny

- Dávkový příkon \dot{D} – je přírůstek dávky D za čas t – [Gy.h⁻¹]

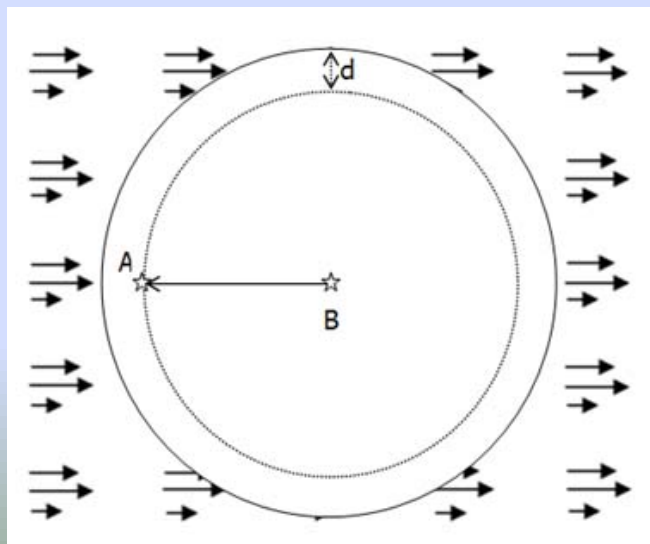
$$\dot{D} = \frac{dD}{dt}$$

- Příkon dávkového ekvivalentu – množství energie pohlcené za jednotku času, většinou za hodinu – [Sv.h⁻¹]

$$\dot{H} = \frac{dH}{dt}$$

Jednotky a veličiny

- Příkon prostorového dávkového ekvivalentu $\dot{H}^*(10)$ je definován na základě hodnoty dávkového ekvivalentu v bodě jednoduchého fantomu, tzv. ICRU koule. To je koule z tkáňově ekvivalentního materiálu (30 cm v průměru, ICRU (měkká) tkáň s hustotou 1 g.cm^{-3} a hmotnostního složení: 76,2 % kyslík, 11,1 % uhlík, 10,1 % vodík, a 2,6 % dusík). *ICRU – international commission on radiation units*



Jednotky a veličiny

Radiační ochrana

- Ekvivalentní dávka – (vztahuje se na tkáň či orgán), w_R je radiační váhový faktor, který je bezrozměrný a je velmi podobný jako jakostní činitel (fotony = 1, elektrony = 1, neutrony = 5-20 podle energie, částice α = 20) a $D_{T,R}$ je střední absorbovaná dávka ve tkáni či orgánu.

$$H_T = w_R \cdot D_{T,R}$$

- Efektivní dávka – kde w_T je tkáňový váhový faktor, je různý pro každý orgán (gonády = 0,20, červená kostní dřeň, tlusté střevo, plíce, žaludek = 0,12, močový měchýř, mléčná žláza, játra, jícn, štít. Žláza = 0,05, kůže a povrch kostí = 0,01, ostatní = 0,05)

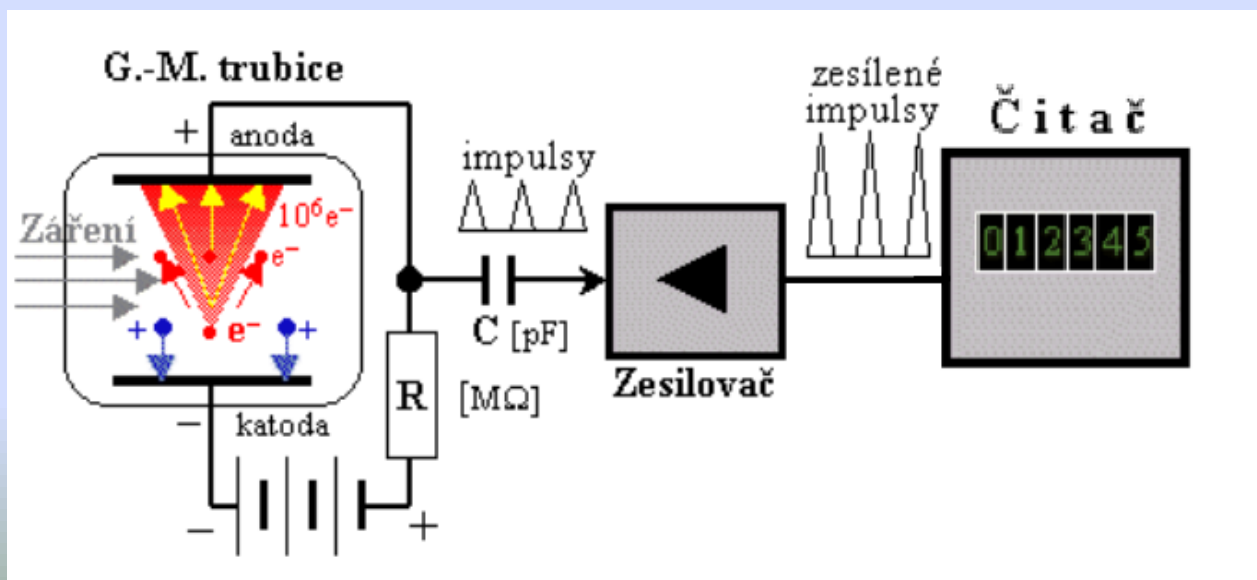
$$E = \sum w_T \cdot H_T$$

Měření radiace - γ

- Terénní měření PPDE se provádí v zásadě 2 druhy přístrojů.
- Přístroje které jsou vybaveny Geiger-Mullerovým detektorem (GM trubice) a scintilační detektory.
- V prvním případě se jedná o zařízení, které nám dává informaci pouze o „síle“ záření, není však schopen rozlišit jednotlivé radioizotopy.
- Výhodou GM detektorů je nízká cena (cca 10-50 000 Kč) a malý rozměr.
- Přístroje vybavené scintilačním detektorem nám dávají informaci spektru (jaké radioizotopy se nachází v měřeném vzorku).
- Nevýhodou přístrojů se scintilačním detektorem jsou větší rozměry a vyšší cena (>100 000 Kč).

Geiger-Mullerův detektor

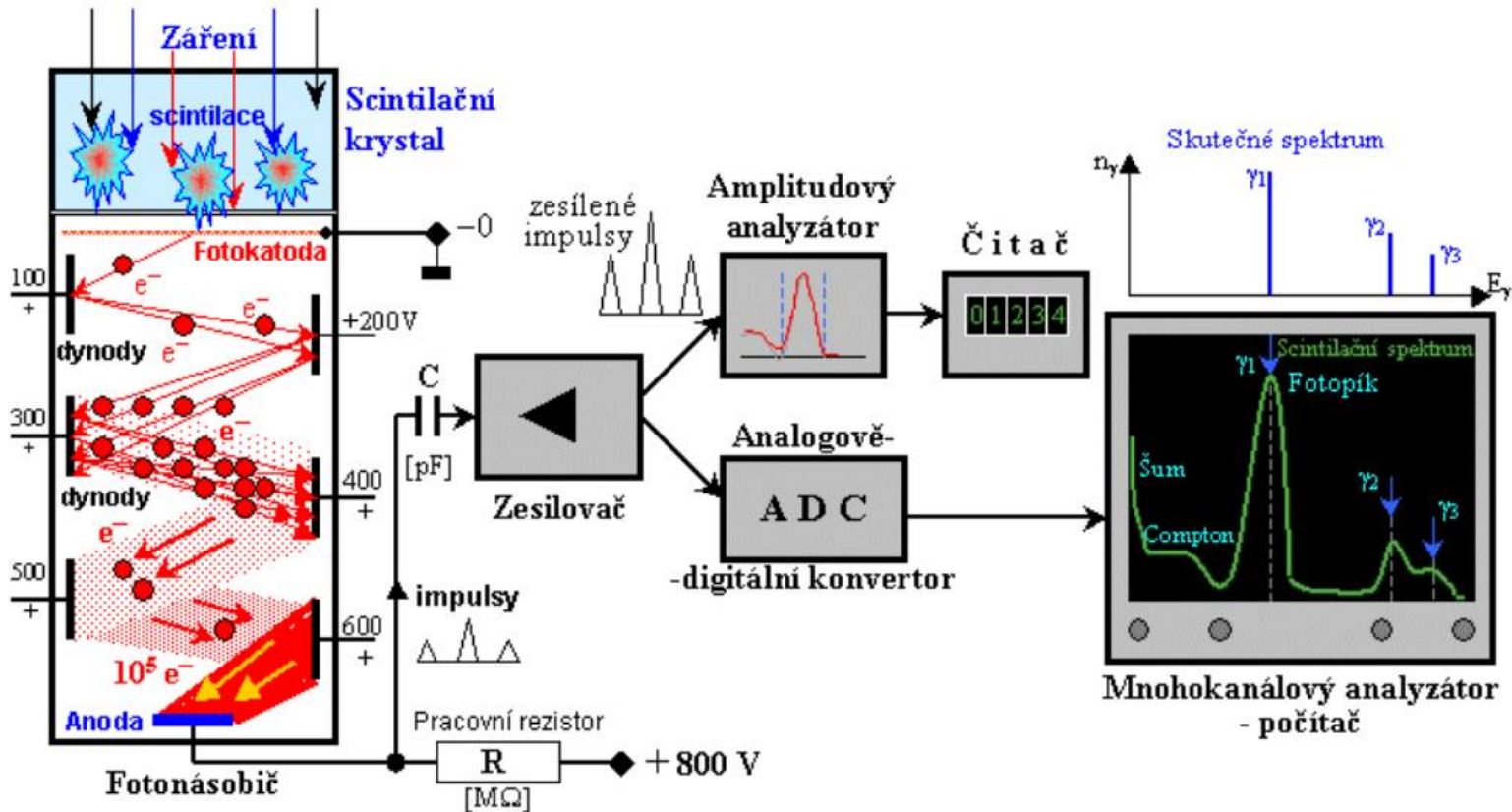
- GM detektor funguje na principu komory naplněné inertním plynem (většinou vzácný plyn), při vniknutí ionizujícího záření dochází k ionizaci plynu a pohybu e^- směrem k anodě.
- Vzniká tak napěťový impuls, který je dodatečně zesílen zesilovačem a zaznamenán.
- Dojde k převedení ionizujícího záření na elektrický impuls.



Scintilační detektory

- Scintilace je jev při kterém jsou určité látky schopny reagovat na kvanta ionizujícího záření světelnými záblesky.
- Pro měření záření γ se běžně používají scintilační krystaly NaI(Tl) – jodid sodný aktivovaný thaliem.
- Při vniknutí záření do scintilačního krystalu dojde k pohlcení a přeměně záření na záblesk ve viditelném spektru.
- Záblesk dále putuje do fotonásobiče, kde nejdříve při dopadu na fotokatodu (velmi tenká vrstva SbCs_3) z jejího materiálu vyrazí elektrony (fotoelektrický jev).
- Elektrony dále putují fotonásobičem přes sérii dynod (fungují jako elektronové násobiče) na kterých je vysoké kladné napětí a při dopadu e^- jsou z kovu dynod uvolňovány další elektrony.
- Vzniklý proud e^- tvoří měřitelný elektrický impulz dále zpracovaný přístroji.

Scintilační detektory

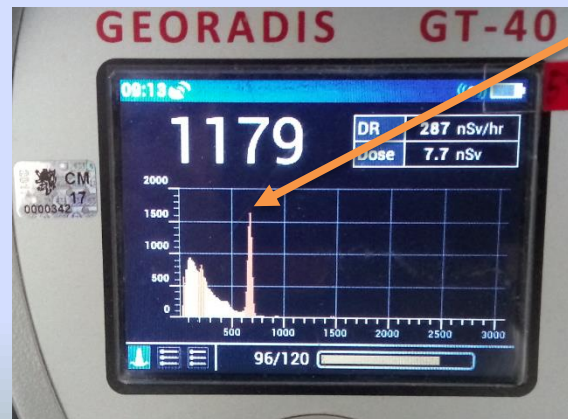


Scintilační sonda

Vojtěch Ullmann

Scintilační detektory

- Přístroje dávají základní informaci o spektru, ze kterého pak určí předběžné zastoupení/aktivitu nuklidů.
- Při tomto měření bylo použito ^{137}Cs , u kterého má doprovodné záření γ výrazný peak na hodnotě 661,66 keV.

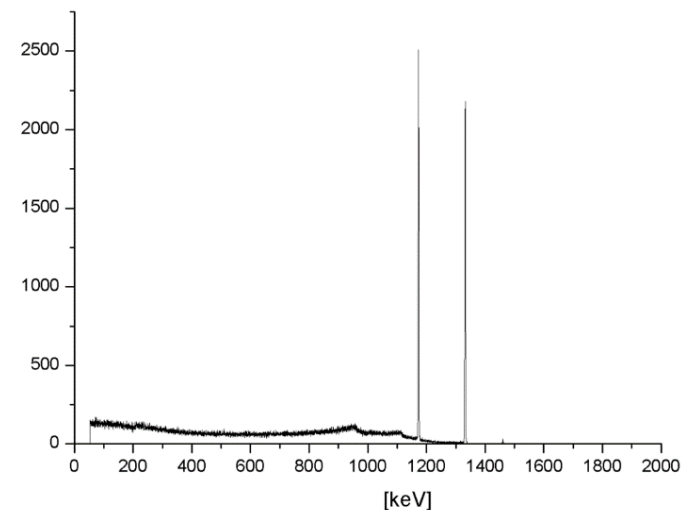
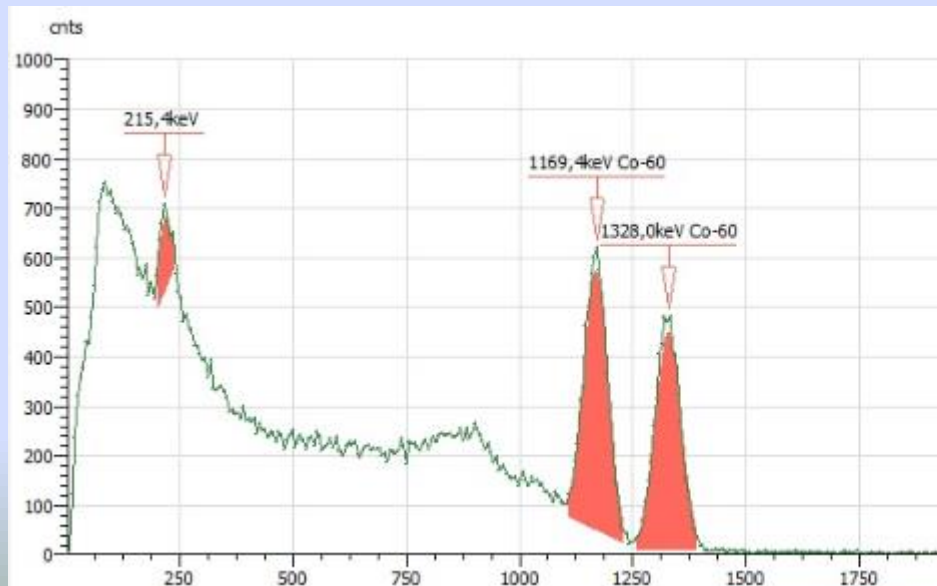


AreaE_300			
1	K	1.15 +/- 0.12	%
2	U	5.8 +/- 0.6	ppm
3	Th	6.5 +/- 1.3	ppm
4	Cs-137	252 +/- 1.0	kBq/m2
5	Dose	4.8	nSv

Measurement completed

Scintilační detektory

- Polovodičové – germaniové nebo křemíkové
- Nevýhodou je potřeba chlazení na teplotu kapalného dusíku a také vysoká cena.
- Výhodou je, že jsou mnohem přesnější než NaI(Tl).



Měření záření α

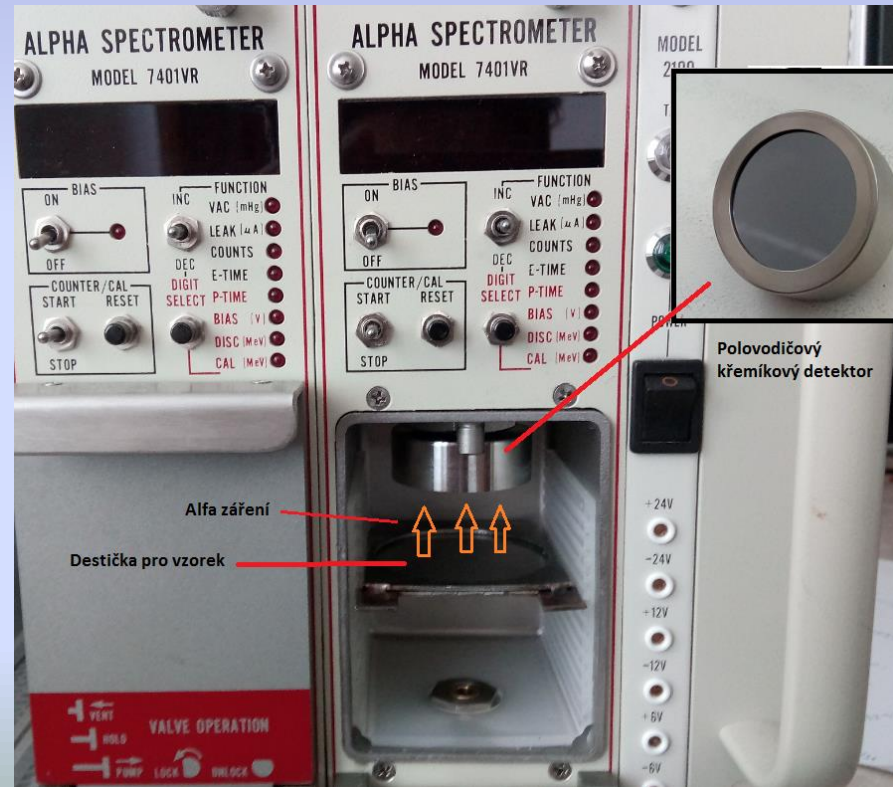
- Opět je využíváno scintilace.
- Měření radonu probíhá v tzv. Lucasových komorách (viz kapitola radon)
- Problém se zářením α je jeho velmi malá pronikavost.
- Některé α -zářiče se dají určit pomocí jejich doprovodného záření γ , v mnoha případech je ale slabá nebo žádné.
- Obsah některých radionuklidů je možné určit přes produkty jejich přeměny.
- U ostatních se používá α spektrometrie.

α -spektrometr

- Důležitá je příprava vzorku.
- Je důležité použít co nejtenčí vrstvičku vzorku aby nedocházelo k zachycování α -částic ve vzorku samotném.
- V některých případech je možné vzorek na destičku odpařit.
- Vzorek se vloží pod polovodičový křemíkový detektor v komůrce, která je následně vyvakuována, aby nedocházelo k interakci α -částic s molekulami vzduchu.
- Podle geometrie vzorku se vybere správná vzdálenost vzorku a detektoru (jednotky cm).
- Při nárazu α -částice na detektor opět dochází k přeměně záření na elektrický impulz.

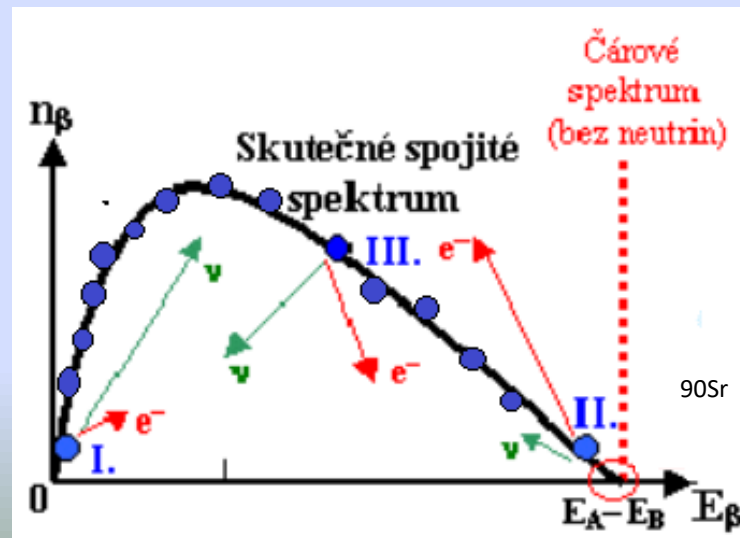
α -spektrometr

- Je důležité použít co nejtenčí vrstvičku vzorku aby nedocházelo k zachycování α -částic ve vzorku samotném.
- V některých případech je možné vzorek na destičku odpařit.
- Vzorek se vloží pod polovodičový křemíkový detektor v komůrce, která je následně vyvakuována, aby nedocházelo k interakci α -částic s molekulami vzduchu.
- Podle geometrie vzorku se vybere správná vzdálenost vzorku a detektoru (jednotky cm).
- Při nárazu α -částice na detektor opět dochází k přeměně záření na elektrický impulz.



β spektrometrie

- β spektrometrie je kvůli povaze částic β v podstatě nemožná.
- Při záření α vzniká nové jádro atomu a α -částice, při záření γ je z jádra atomu emitován vysoce energetický foton – ale opět je výsledkem částice γ a jádro atomu.
- Při β záření ovšem vzniká ještě 3. částice – neutrino, což způsobuje problém s rozdělením energií a spektrum je spojité.

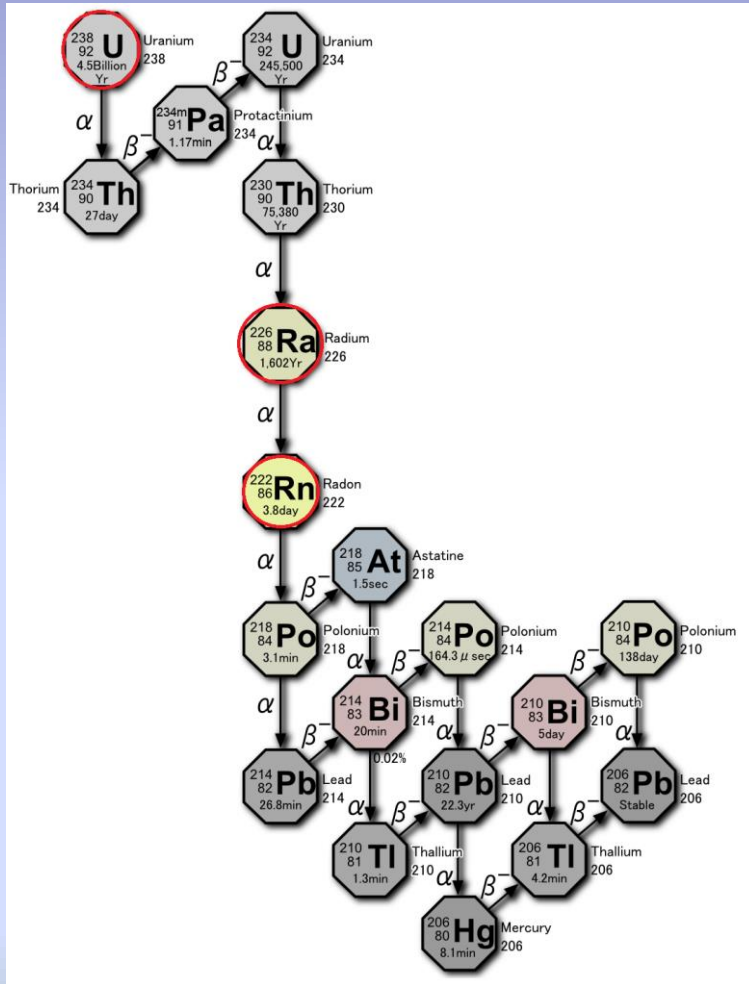


Přeměnové řady

- Většina radioaktivních izotopů se ihned nepřemění na stabilní izotop, ale projde sérií přeměn, která zahrnuje velké množství dceřiných radioizotopů.
- Je známo mnoho krátkých přeměnových řad u kterých se uplatňuje přeměna β , tyto krátké přeměnové řady jsou typické pro „lehčí prvky“.
- Pro prvky těžší než olovo byly v přírodě známy pouze 4 přeměnové řady
- Thoriová
- Neptuniová – dnes se v přírodě vyskytují pouze 2 izotopy
- Uran-radiová
- Aktiniová/plutoniová

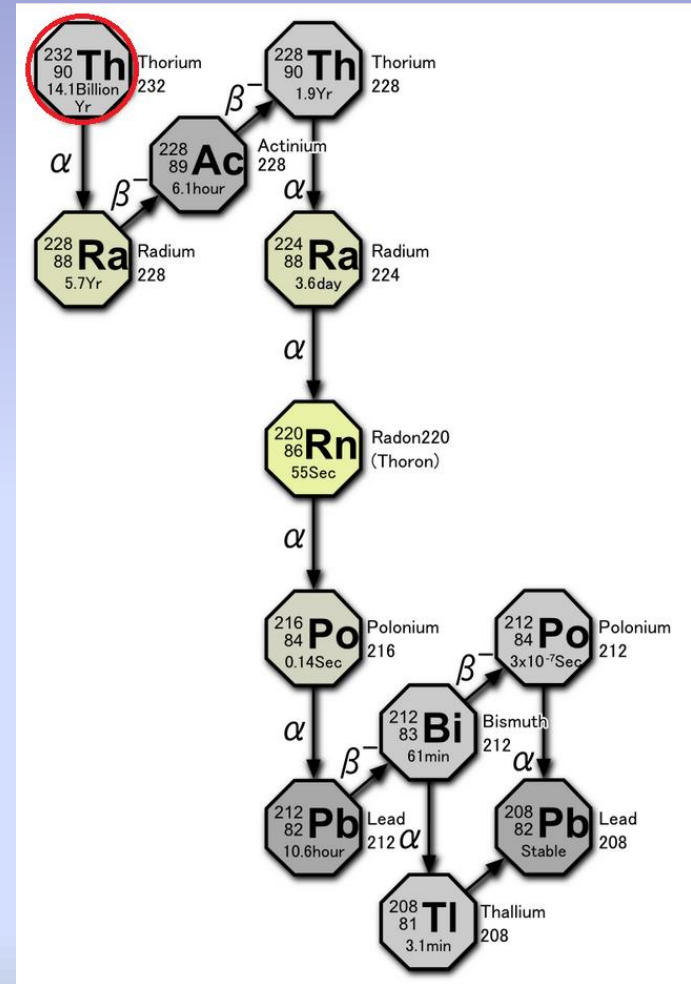
Přeměnové řady

Uran-radiová přeměnová řada



Tosaka 2008

Thoriová přeměnová řada



Tosaka 2008

V této prezentaci se budeme podrobně zabývat radioizotopy U, Ra, Rn a Th.

U, Ra, Rn, Th

- Každý z těchto prvků má mnoho izotopů, důležité je, že žádný není stabilní a všechny podléhají jaderné přeměně.
- V této prezentaci se budeme věnovat jen těm nejdůležitějším – v přírodě nejvíce zastoupeným
- Izotopy uranu: ^{238}U (99,274 %) a ^{235}U (0,720 %)
- Izotopy thoria: ^{232}Th (99,98 %)
- Izotopy radia a radonu se v přírodě vyskytují ve stopovém množství, nejdůležitějšími jsou však izotopy ^{226}Ra a ^{222}Rn protože mají ze všech svých radioizotopů nejdelší poločas přeměny (1600 let a 3,82 dnů)

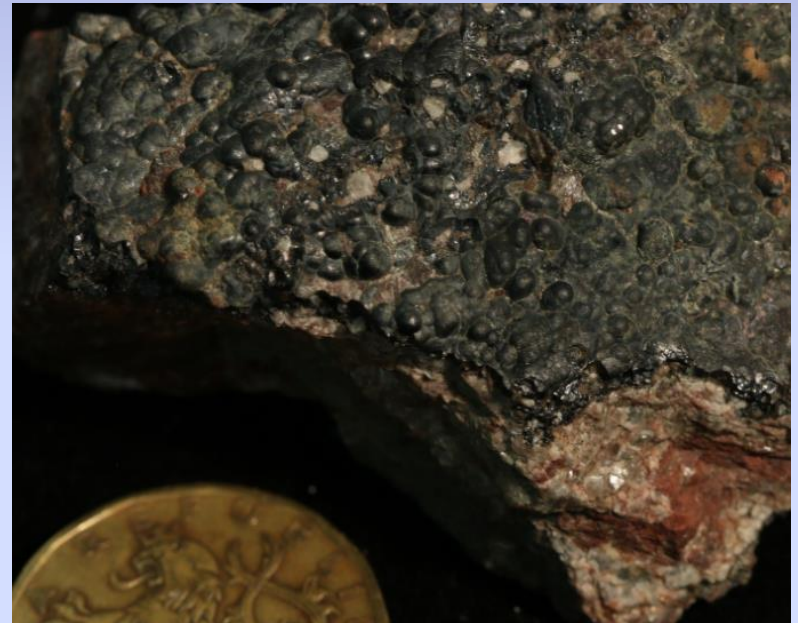
Uran



<http://nevada-outback-gems.com>

Carnotite – důležitá ruda uranu

Uraninit – primární minerál uranu



Izotopy uranu

- Známých je více než 20 izotopů uranu, z nichž některé mají 1 až 2 metastabilní stavy
- V drtivé většině se u izotopů uranu uplatňuje přeměna α , ve velmi malé míře se uplatňují i jiné typy přeměny – přeměna β , elektronový záchyt, spontánní štěpení, cluster decay...
- Nejdůležitějšími izotopy jsou ^{238}U (99,247 %) a ^{235}U (0,720 %), tyto izotopy jsou jediné primordiální izotopy uranu.
- Primordiální izotopy jsou ty, které ve své současné podobě existovali už před vznikem Země.
- Poločas rozpadu ^{238}U je $4,468 \times 10^9$ let

Výskyt uranu v přírodě

		sedimenty		
	vyvřelé horniny	pískovce	břidlice	karbonátové
U (ppm)	2,8	1,0	4,5	2,2

- Uran se v přírodě vyskytuje prakticky všude.
- Z hornin se uran uvolňuje do vody, je vstřebáván rostlinami, ze kterých se následně dostává do živočichů.
- Jedním z dceřiných produktů uranu je radon – radioaktivní plyn

Části středočeského plutonu	U (ppm)
gabra, gabrodiority ^(Hem 1985)	1–2
sázavský (sever)	2,7
sázavský (jih)	6,1
bohutínský a padrtský	4–5
požárský	2,6
maršovický	4,8
klatovský	4,1
kozlovický	3,4
benešovský	6,3
blatenský	6,1
červenský	4,9
těchnický	6
říčanský	5,2
sedlecký	9,6
dehetnický	8,7
okrajový	4,7
táborský	9,8
sedlčanský	13,3
Čertova břemene	15,9
žilné leukokratické žuly	4–7

Výskyt v přírodě

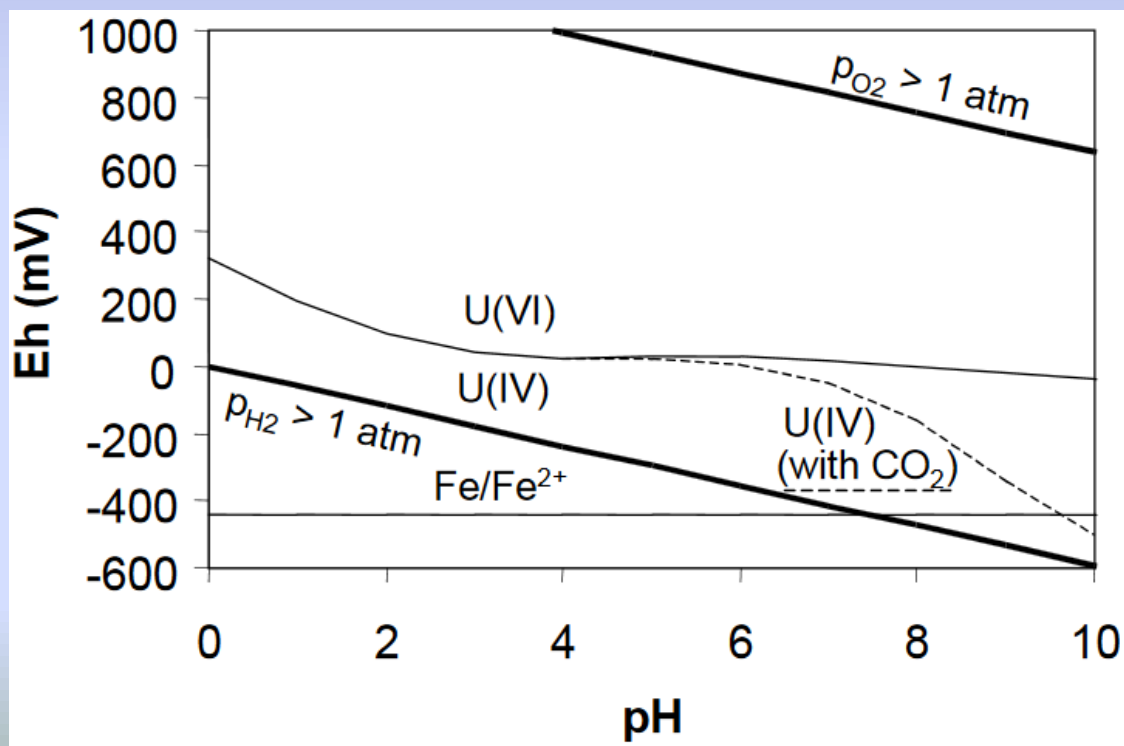
- Je známo více než 200 specií uranu od oxidů a hydroxidů přes uhličitanové a fosfátové komplexy po arsenáty a křemičitany.
- Jsou známé 4 oxidační stavy uranu: +3, +4, +5 a +6.
- Nejběžnějšími formami uranu jsou U^{+4} a U^{+6} . Rozpuštěná forma U^{+3} ve většině případů lehce oxiduje na U^{+4} a U^{+5} se oproti U^{+4} a U^{+6} vyskytuje jen velmi málo (Krupka a Serne 2002).
- Uran je přítomen téměř ve všech přírodních vodách v koncentracích okolo 0,1 – 10 $\mu\text{g/l}$. Vyšší koncentrace $>1 \text{ mg/l}$ se mohou vyskytovat v asociaci s ložisky U (Hem 1985).

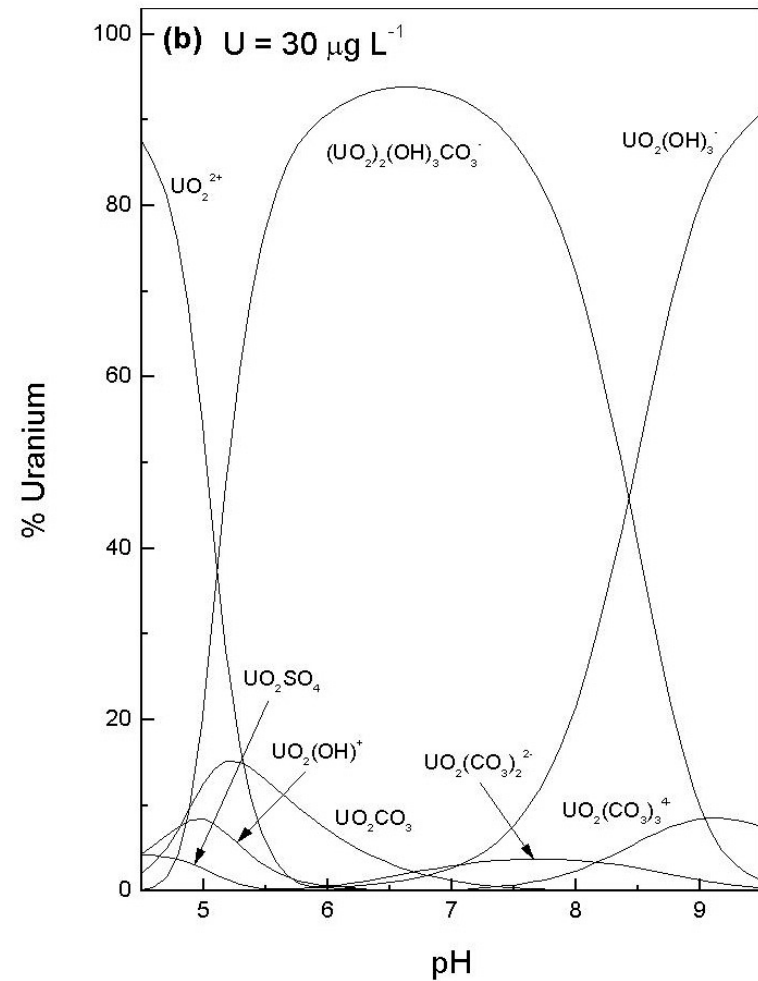
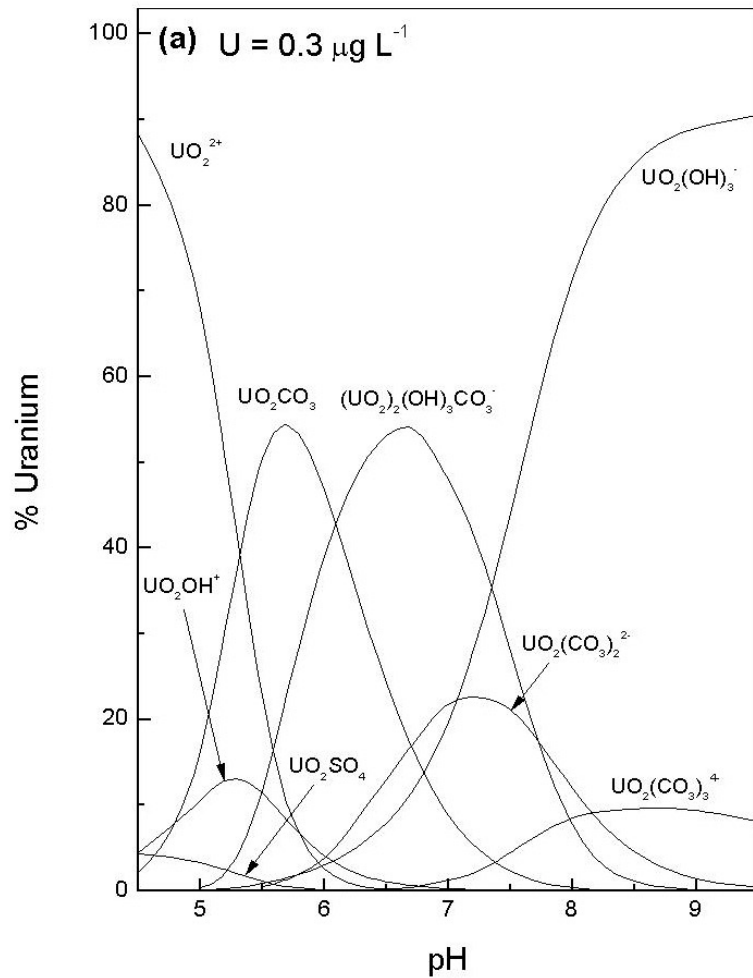
Mobilita uranu

- V oxidačních až přechodných povrchových podmínkách se uran nachází převážně ve formě U^{6+} , tato forma uranu je dobře rozpustná, naopak v redukčních podmínkách se uran vyskytuje převážně ve formě U^{4+} , která je téměř nerozpustná a proto i mnohem méně mobilní.
- Důležitým předpokladem pro mobilitu uranu je tvorba komplexů s anorganickými (F^- , Cl^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) a organickými ligandy a také přítomnost suspendovaných látek umožňujících adsorpci uranu (Bourdon et al. 2003, Langmuir 1978).
- Komplex – kombinace několika látek, které dále zůstávají v roztoku rozpuštěné. Komplexy většinou nereagují s okolními látkami pokud nedojde k výrazným změnám v redox podmínkách.

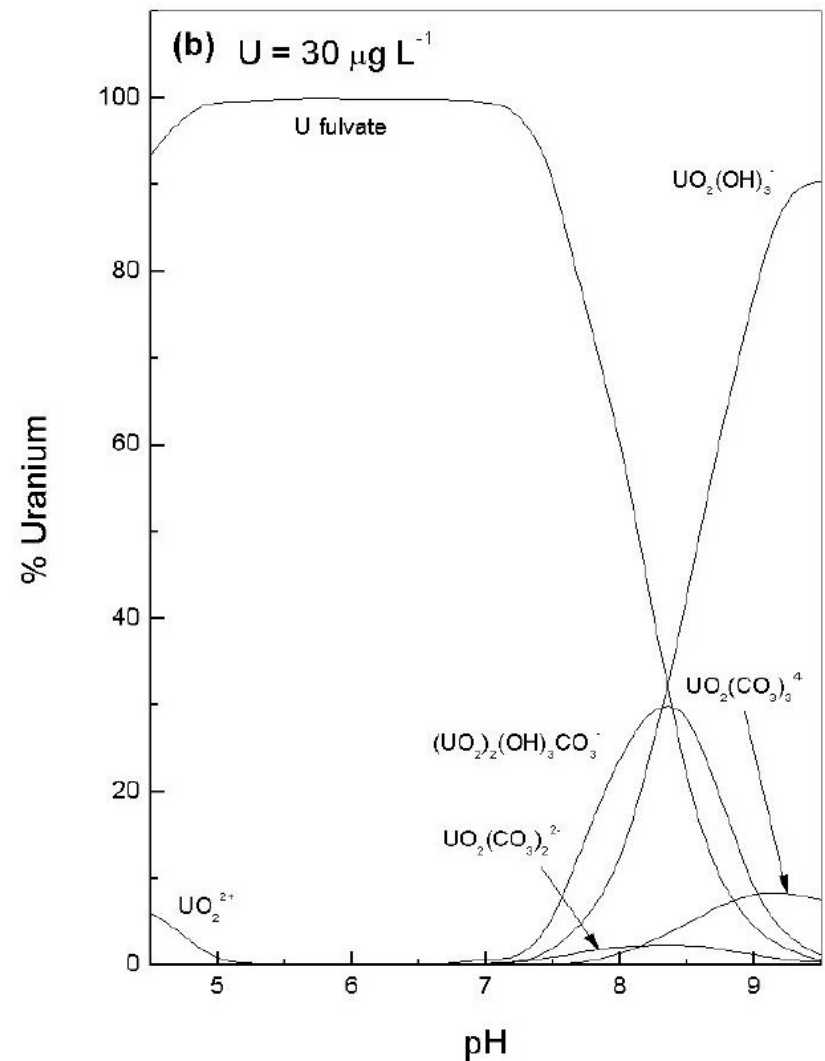
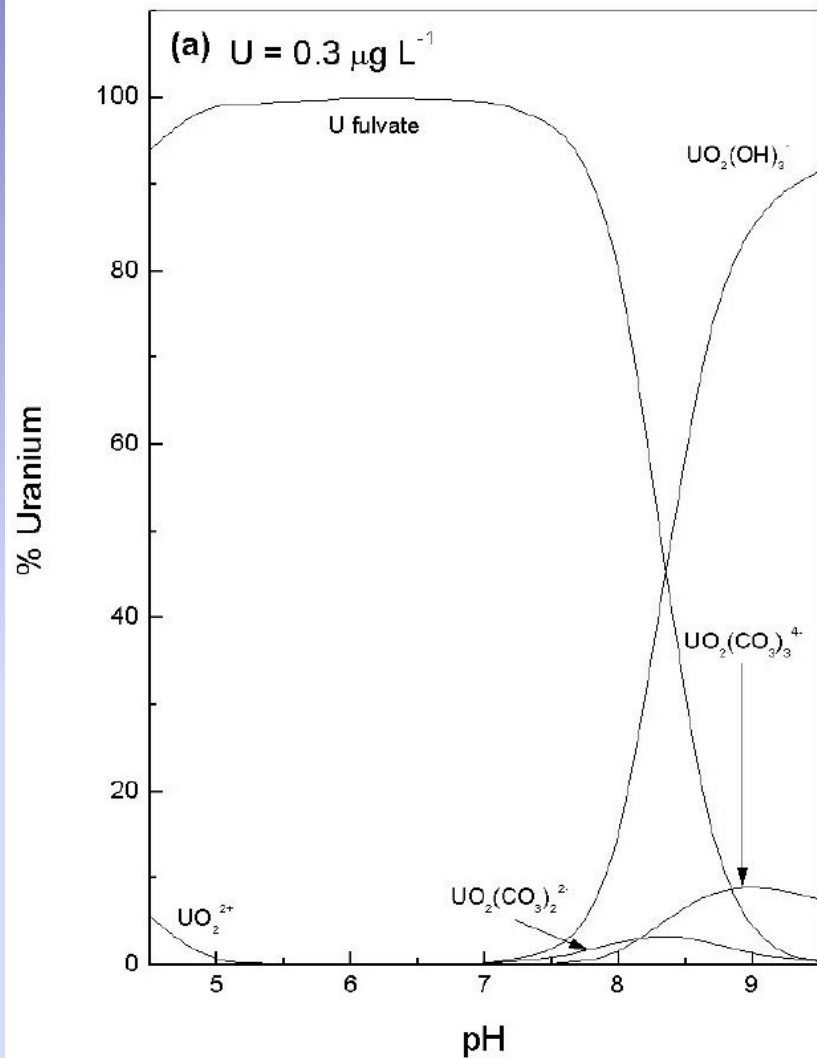
Hranice mezi U^{4+} a U^{6+}

- V Eh-pH diagram znázorňující hranici mezi U^{4+} a U^{6+} .
- Plná čára – bez přítomnosti CO_2 .
- Přerušovaná čára – za přítomnosti 0,01 baru CO_2 .



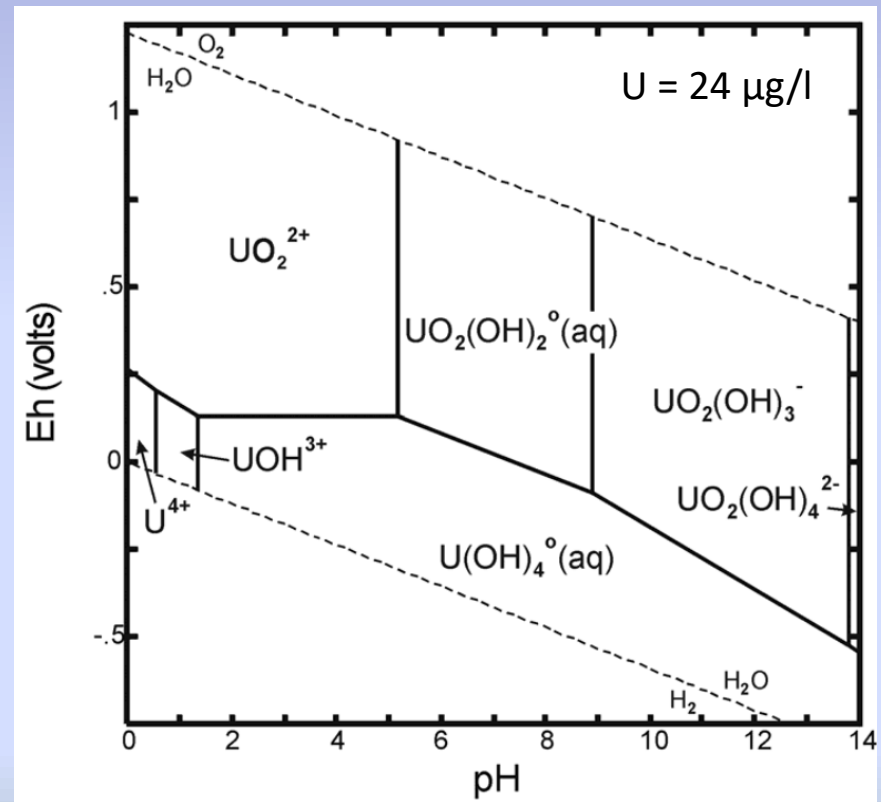


- Model speciace U (0,3 $\mu\text{g/l}$ a 30 $\mu\text{g/l}$) v závislosti na pH. Cl^- (5,1 mg/l), CO_3^{2-} (40,0 mg/l), SO_4^{2-} (9,4 mg/l) (Hawkesbury-Nepean River, Sydney, Australia) (Markich 2002).

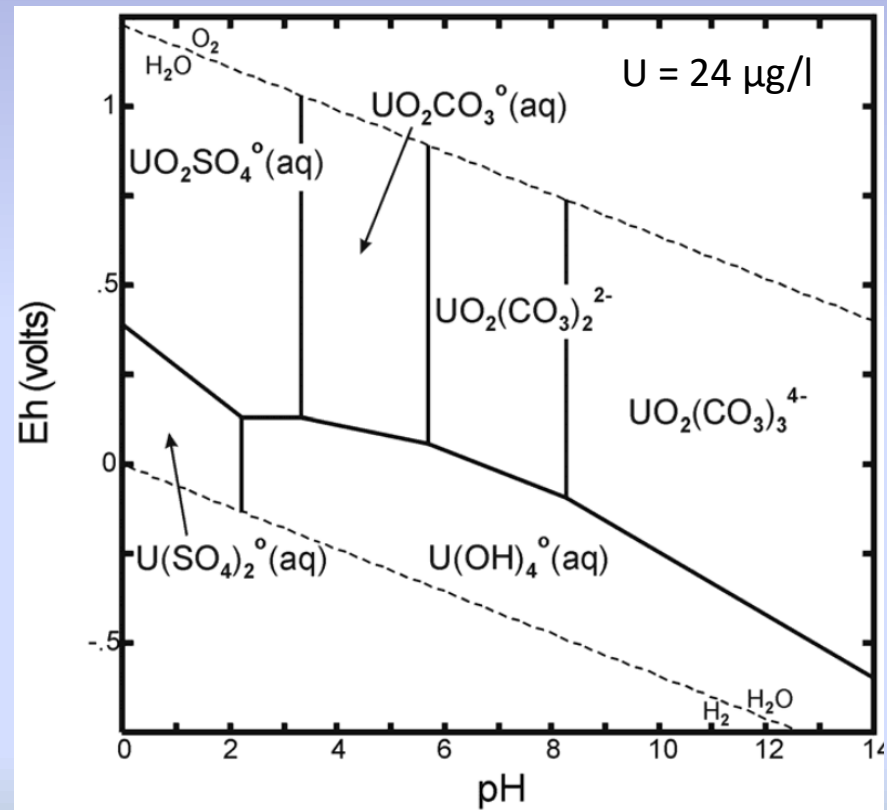


Model speciace U ($0,3 \mu\text{g/l}$ a $30 \mu\text{g/l}$) v závislosti na pH. Cl^- ($5,1 \text{ mg/l}$), CO_3^{2-} ($40,0 \text{ mg/l}$), SO_4^{2-} ($9,4 \text{ mg/l}$) + HS ($4,2 \text{ mg/l}$ fulvových kyselin, $4,5 \text{ mg/l}$ rozpuštěného organického uhlíku) (Markich 2002).

- **Eh-pH stabilitní diagram** znázorňující speciace uranu bez přítomnosti komplexotvorných ligandů – F^- , Cl^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} (Krupka a Serne 2002).
- V oxidačních a mírně redukčních podmínkách je dominantní U^{+6} ve speciaci UO_2^{2+} do pH 5, od pH 5 do pH 9 je dominantní $UO_2(OH)_2^0$ a při hodnotách pH >9 dominuje $UO_2(OH)_3^-$.
- Za redukčních podmínek je stabilní U^{+4} a při pH >2 se vyskytuje ve formě $U(OH)_4^0$.



- **Eh-pH stabilitní diagram** znázorňující speciaci uranu za přítomnosti rozpuštěných ligand – Cl^- (22,1 mg/l), CO_3^{2-} (67,5 mg/l), SO_4^{2-} (108 mg/l) – odvozeno od složení nekontaminované podzemní vody z Hanford Site (Krupka a Serne 2002).
- Za těchto podmínek budou při $\text{pH} < 3$ dominantní sulfátové komplexy. Se vzrůstajícím pH dominují v oxidačních a mírně redukčních podmínkách karb. komplexy, z nichž nejdůležitější jsou ty, se záporným nábojem, který znesnadňuje jejich adsorpci na povrch minerálních zrn (při bazickém pH), tím se zvyšuje mobilita těchto komplexů.



Mobilita a speciace uranu

- Při nižším Eh a pH 5-6 jsou krystalické formy uranu – uraninit (UO_2) a coffinit ($\text{U}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{4x}$) – téměř nerozpustné a jejich koncentrace v roztoku se pohybuje okolo 10^{-4} ppb, a proto je koncentrace U^{+4} v přírodních vodách zanedbatelná (Langmuir 1978).
- Při změně Eh-pH podmínek – střední hodnoty Eh a neutrální až alkalické hodnoty pH – a za přítomnosti fosfátů či karbonátů dochází k oxidaci U^{+4} na U^{+6} a k tvorbě komplexů s organickými a anorganickými komplexotvornými látkami – $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{PO}_4)_2^{4-}$ – čímž se rozpustnost uranových minerálů několikanásobně zvyšuje a uran se stává mobilním (Langmuir 1978).

Sorpce a mobilita uranu

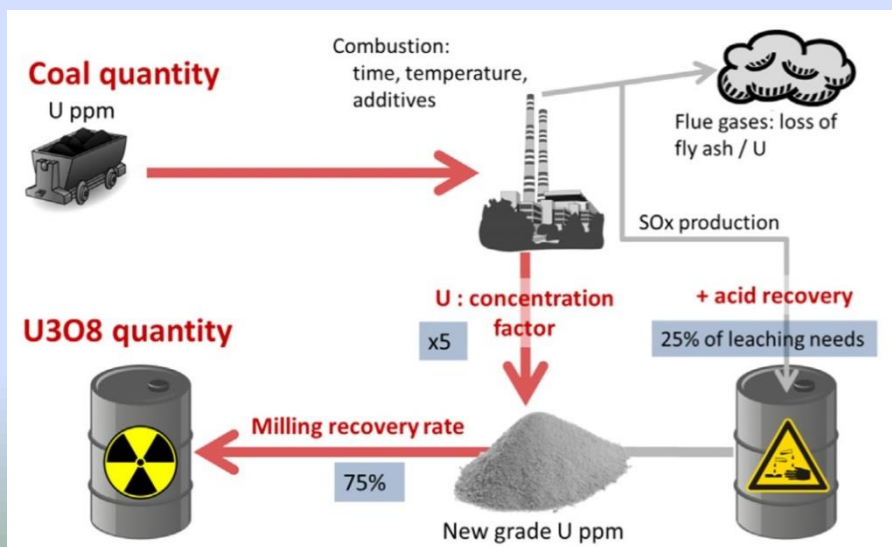
- Sorpce uranu hraje důležitou roli co se mobility týče.
- Většina studií o adsorpci uranu na povrch minerálních zrn se zabývá pouze U^{6+} , protože uran ve formě U^{4+} je obecně považován za téměř nerozpustný.
- U^{4+} má tendenci hydrolyzovat a tvořit silné hydrolytické komplexy $U(OH_4)$.
- Míra adsorpce U^{6+} je závislá na speciaci – komplexy s nulovým a záporným nábojem (uhličitanové a fosfátové) na záporně nabitý povrch minerálních zrn sorbují špatně nebo vůbec a tím se zvyšuje mobilita uranu.

Sorpce a mobilita uranu

- Sorpce na jílové minerály, Fe a Al oxidy a hydroxidy ale hlavně na nerozpustnou organickou hmotu (HS) a organické částice přisedlé na povrchu minerálů a hornin do jisté míry snižuje mobilitu U (Markich 2002).
- Sorpce U je řízena mnoha faktory, Eh, pH, speciace (záporně nabitě komplexují sorbují na povrchy minerálních zrn hůře než kladně nabitě), přítomnost organických látek, iontová síla...
- V povrchových vodách při pH 6-8 je rozpustnost uranových minerálů téměř minimální, zatím co hodnota sorpce na HS je na maximum (Markich 2002).
- Nicméně HS jsou dvojího charakteru, rozpustné fulvové a huminové kyseliny tvoří s U komplexy a napomáhají mobilitě, nerozpustné huminy napomáhají retenci U v suspenzi.

Uran v uhelných ložiscích

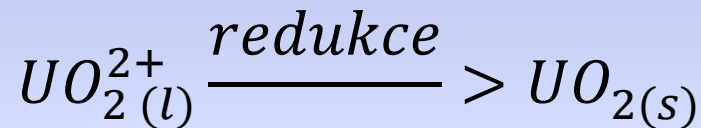
- Uhlí – organický materiál, který ovšem zahrnuje minerály a stopové prvky (Monnet 2015)
- Při zpracování a spalování uhlí dochází k uvolňování uranu a jeho dceřiných produktů
- Uhlé elektrárny do prostředí uvolňují více radioaktivity než elektrárny jaderné



Milling coal-ash for uranium recovery (Monnet 2015)

Uran v uhelných ložiscích

- Uran se do uhelných ložisek dostává při migraci okolními písčitymi horizonty s větší permeabilitou
- Lignit a uhlí mají velkou schopnost redukce – k té dochází na hranici horizontů



- I přes silnou schopnost redukce jsou hodnoty koncentrace uranu v uhlí poměrně nízké (desítky až stovky ppm), to je způsobováno velice nízkou hodnotou permeability uhlí (10^{-12} m^2) (Somerton 1975)
- Minoritní množství uranu je uvolňováno při těžbě a zpracování uhlí a při zpracování a aplikaci fosfátových hnojiv (Markich 2002).

Závěr

- Hlavní formy uranu U^{+4} a U^{+6}
- U^{+4} je mnohem méně rozpustné než U^{+6}
- U vázaný v komplexech se záporným nábojem má větší mobilitu než v komplexech s nulový a kladným nábojem
- Uran nejsilněji sorbuje na organické látky > jílové minerály > oxidy a hydroxidy
- Vliv na jeho mobilitu U mají Redox a pH > přítomnost komplexotvorných látek > jílové min. > Fe oxohydroxidy
- Nejsilněji tvoří U komplexy s organickými ligandy HS

Radium

- Radium je kov alkalických zemin, který se v přírodě vyskytuje pouze v oxidačním stavu +2 (EPA 2004).
- V přírodě se vyskytují 4 izotopy radia – ^{228}Ra (β), ^{226}Ra (α , γ), ^{224}Ra (α , γ), ^{223}Ra (α , γ).
- Nejběžnějším radioizotopem radia – z důvodu relativně velkého množství jeho mateřského radioizotopu ^{238}U a nejdelšího poločasu přeměny ze všech radioizotopů radia je ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600$ let).
- ^{226}Ra je dceřiným produktem uran-radiové přeměnové řady.
- Radium je velmi silný zářič.

Rizika ozáření radiem

- Největším nebezpečím je ingesce radia – zhruba 80 % radia je z těla vyloučeno, zbylých 20 % se dostává do krevního oběhu a díky vlastnostem podobným vápníku je zabudovááno do kostí kde následně ozařuje kostní dřeň (Stwertka 1998).
- Dalším významným problémem je radon, který je dceřiným produktem 3 ze 4 v přírodě se vyskytujících izotopů radia (^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra) – O problematice radonu se budeme bavit v další části prezentace

Výskyt radia v přírodě

- Díky svému relativně krátkému poločasu rozpadu je množství radia v přírodě extrémně nízké, Carmichael (1989) uvádí 9×10^{-10} g/kg v kůře a $8,9 \times 10^{-14}$ g/l v mořské vodě.
- Zvýšená koncentrace radia je běžná v horninách a minerálech s vyšším obsahem jeho mateřských izotopů U a Th.
- V Československu je aktivita radia v půdě 3,7–141 Bq/kg (Vinogradov 1959), víme že aktivita 1 g radia je přibližně $3,7 \times 10^{10}$ Bq – uvažujme, že aktivita radia v půdě je 100 Bq/kg a známe aktivitu 1 g Ra, z toho jsme schopni trojčlenkou vypočítat, že v 1 kg půdy bude $2,7 \times 10^{-9}$ g radia tj. 2,7 ng/kg (U cca 3 mg/kg).

Výskyt radia v horninách

- Koncentrace radionuklidů je obecně vyšší v magmatických horninách s výjimkou některých druhů břidlic a fosfátových sedimentů.
- U břidlic je vyšší aktivita Ra způsobena přítomností org. hmoty na kterou Ra silně sorbuje, u fosfátových hornin je pak vyšší aktivita Ra zapříčiněna vyšším obsahem jeho mateřského radionuklidu U.

		²²⁶ Ra [Bq/kg]
Magmatity	vulkanické horniny	48–37
	žula	0,037–185
	bazalty	11–48
Magmatické horniny	kyselé	111
	intermediální	96
	bazické	11–48
Sedimentární horniny	břidlice	14,8–2220
	bitumenové břidlice	629–1040
	fosfátové horniny	148-1480
	vápence	5–18
	pískovce	7–55
	jíly	55

Radium v půdě

- Mnoho autorů uvádí, že neexistuje důkaz, že radium v půdě migruje, nebo migruje, ale pouze ve velmi malé míře (Strain et al. (1979), Kaufmann & Bliss (1997), Eadie & Kaufmann (1997), Jesus (1984), Yastrebov (1976), Kopp et al. (1983)).
- V reportu IAEA (1990) je uvedena migrační rychlost radia v půdě 0,01 cm/rok – při tak malé rychlosti migrace dochází v půdě k jejímu potlačení biologickou homogenizací.
- Z tohoto důvodu se zdá být mnohem důležitější přítomnost mateřského izotopu, než migrace radia samotného.
- Silná korelace mezi koncentrací Ra a jeho mateřskými izotopy toto tvrzení podporuje (IAEA 1990).

Radium v půdě

- Vlastnosti půdy, včetně koncentrací přirozeně se vyskytujících radionuklidů v půdě závisí do značné míry na vlastnostech mateřské horniny.
- V půdách se Ra chová velmi podobně jako ostatní kovy alk. zemin, přičemž se svými vlastnostmi nejvíce podobá baryu.
- Průměrná aktivita v půdách Evropy se odhaduje na 35 Bq/kg, ale hodnoty se mohou pohybovat od 1 Bq/kg (Řecko) do 900 Bq/kg (Švýcarsko) aktivity Ra (IAEA 2014).
- Důležitým faktorem ovlivňujícím aktivitu radia v půdě je množství org. hmoty, jílu a dalších látek na které rádiu může sorbovat.

Radium ve vodě

- Do vody se radium dostává rozpouštěním mateřských hornin, ale také například při těžbě fosfátů (apatit) a z odkališť a hald vzniklých při těžbě a uranu.
- Radium je jedním z kontaminantů nejčastěji překračujících limity pro pitnou vodu.
- Rozpustnost radia do velké míry závisí na rozpustnosti mateřské horniny a minerálů.
- Aktivita radia v podzemní vodě je obecně vyšší než v povrchových tocích, ale v obou případech se hodnoty mohou pohybovat v rozmezí od 10 mBq/l (Amazonka) až >10 kBq/l (některé hluboké vrty a termální vody) (IAEA 2014).

Výskyt radia

- V širokém rozmezí pH (3–10) je v přírodních vodách za dominantní specii považován iont Ra^{2+} (EPA 2004).
- Na rozdíl od uranu má radium velmi nízkou tendenci tvořit komplexy (ať už anorganické či organické) – některé jsou známy z laboratorních experimentů (RaOH^+ , RaCl^+ , RaCO_3 a RaSO_4).
- Beneš et al. (1982) zjistil, že při koncentraci SO_4^{2-} 70 mg/l bude významná část Ra^{2+} iontů ve formě RaSO_4 .
- Oproti tomu při koncentraci 4 g/l Cl^- pouze 10 % Ra^{2+} iontů bude ve formě RaCl^+ .
- Tvorba většího množství komplexů RaCO_3 je možná pouze za vysokého pH (>10,25) a zvýšené koncentrace karbonátových iontů (>60 mg/l).

Sorpce radia

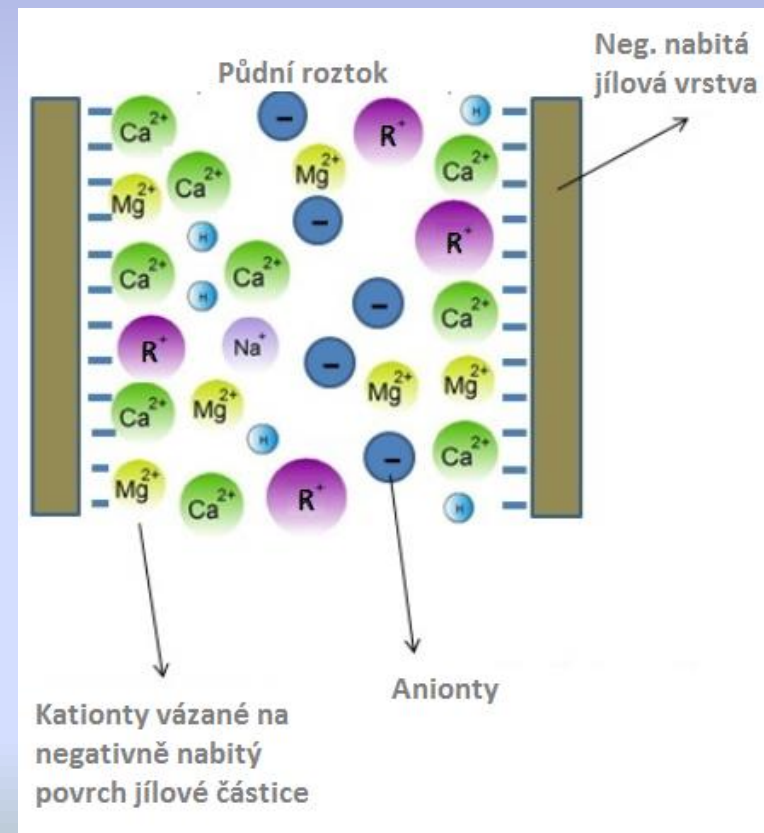
- Sorpční studie ukazují, že adsorpce Ra je funkcí pH, za velmi kyselého pH je adsorpce Ra téměř zanedbatelná a roste se zvyšujícím se pH (IAEA 2014).
- Při neutrálním a alkalickém pH radium snadno sorbuje na jíly a minerální oxidy, přítomné v půdě (EPA 2004).
- V porovnání s U sorbuje Ra méně na Fe oxidy, ale více na sekundární minerály s vysokou kationtovou výměnou kapacitou (CEC) – říká jaké množství kationtů může být v daném systému (jílu, org. hmotě) poutáno (Ames et al. 1983).
- Schopnost sorpce Ra je ovlivněna nejen pH, ale také přítomností ostatních iontů a je reversibilní.

Sorpce radia na jíly

- Ze všech kovů alk. zemin je radium při iontové výměně sorbováno na jíly nejsilněji (EPA 2004).
- V porovnání s ostatními kovy alk. zemin je afinita k iontové výměně následující:
$$\text{Ra}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$$

(Carrol 1959).
- Při zvýšení koncentrace Na^+ K^+ a Ca^{2+} začíná docházet u Ra sorbovaného v jílech k desorpci (IAEA 2014, Beneš et al. 1984).

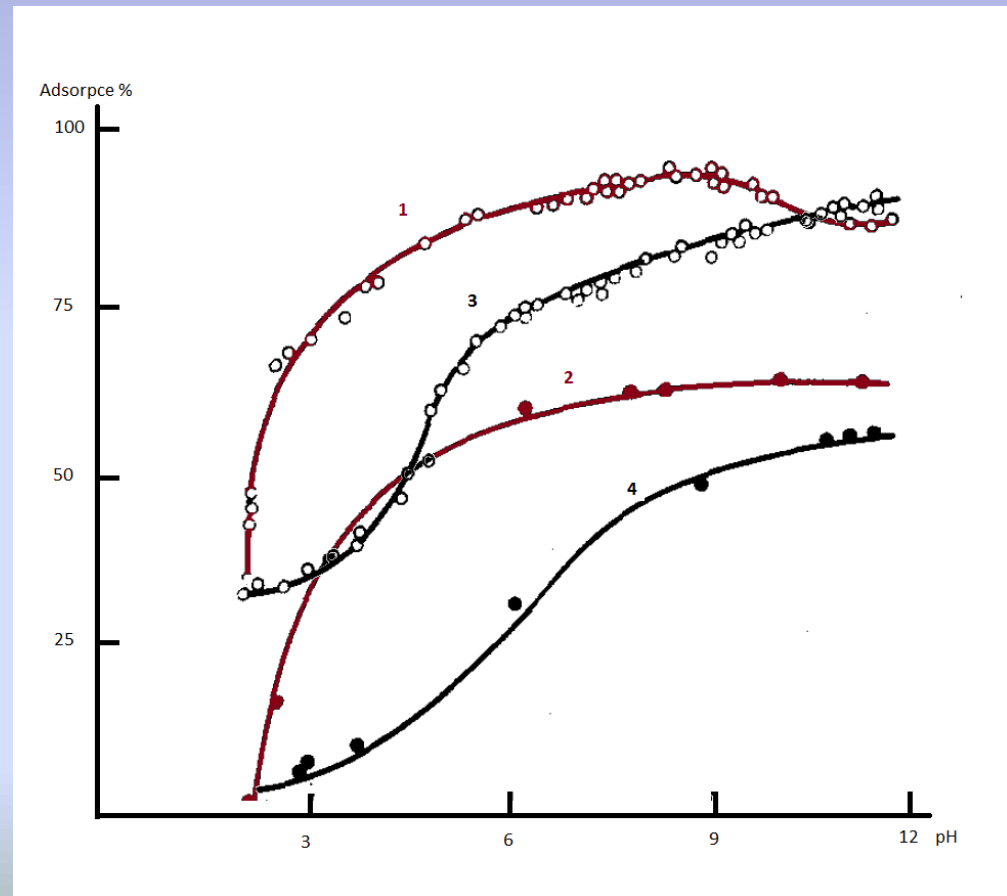
Schéma iontů sorbovaných v jílech



Sorpce radia na jíly

- Roztok $0,01\text{M Na}^+$ s poměrem roztok/pevná fáze $V/m = 0,5 \text{ l/g}$ pro 1 a 3, $V/m = 5 \text{ l/g}$ pro 2 a 4 (8-40 pg/l Ra).
- Z grafu je patrné, že sorpce Ra je funkcí pH (Beneš et al. 1984).
- Beneš et al. také zjistil, že v laboratorních podmínkách probíhá sorpce Ra velkou rychlostí, už po 1 hodině nebyly pozorovány žádné změny.

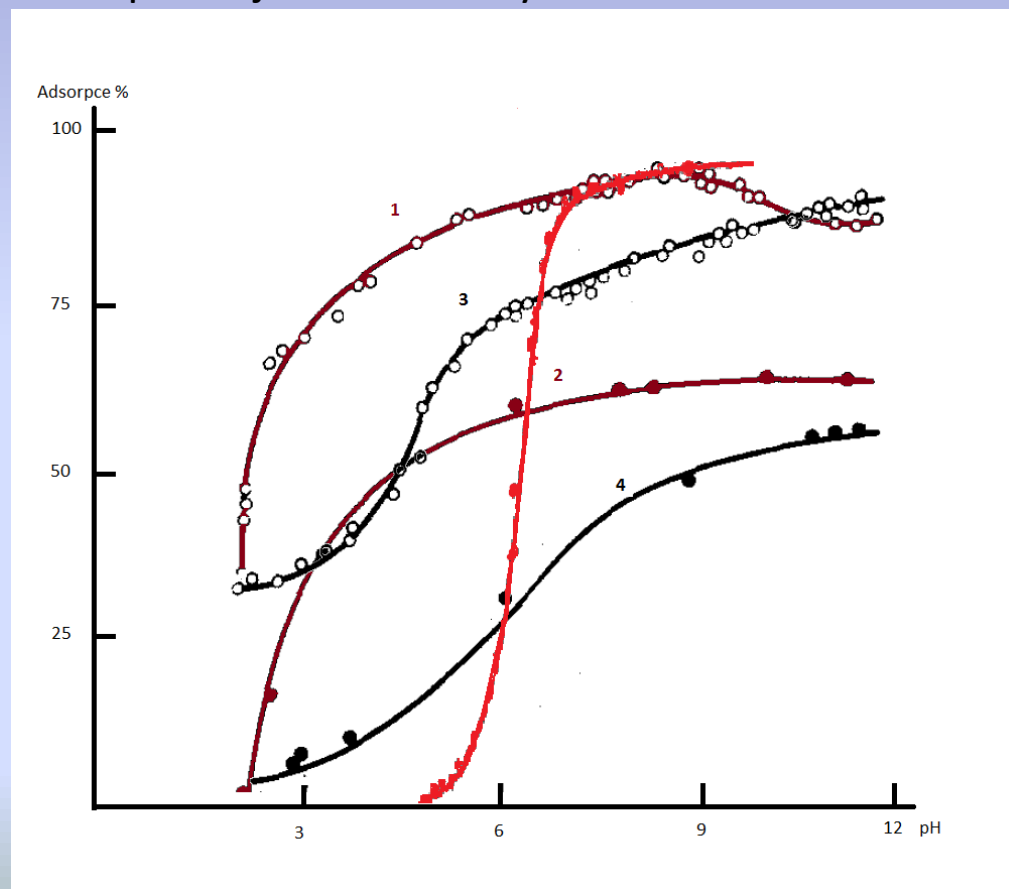
Srovnání sorpce Ra na montmorillonit (1, 2) a kaolinit (3, 4).



Sorpce radia na Fe-hydroxid

Srovnání sorpce Ra na Fe-hydroxid (červená linie) se sorpcí na jílové minerály.

- Roztok 0,03M NaCl s poměrem roztok/pevná fáze $V/m = 1$ l/g.
- Z grafu je patrné, že sorpce Ra na Fe-hydroxid začíná až při vyšším pH než u jílu a celkově se sorpce na Fe-hydroxid odehrává v menším rozmezí pH.



Sorpce radia na org. hmotu

- Organické látky a jíly jsou dominantními fázemi co se adsorpce Ra týče i když sorpčních studií Ra, obzvláště co se organické hmoty týče je stále nedostatek.
- Adsorpční afinita radia k organické hmotě je primárně způsobena (stejně jako u jílu) velkou kationtovou výměnou kapacitou (CEC).
- Výsledky práce Nathwana a Phillipse naznačují, že organická hmota adsorbuje přibližně 10x více Ra než jíly.
- To ukazuje na skutečnost, že v systému s org. hmotou s vysokou kationtovou výměnou kapacitou bude hlavní složkou kontrolující koncentraci Ra v roztoku a tedy schopnost jeho migrace právě org. hmota.

Precipitace radia

- Z důvodu velmi nízkých koncentrací radia v přírodních vodách je jeho samotná precipitace velmi nepravděpodobná.
- Za přítomnosti Ba, jehož koncentrace v přírodních vodách je mnohonásobně vyšší než Ra, může docházet k precipitaci barytu do kterého bývá Ra zakomponováno – $(\text{Ba,Ra})\text{SO}_4$ – díky podobným fyzikálně-chemickým vlastnostem (Bosbach 2010).
- Koprecipitace Ra s barytem je jedním z důležitých procesů kontrolujících množství rozpuštěného Ra ve vodách a tedy schopnost jeho migrace.
- Protože se Ra vyskytuje pouze jako Ra^{2+} není přímo ovlivněné změnami redox podmínek, nicméně v redukčních podmínkách může docházet k redukci síranových iontů, což zabraňuje dosažení saturace barytu.

Precipitace radia

- Yoshida et al. (2009) pozoroval koprecipitace Ra se sádrovcem ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), zakomponování Ra do sádrovce ovšem probíhá v mnohem menší míře než je tomu barytu a to z důvodu většího rozdílu v iontových poloměrech mezi Ra^{2+} a Ca^{2+} .
- Byla pozorována i koprecipitace Ra s kalcitem, ale ve většině případů byl poměr Ra/Ca velice nízký.

Iontový poloměr kovů alk. zemin ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$)

Kov alkalických zemin	Iontový poloměr (\AA)	
	v krystalu	v roztoku
Mg^{2+}	0,65	4,28
Ca^{2+}	0,99	4,12
Sr^{2+}	1,13	4,12
Ba^{2+}	1,35	4,04
Ra^{2+}	1,52	3,98

Radium - závěr

- Nejběžnější izotop radia je ^{226}Ra , člen rozpadové řady ^{238}U .
- Radium se v přírodě vyskytuje výhradně ve formě Ra^{2+} .
- V porovnání s ostatními kovy alk. zemin má největší afinitu k iontové výměně.
- Téměř vůbec netvoří komplexy.
- Mobilita Ra je nejvíce ovlivněna:
 1. pH – za kyselého pH <3 téměř nesorbuje a je velice mobilní
 2. Přítomností org. hmoty, jílových minerálů a Fe-oxohydroxidů
 3. Přítomností dalších kationtů (K^+ , Na^+ , Ca^{2+})
 4. Koprecipitací s barytem
 5. Redox podmínkami

Thorium

- Je známo okolo 30 izotopů thoria.
- Thorium bylo dříve v přírodě považováno za mononuklidický prvek – prvek v přírodě zastoupený jen 1 izotopem.
- Převažujícím a jediným primordiálním izotopem thoria je izotop ^{232}Th (99,98 %), nicméně v hlubokomořských vodách byl zjištěn zvýšený obsah ^{230}Th .
- Thorium se v přírodě vyskytuje výhradně v oxidačním stavu 4+.
- Poločas rozpadu ^{232}Th je $1,405 \times 10^{10}$ let.
- Thorium je v přírodních vodách téměř nerozpustné a je silně adsorbováno na minerální povrchy.

Thorium

- Thorium má silnou afinitu k huminovým kyselinám a dalším organickým ligandům a proto může být koncentrováno a uloženo v organické hmotě nebo transportováno společně s organickými koloidy.
- Aktivita Th^{232} 4100 Bq/g
- Koncentrace Th^{232} v oceánské/mořské vodě: $6,4 \times 10^{-10}$ g/l (Moore a Sackett 1964)
- Koncentrace Th^{232} v jezerech a řekách $2,68 \times 10^{-8}$ g/l
- Koncentrace Th^{232} v horních 100 m kůry: 20 mg/kg (Santschi a Honeyman 1989), jiné zdroje uvádí 8-12 mg/kg.

Výskyt thoria v přírodě

- V porovnání s Uranem je koncentrace thoria v horninách zemské kůry asi 3 – 4x vyšší (Ahrland et al., 1973).
- Thorium se v přírodě většinou vyskytuje jako pevný roztok ve fosfátech, oxidech a silikátech.
- Dále se často vyskytuje sorbované na jílové minerály a další pevné koloidy (Bondietti, 1974).

Části středočeského plutonu	U (ppm U)	Th (ppm Th)
gabra, gabrodiority	1–2	3–9
sázavský (sever)	2,7	9,6
sázavský (jih)	6,1	18,1
bohutínský a padrtský	4–5	6
požárský	2,6	11,5
maršovický	4,8	14,6
klatovský	4,1	16,7
kozlovický	3,4	13,4
benešovský	6,3	21
blatenský	6,1	18,2
červenský	4,9	24,2
těchnický	6	23,6
říčanský	5,2	24,2
sedlecký	9,6	22,2
dehetnický	8,7	31,4
okrajový	4,7	24,4
táborský	9,8	30,2
sedlčanský	13,3	34,6
Čertova břemene	15,9	39,4
žilné leukokratické žuly	4–7	18–24

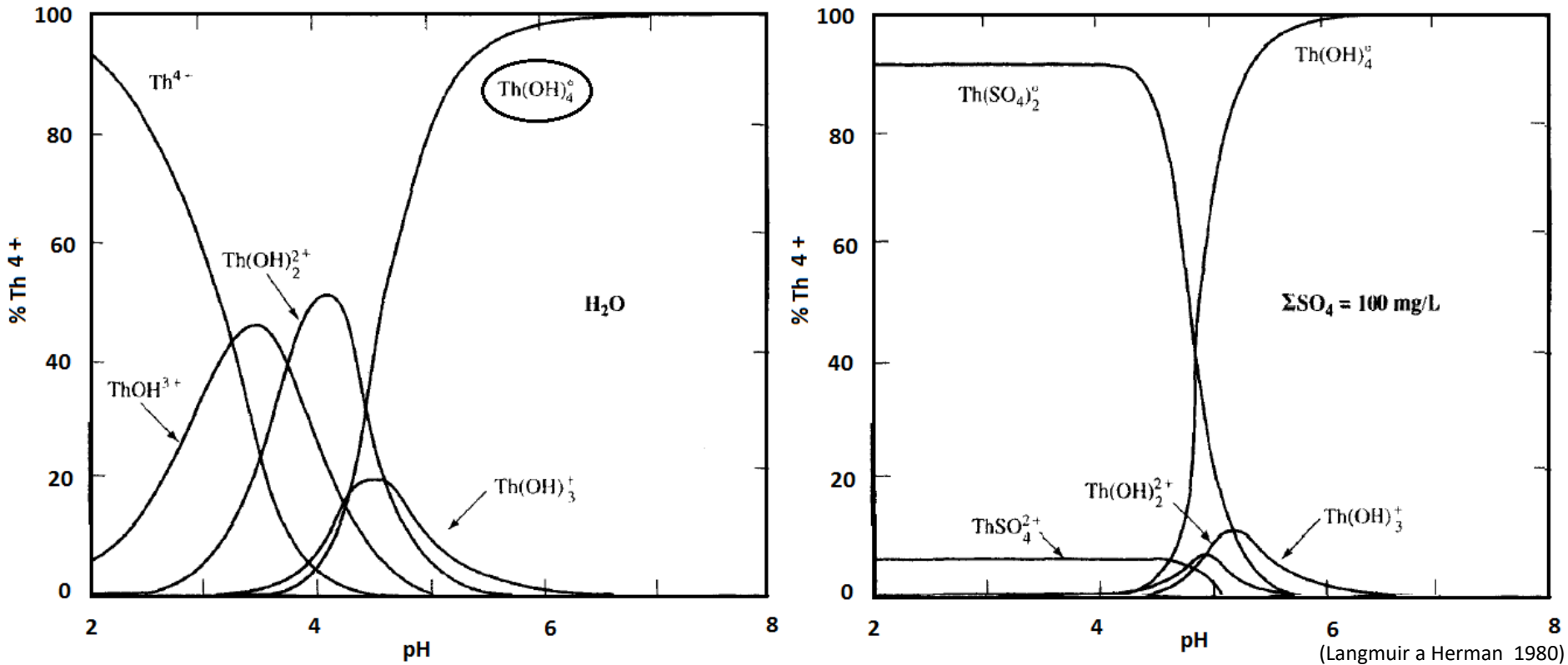
Výskyt thoria v přírodě

- Thorium se jako hlavní složka vyskytuje jen v několika málo vzácnějších minerálech – thorianit (ThO_2) a thorit (ThSiO_4).
- Thorit je izomorfózou zirkonu a z tohoto důvodu se často thorium vyskytuje ve struktuře zirkonu.
- Hlavním zdrojem thoria je monazit $(\text{Ce, La, Y, Th})\text{PO}_4$, který běžně obsahuje 6, ale i 20 hm. % Th.
- Většina hostitelských minerálů thoria je velmi odolných vůči zvětrávání a thorium bylo dlouho považováno za nerozpustné a téměř nemobilní v přírodních vodách (Langmuir a Herman 1980) .

Rozpustnost a mobilita thoria

- Thorium je v čisté vodě téměř nerozpustné – rozpustnost thorianitu v čisté vodě při $\text{pH} > 5$ je 0,00001 ppb (10^{-11} g/l).
- Za přítomnosti komplexotvorných látek se rozpustnost thoria zvyšuje 1000x (Langmuir 1997).
- Thorium tvoří slabé komplexy s Cl^- , NO_3^- , silné komplexy s H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , F^- a nejsilnější komplexy s OH^- , HPO_4^{2-} a organickými ligandy huminovými kyselinami, citrátem a EDTA.
- Transport thoria je zprostředkován převážně adsorpcí na jílové částice ve formě koloidu nebo ve formě anorganických a organických komplexů – huminovými kyselinami (Dementyev a Syromyatnikov 1965).

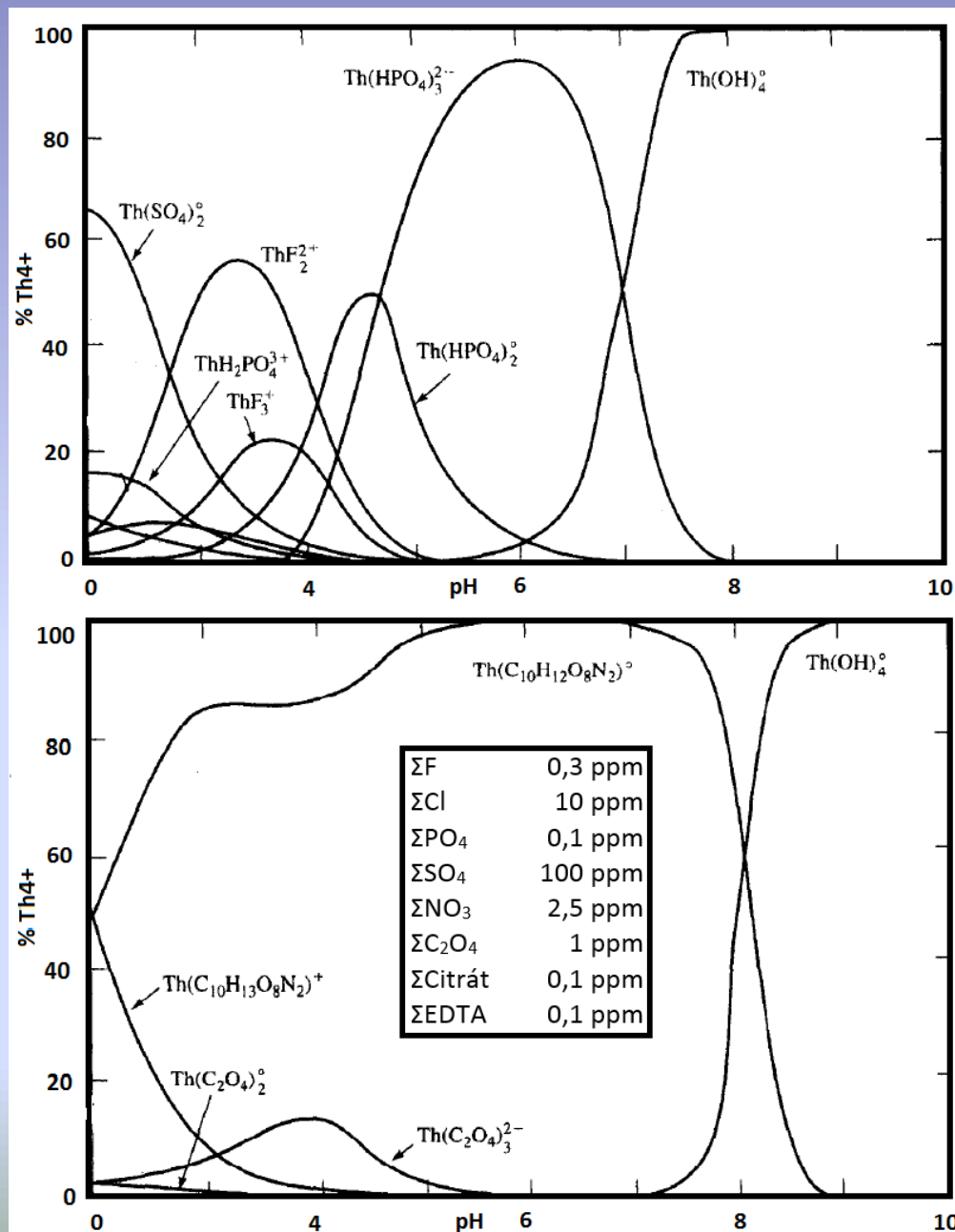
Speciace thoria



- Srovnání speciace thoria v čisté vodě a ve vodě s přidáním síranovým aniontem ($C_{\text{Th}} = 0,01 \text{ ppb} \pm$ odpovídá koncentraci ve sladkých vodách) (Langmuir a Herman 1980).
- Pro mobilitu jsou důležité komplexy s neutr. a zápor. Nábojem.

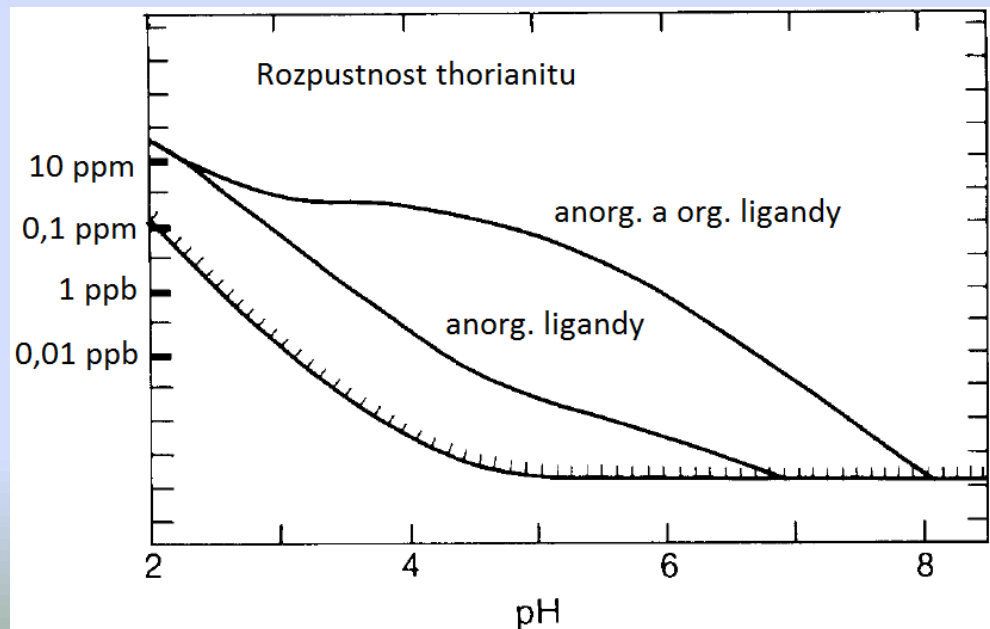
Speciace thoria

- Za přítomnosti některých přírodních ligandů typických pro přírodní vody ($F^- = 0,3$ ppm, $Cl^- = 10$ ppm, $PO_4^{3-} = 0,1$ ppm, $SO_4^{2-} = 100$ ppm) je thorium v roztoku přítomno pouze ve formě komplexů.
- Po přidání organických ligandů (Oxalát – kys. Šťavelová $C_2H_2O_4$, EDTA – kys. Ethylendiamintetraoctová $C_{10}H_{16}N_2O_8$) je patrné že afinita k tvorbě org. komplexů je mnohem větší než k tvorbě anorg. komplexů (Langmuir a Herman 1980).



Rozpustnost a mobilita thoria

- V přírodních vodách nejčastěji thorium tvoří komplexy se síranovými, fluoridovými, fosfátovými, chloridovými a organickými anionty – jejich přítomnost mnohonásobně zvyšuje rozpustnost a mobilitu thoria v povrchových, půdních a podzemních vodách (Langmuir a Herman 1980).



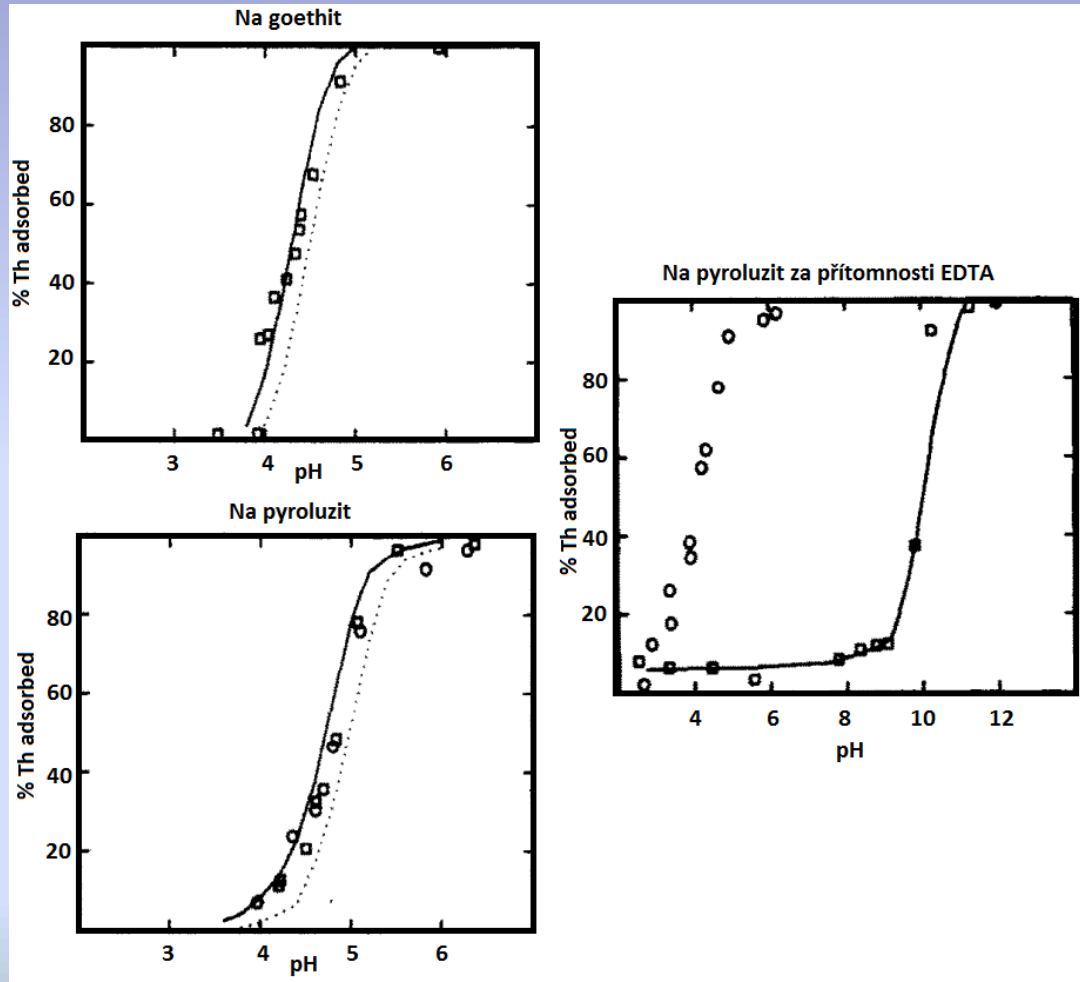
(Langmuir a Herman 1980)

Sorpce thoria

- Adsorpce thoria na jílové minerály, oxidy a organickou hmotu se zvyšuje s rostoucím pH a maxima dosahuje okolo pH 6,5 (Bondietti, 1974).
- Thorium je v roztoku rychle adsorbováno na minerální povrchy díky velké iontové síle.
- Sorpce thoria je silně ovlivněna přítomností komplexotvorných látek.
- Thorium je stejně jako uran a radium sorbováno na (hydro)oxidy kovů, jílové minerály a organickou hmotu.
- Khalili (2013) při srovnávání sorpce Th^{4+} a UO_2^{2+} na Jordanský bentonit zjistil, že Th^{4+} sorbuje na bentonit ve větší míře než UO_2^{2+} .

Sorpce thoria

- Adsorpce Th na goethit a pyroluzit v roztoku mořské vody (NaCl), koncentrace Th = 2 mg/l.
- Adsorpce Th na pyroluzit po přidání EDTA v koncentraci 2,4 mg/l (kolečka – bez ligandů, čtverečky – s ligandy).
- (Hunter et al. 1987)



Závěr

- Převažujícím a jediným primordiálním izotopem thoria je izotop ^{232}Th .
- Thorium se v přírodě vyskytuje výhradně v ox. stavu Th^{4+} .
- Thorium vytváří silné komplexy s anorganickými ale hlavně s organickými ligandy.
- Thorium sorbuje na oxidy, jílové minerály a org. hmotu.
- Mobilita thoria je nejvíce ovlivněna:
 1. Přítomností komplexotvorných látek.
 2. Přítomností oxidů, jílových minerálů a org. hmoty.
 3. pH