

STABILNÍ A RADIOAKTIVNÍ CESIUM V PŘÍRODNÍM PROSTŘEDÍ

VÁCLAV PROCHÁZKA^a, IVAN SUCHARA^b, LENKA THINOVÁ^a, JIŘÍ MIZERA^c, JULIE SUCHAROVÁ^b
a JAKUB HRANÍČEK^d

^a České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření, Břehová 7, 115 19 Praha 1, ^b Výzkumný ústav Silva Taroucy pro krajinu a okrasné zahradnictví, v. v. i., Květnové náměstí 391, 252 43 Průhonice, ^c Ústav jaderné fyziky AV ČR, v. v. i., Hlavní 130, 250 68 Husinec – Řež, ^d Katedra analytické chemie PŘF UK, Hlavova 2030/8, 128 00 Praha 2, Česká republika
vaclav.prochazka@jfifi.cvut.cz

Došlo 24.4.23, přijato 6.6.23.

Cesium je důležitým stopovým prvkem v horninách typických pro zemskou kůru, a jeho obsah v biomase je také poměrně vysoký ve srovnání s některými málo rozpustnými nebo biogennými prvky. Nenáročné analytické metody, jako je rentgenová fluorescence, jsou pro stanovení cesia v typických přírodních vzorcích nedostatečné, a proto se zpravidla používá ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem) nebo INAA (instrumentální neutronová aktivizační analýza). K poznání biogeochemie cesia přispělo i zkoumání znečištění radioaktivním izotopem ¹³⁷Cs, který je důležitým štěpným produktem a lze jej měřit pomocí spektrometrie gama. Ukázalo se, že Cs je obvykle silně zadržováno v humusu (díky jílovým minerálům), nebo je intenzivně recyklováno v systému půda-biomasa a jen pomalu odstraňováno (to však nemusí platit globálně, neboť většina výzkumů byla prováděna v podmínkách severního mírného pásu). Podobně i výsledky rozsáhlého biomonitoringu (se stanovením desítek stopových prvků) v českých jehličnatých lesích (s převahou smrku) ukazují, že Cs je přirozenými procesy koncentrováno v humusu (relativně vůči všem ostatním alkalickým kovům).

Klíčová slova: cesium, rubidium, draslík, lesní ekosystém, radioizotopy cesia

Obsah

1. Úvod
2. Cesium v zemské kůře
3. Cesium v ekosystémech a životním prostředí
 - 3.1. Cesium v půdách a jeho vstup do biomasy
 - 3.2. Cesium v lesních ekosystémech
 - 3.3. Cesium v palivech a popelu
4. Radioaktivní izotopy Cs
 - 4.1. Původ hlavních radioizotopů Cs a jejich měření
 - 4.2. Izotopy ¹³⁷Cs a ¹³⁴Cs v ekosystémech a potravinách

1. Úvod

Cesium je nejtěžším stabilním alkalickým kovem (s jediným stabilním izotopem ¹³³Cs) a v přírodě se vyskytuje především jako kationt substituující K⁺. Patří mezi významné stopové prvky v zemské kůře a nezanedbatelný může být i jeho obsah v biomase. S rozvojem neutronové aktivizační analýzy a zvláště po rozšíření dostupnějších analýz ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem) výrazně přibylo i dat o cesiu v geologických vzorcích, biomase i půdách. V tomto člán-

ku jsme se s ohledem na vlastní výzkumné aktivity do jisté míry zaměřili na biogeochemii cesia v lesních ekosystémech.

Radioaktivní izotop ¹³⁷Cs patří k nejvýznamnějším štěpným produktům uvolněným při jaderném výbuchu nebo havárii. Výzkum kontaminace radionuklidy v životním prostředí i potravinách pomohl objasnit i chování cesia jako takového, mj. poukázal na jeho poměrně silnou retenci v humusu, resp. v systému půda-biomasa, alespoň v podmínkách mírného klimatického pásu. To potvrzují také výsledky rozsáhlého mapování stopových prvků v českých jehličnatých lesích.

2. Cesium v zemské kůře

Z pohledu geochemie je Cs díky značně velkému iontovému poloměru typickým představitelem tzv. nekompatibilních prvků, tedy takových, které jsou magmatickými procesy silně extrahovány ze zemského pláště i ze spodní kůry, a při vývoji (diferenciaci) magmatu se hromadí ve zbytkové tavenině, případně i fluidech. V zemské kůře se odhaduje průměrný obsah Cs na jednotky mg kg⁻¹, např. podle (cit.¹) je obsah v kontinentální kůře 3,4 mg kg⁻¹ a poměry K/Cs a Rb/Cs přibližně 6300 a 23, zatímco běž-

né koncentrace Cs v plášti jsou nižší než 0,10 mg kg⁻¹ (cit.²). V kyselých žulách a jiných vyvřelinách bohatých na K je běžný obsah Cs od prvních desítek mg kg⁻¹ výše. Nejvýznamnější akumulace bývají na okrajích magmatických těles nebo v magmatických žilách, ovlivněných vysokoteplotními fluidy (gresienizované žuly, pegmatity).

Nerosty s vysokou koncentrací Cs jsou vzácné. Nejdůležitější je polucit se zjednodušeným vzorcem CsAlSi₂O₆·2H₂O (Cs však může být do různé míry substituováno), který je v současnosti jediným ekonomicky využívaným³. Celkově mnohem větší množství Cs se vyskytuje (spolu s Rb a Tl) jako izomorfní příměs v minerálech draslíku, z nichž koncentrují Cs především slídy, a to hlavně slídy trioktaedrické („tmavé“). Ke slídám s významným obsahem Cs (např. na Cínovci zhruba 400–600 mg kg⁻¹, cit.⁴) patří i zinnwaldit, který tvoří ekonomická ložiska mj. v Krušných horách především jako zdroj lithia. V souvislosti s využitím Li z Cínovce, případně i dalších ložisek, je zajímavá také otázka využití Rb a Cs z lithné slídy, neboť při neefektivnější známé technologii úpravy (s využitím chloridů, např. v chloridovém bypassu v cementárně) jsou všechny alkálie uvolněny ze slídy s podobnou výtěžností⁵.

Při zvětrávání hornin se Cs uvolňuje poměrně snadno, zároveň však vstupuje do nově vznikajících jílových minerálů bohatých K, především illitu, nebo je silně sorbováno i na některé jílové minerály bez K (montmorilonit, vermikulit)⁶, případně zůstává ve slídě částečně přeměněné na vermikulit (hydrobiotitu). Tyto nerosty pak buď zůstávají v půdě, nebo jsou odneseny vodou, větrem aj. a stávají se součástí sedimentů. Při intenzivnějším chemickém zvětrávání, zejména ve vlhkých tropech, kdy se původní silikáty mění až na kaolinit nebo dokonce hydroxidy Al a Fe, již vstupuje do roztoku podstatně větší podíl Cs (cit.⁷). Nicméně ze všech alkálií je podíl Cs odneseného řekami v roztoku nebo koloidech nejmenší, a to nejen v mírném pásu, ale i v globálním měřítku; pouze suspendované částice jsou naopak poněkud obohaceny o Cs (viz též tab. I). Velmi nízká je i koncentrace Cs v mořské vodě (tab. I). Ekonomicky zajímavé však mohou být koncentrace v některých solankách a geotermálních vodách⁸.

Tabulka I

Příklady koncentrací Cs a poměrů K/Cs a Rb/Cs ve vodách

Materiál	Cs [μg l ⁻¹]	K/Cs	Rb/Cs	Lit.
Srážky s prašným spadem, jižní Morava	0,08	n.a.	19,7	60
Srážky s prašným spadem, Francie (filtrované)	0,0055	28 000	n.a.	9
Podkorunové srážky, Francie (filtrované)	0,093	48 000	n.a.	10
Řeky v ČR: filtrovaná voda (0,4 μm)	0,07	90 000	60	11
Řeky v ČR: částice v suspenzi	7,8 *	1 800	12,7	11
Řeky ve světě: filtrovaná voda	0,01	75 000	160	12
Řeky ve světě: částice v suspenzi	6,25 *	2 700	12,6	13
Oceán: filtrovaná voda	0,4	950 000	300	14

* mg kg⁻¹; n.a. – neanalyzováno

3. Cesium v ekosystémech a životním prostředí

3.1. Cesium v půdách a jeho vstup do biomasy

Suchozemské rostliny přijímají Cs především z půdního roztoku, a to společně s K, který patří mezi základní živiny. Různé látky vylučované kořeny (nebo podhoubím) uvolňují alkalické kationty přímo z minerálů, a tak urychlují jejich přenos do kořenů. Podobně jako Rb (cit.¹⁵), také Cs je kořeny více přijímáno v kyselých půdách a při nedostatku K (cit.¹⁶). Toxické projevy stabilního Cs byly v přírodě zjištěny jen na půdě na horninovém podkladu mimořádně bohatém cesiem¹⁷.

V zemědělských půdách, případně i ve městech byly ve velké části Evropy provedeny výzkumy mapující stopové prvky v určitých malých hloubkách (obvykle 0–20 cm) bez genetického rozlišení půdních horizontů. Obsáhla je hlavně databáze GEMAS, porovnávající především koncentrace vyluhovatelné lučavkou královskou za teploty 90 °C (rovněž bylo stanoveno celkové Cs v půdě, ale jen rentgenfluorescenční analýzou, která není pro nízké koncentrace příliš vhodná; s tím může souviset problematický závěr o poměrně vysoké koncentraci Cs v půdách na vápencích)¹⁸. Množství vyluhovaného Cs horkou lučavkou v půdní jemnozemi (bez částic větších než 2 mm) bylo v průměru 1,1 mg kg⁻¹, což odpovídá zhruba 20 % celkového obsahu Cs. Ve vyluzích získaných stejným způsobem byly mapovány desítky prvků včetně Cs v půdách v centru Prahy¹⁹. Výsledky, včetně poměrně nízkého poměru Rb/Cs reprezentujícího zřejmě jílové minerály (průměr vyluhovatelných Rb a Cs 14,8, resp. 1,3 mg kg⁻¹), jsou srovnatelné se zemědělskými půdami¹⁸, což ukazuje na nepatrný význam typicky městských zdrojů znečištění pro oba prvky.

3.2. Cesium v lesních ekosystémech

Lesní půdy, včetně hospodářských lesů, jsou podstatně méně ovlivněny přímými zásahy člověka než půdy zemědělské. Proto jsou cenným zdrojem informací o přirozených procesech, které řídí i chování stopových prvků.

Minerální živiny i jim příbuzné stopové prvky tvoří do jisté míry uzavřený cyklus, jehož důležitou součástí je opad listů (jehličí) a vyluhování nadzemní biomasy srážkami (z hlavních živin významné hlavně v případě draslíku, pro něž jsou typické vysoké koncentrace v podkorunových srážkách).

Především pro hodnocení atmosférické depozice se prováděl biochemický monitoring složek smrkových lesů v ČR, a to na více než 250 lokalitách rozmístěných poměrně rovnoměrně po celém území (nicméně ve srovnání s listnatými lesy nebo zemědělskými půdami jsou více zastoupeny kyselé, a naopak méně bazické nebo vápňité podklady). V roce 2010 byl stanoven obsah 39–41 prvků v lesní půdě: nadložní humus – horizont Oh (často byl odebrán i pod borovicemi nebo jinými stromy), horizonty minerální půdy (B1 a B2), a v biomase: mech – převážně travník Schreberův (*Pleurozium schreberi*), tráva – převážně metlička křivolaká (*Avenella flexuosa*), jednoleté a dvouleté jehličí smrku (mech, který je nejspolehlivější bioindikátor znečištění, byl sledován opakovaně v letech 1991–2022). Pro 80 ploch jsou k dispozici také analýzy vody lesních potoků, které je odvodňují (provedené již v roce 1995). Tato data tvoří unikátní podklad pro hodnocení chování mnoha stopových prvků, včetně Cs. Publikována byla dosud pouze část výsledků, včetně statistik obsahů prvků ve svrchním minerálním horizontu (B1) a v nadložním humusu²⁰.

Obsah Cs i většiny ostatních prvků v půdním horizontu B závisí především na jejich obsahu v horninovém podloží. V nadzemní biomase je vztah koncentrací většiny prvků ke geologickému podkladu velmi slabý, avšak právě v případě Cs a několika dalších stopových prvků (včetně Rb a Sr) poměrně výrazný²¹. Naopak Cs (a z alkálií rovněž Li) se vyznačuje velmi slabou korelací mezi obsahem v minerální půdě a humusu. V minerální složce horizontu Oh (tvůřící asi pětinu až čtvrtinu jeho hmotnosti) je totiž významný jemný prach, který může být přinesen i ze širo-

kého okolí (viz též cit.²²). V organickém podílu dominuje opad jehličí, přičemž koncentrace Cs v mladých jehlicích sice má vztah k horninovému podloží, ale ve starých tato korelace patrně již není zachována. Naproti tomu Li vůbec vstupuje do biomasy velmi málo (podobně jako Na, jehož retence v půdách je obvykle velmi slabá a je odplavován v roztoku), takže se z podloží do humusu dostává v podstatě jen procesy bioturbace.

V humusu je koncentrace Cs relativně nejvyšší ze všech alkálií (tab. II). To lze vysvětlit kombinací několika faktorů. Cesium je uvolňováno z podložních hornin a je s biogenními prvky aktivně přenašeni přijímáno přes kořenové bariéry, čímž se odlišuje od mnoha nebiogenních prvků, které jsou málo rozpustné a mohou se hromadit ve zvětralinách (zvláště Al, Ti, Zr, prvky vzácných zemin, Th). Zároveň je však Cs z rostlinné biomasy intenzivně vylučováno. Koncentrace Cs se v jednotlivých živých jehlicích časem snižují ještě rychleji než koncentrace K (viz též tab. II; ještě více klesá koncentrace Rb). Zčásti jsou K, Rb i Cs ukládány (resorbovány) do dřevní biomasy, odkud jsou pak retranslokovány do rostoucích nejmladších jehlic, zčásti jsou vymývány dešťovou vodou. Zatím není dostatek dat pro zhodnocení, nakolik se liší vzájemné poměry K, Rb a Cs v podkorunových srážkách od biomasy: podle výsledků z různých lesů ve Francii (viz též tab. I) jsou poměry K/Cs v podkorunových srážkách vysoké. Také vysoký poměr K/Rb v tekoucích vodách bývá vysvětlován dominantním vlivem vyluhované biomasy na odtok těchto prvků ze zalesněných oblastí²³, přičemž se uplatňuje i přednostní vyluhování K (oproti Rb a zřejmě i Cs) z opadu listů/jehličí. Naproti tomu nové výsledky z Krkonoš ukazují poměrně nízký poměr K/Rb ve srážkách pod korunami smrků, a také poměry Rb/Cs podstatně nižší než v biomase⁵⁸.

Pozoruhodné jsou celkově srovnatelné poměry Cs/Tl v minerální půdě, humusu i mechu (tab. II); tyto hodnoty jsou blízké i průměrnému složení kontinentální kůry¹

Tabulka II

Koncentrace Cs (mg kg^{-1} sušiny; v potocích v $\mu\text{g l}^{-1}$) a poměry K/Cs a Rb/Cs v různých složkách ekosystému v jehličnatých lesích ČR (viz též²⁰ pro koncentrace jednotlivých prvků v půdních horizontech B1 a Oh)

Rezervoár	Počet lokalit	Cs	K/Cs	Rb/Cs	Cs/Tl
Minerální půda B2	258	4,4	3 800	21,3	7,6
Minerální půda B1	258	4,4	3 600	20,9	7,8
Humus (Oh)	259	2,17	1 470	8,2	7,0
Mech	273	0,26	22 800	72	7,0
Tráva – A.f.	227	0,14	146 000	355	30,9
Tráva – F.r.	33	0,02	1 089 000	599	4,4
Jehlice roční	254	0,12	69 000	177	11,6
Jehlice dvouleté	254	0,067	82 000	123	1,9
Potoky	80	0,032	54 000	78,6	3,9

Druhy trav: A.f. – metlička křivolaká (*Avenella flexuosa*), F.r. – kostřava červená (*Festuca rubra*). Jehličí bylo analyzováno pouze ze smrku ztepilého.

(z horninového podloží v ČR je údajů o thaliu velmi málo). V trávě i ve smrkovém jehličí se však oba prvky chovají velmi rozdílně – příkladem je výrazná akumulace Tl ve starších jehlicích oproti mladším. To může souviset jak s toxicitou thalia, tak i s jeho možnou oxidací na trojmocné.

Koncentrace Rb a Cs ve smrkových jehlicích starých až 5 let byly zkoumány také ve Švýcarsku a jižním Německu²⁴. Po rychlém poklesu v prvním roce se kolem pátého roku pravděpodobně již stabilizovaly.

Z listnatých lesů lze uvést jako příklad výzkumy ve Švédsku. V opadaném bukovém listí klesal poměr K/Rb a ještě více poměr Rb/Cs (cit.²⁵). V průběhu sezóny rovněž klesá (po maximu dosaženém již v květnu) zásoba K, Rb i Cs v listí; tento trend pokračoval i v odumřelých listech, které na stromech zůstaly přes zimu²².

Významnou rolí v oběhu Cs mají houby. Většina hub tvořících makroskopické plodnice se vyznačuje vysokou koncentrací K, který zpravidla doprovází zvýšené Rb a často i Cs. Obecně nejvíce přijímají Cs houby ektomykorhizní²⁵, jejichž přítomnost zároveň zpravidla snižuje obsah Cs v rostlině, jejíž kořeny jsou obaleny pláštěm hyf²⁶. Méně přijímají Cs houby saprofytické a nejméně parazitické^{25,27}. Rozklad a vyluhování nadzemní biomasy (rostlin i hub) i metabolismus živočichů, kteří ji konzumují, jsou faktory přispívající k poměrně vysoké koncentraci Cs ve svrchních půdních horizontech.

3.3. Cesium v palivech a popelu

Obecně je málo dat o Cs v dřevní biomase. Ve dřevě japonských cedrů byly zjištěny koncentrace Cs zhruba od 2 do 40 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (cit.²⁸). Při takto nízkých koncentracích bývá technicky jednodušší analýza popela. Ve skle reprezentujícím v podstatě přetavený popel (bottom ash) z topeniště výtopny spalující biomasu (převážně slámu, ale i piliny a zbytky dřeva) ve Žluticích byly zjištěny koncentrace Cs jen v desetinách mg kg^{-1} (cit.²⁹). Otázkou je těkavost reaktivních sloučenin Cs (podobně jako K), vznikajících při spalování, za vyšších teplot. I když jsou známé technické problémy s kondenzáty sloučenin draslíku³⁰, při reálných teplotách se uvolňuje spíše jen malý zlomek jeho množství v palivu, což lze předpokládat i u Cs (viz též cit.³¹). Podobně nízký obsah Cs (0,2–0,9 mg kg^{-1}) byl zjištěn v popelu ze dřeva listnatých stromů (lípa, dub, habr)⁵⁹.

V uhlí je obsah alkálií všeobecně nízký, i když podle některých kompilací mohou být pozoruhodně frakcionované jejich poměry (např. nízké Rb/Cs v českém černém uhlí³², nebo globálně naopak v hnědém³³). Cesium je převážně v jílových minerálech, a to i tam, kde je jeho obsah v uhlí zvýšený³⁴. Nepatří mezi prvky významné z hlediska znečištění ovzduší, bez ohledu na způsob spalování, a koncentrace Cs v popílku je srovnatelná s „přirozeným“ polétavým prachem, který je naprosto převažujícím zdrojem Cs v atmosféře (protože může být transportován na velké vzdálenosti, jeho složení do značné míry reprezentuje průměrnou kontinentální kůru).

Určitý problém však mohou představovat požáry

nebo nevhodné způsoby spalování biomasy, případně i rašeliny kontaminované radioaktivním spadem, kdy může určitý podíl radioizotopů Cs uniknout v jemném aerosolu^{31,35}.

Také v ropě jsou koncentrace Cs nízké na to, aby měly ekonomický, technologický nebo ekologický význam³⁶, a publikovaných dat je proto málo. Mravenčanec je však klíčovou složkou těžkých tekutin používaných v průzkumu i těžbě ropy; v současnosti má největší podíl na průmyslovém využití Cs (cit.³).

Jako geochemickou zajímavost lze uvést poměrně vysokou koncentraci Cs ve vltavínech (moldavitech), tedy jedné ze skupin tektitů, přírodních skel vzniklých ze sedimentů přetavených za extrémně vysokých teplot při dopadech kosmických těles. Některé jejich chemické charakteristiky jsou vysvětlovány vlivem biomasy²⁹, přičemž právě obsah Cs je jednou z indicií pravděpodobně významného vlivu humusu a snad i sladkovodních organických sedimentů³⁷. Cesium se tedy v tomto případě vůbec nechovalo jako těkavý prvek.

4. Radioaktivní izotopy Cs

4.1. Původ hlavních radioizotopů Cs a jejich měření

Izotop ¹³⁷Cs je jedním z nejvýznamnějších štěpných produktů, které vznikají v použitém jaderném palivu i při jaderném výbuchu. Jeho poločas přeměny (30,17 roku) je příliš krátký na to, aby se jeho radioaktivita dala zanedbat, a příliš dlouhý na to, aby intenzita záření rychle poklesla. Na rozdíl od dalšího nebezpečného štěpného produktu – stroncia ⁹⁰Sr se srovnatelným poločasem přeměny (28,8 roku), které je nutné pro analýzu separovat, lze aktivitu ¹³⁷Cs snadno měřit spektrometrií gama, přičemž plošná aktivita v půdě (bez rozlišení jednotlivých vrstev) je běžně měřena i v terénu spolu s přírodními radionuklidy. Díky tomu je ¹³⁷Cs zmapováno snad nejlépe ze všech umělých radionuklidů. Další rozdíl mezi ¹³⁷Cs a ⁹⁰Sr spočívá v mnohem větší těkavosti Cs za vysokých teplot, díky níž se aktivita ⁹⁰Sr uvolněného do ovzduší blíží aktivitě ¹³⁷Cs pouze při nadzemních jaderných výbuších, avšak i při největších haváriích jaderných elektráren zůstala aktivita uniklého ⁹⁰Sr mnohem nižší než ¹³⁷Cs.

Pouze kratší dobu po kontaminaci je významný také izotop ¹³⁴Cs s poločasem přeměny 2,1 roku, který vzniká aktivací stabilního ¹³³Cs (rovněž hojného mezi štěpnými produkty) zachytem neutronu (této jaderné reakce se využívá i při stanovení stopových koncentrací cesia neutronovou aktivací analýzou). Zpočátku je ¹³⁴Cs dobře měřitelné alespoň laboratorní spektrometrií gama. Oba zmíněné radioizotopy Cs se mění na stabilní izotopy barya ¹³⁷Ba, resp. ¹³⁴Ba (přeměnou β^- , významné je i záření γ). Ve štěpných produktech není zanedbatelný ani izotop ¹³⁶Cs, který však má velmi krátký poločas přeměny (13 dnů). Naopak další radioizotop ¹³⁵Cs má dlouhý poločas přeměny (2,3 mil. let) a jde o čistý zářič β^- (vzniká stabilní ¹³⁵Ba). Z hlediska radiační ochrany tedy není relevantní

jako kontaminant, ale jeho význam spočívá v možnosti upřesnění zdroje radionuklidů³⁸, a to i u starších kontaminací, kde je ^{134}Cs již neměřitelné.

Pouze menší podíl izotopu ^{137}Cs a zanedbatelný podíl ^{135}Cs vznikají přímo štěpením uranu nebo plutonia³⁹. Podstatný je jejich druhotný vznik z izobarů, z nichž významné jsou příslušné izotopy xenonu, jodu a telluru. Zatímco přeměna izobarů těchto prvků na ^{137}Cs proběhne během nanejvýš několika minut (nejdelší poločas přeměny z nich má ^{137}I , a to jen 24,5 s), tvorbu ^{135}Cs komplikuje delší životnost ^{135}I a ^{135}Xe (s poločasy přeměny zhruba 6,5 a 9 hodin), neboť ^{135}Xe má velmi vysoký účinný průřez pro zachycení neutronu^{39,40}, kdy se mění na ^{136}Xe (který lze v praxi považovat za stabilní, i když ve skutečnosti je radioaktivní s extrémně dlouhým poločasem přeměny³⁹). Navíc se mohou xenon i jod uvolňovat např. z poškozených palivových tyčí⁴¹.

Odlíšnosti v původu izotopů ^{134}Cs , ^{135}Cs a ^{137}Cs se zákonitě projevují variabilitou jejich poměrů už v době vzniku kontaminace. Vliv má druh jaderného paliva a stupeň jeho vyhoření, neutronový tok v reaktoru aj.⁴¹. Ve zplodinách jaderného výbuchu, kde jsou štěpné produkty vystaveny neutronovému toku jen velmi krátce, je poměr $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ vysoký⁴², avšak blízko místa výbuchu je vzhledem k úniku většiny ^{135}Xe v plynné podobě naopak nízký⁴². V okolí elektrárny Fukušima-Daiči kombinace stanovení izotopů ^{134}Cs , ^{135}Cs a ^{137}Cs umožnila dokonce jisté posouzení podílu jednotlivých reaktorů ze tří havarovaných na kontaminaci biomasy z různých lokalit⁴³. Autoři (cit.⁴³) uvádějí pro vzorky odebrané krátce po havárii elektrárny molární poměr izotopů $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 0,3808–0,3896 a poměr aktivit $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ v rozmezí 0,999–1,054 (přepočteno na 11. 3. 2011).

Stanovení obsahu ^{135}Cs , resp. jeho poměru k lépe měřitelným izotopům je velmi náročné, neboť pro radiometrické metody jde o velmi slabý zářič, a pro běžnou hmotnostní spektrometrii je podíl radioaktivních izotopů Cs v přírodních vzorcích příliš nízký (viz též⁴⁴). Nutná je vždy důkladná chemická separace, po níž zpravidla následují speciální metody hmotnostní spektrometrie, nejčastěji ICP-MS s trojitým kvadrupólem (ICP-QQQ-MS) (cit.^{42,44}), lze použít i neutronovou aktivační analýzu⁴⁰.

4.2. Izotopy ^{137}Cs a ^{134}Cs v ekosystémech a potravinách

Ve většině světa pochází dosud převažující podíl kontaminace radioaktivním spadem z pokusných jaderných výbuchů s maximem v roce 1963. Východní, severní a střední Evropu navíc silně zasáhla havárie černobylské jaderné elektrárny v roce 1986. Proto se naprostá většina novějších výzkumů znečištění radiocesiumem odehrála právě v těchto oblastech; od roku 2011 je zkoumána nová kontaminace radionuklidů také v Japonsku⁴³.

Díky tomu, že v roce 1986 již téměř nezbylo žádné ^{134}Cs z jaderných zkoušek, mohla být na základě poměrů $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ sledována rychlost pronikání radiocesia do půdy²⁷, podobně jako později v Japonsku⁴⁵ (v Evropě je

dnes ^{134}Cs opět prakticky vymřelé).

Migrace ^{137}Cs byla zkoumána také v českých jehličnatých lesích (převážně na plochách používaných v biomonitoringu – viz kap. 3.2). I v tomto případě se potvrdil pozoruhodný fakt, že faktory zvyšující rozpustnost Cs (kyselost, vysoký obsah půdní organické hmoty, srážky) nesnižují, ale naopak zvyšují dobu jeho setrvání v ekosystému⁴⁶. To lze vysvětlit intenzivnějším koloběhem Cs mezi složkami půdy a nadzemní i podzemní biomasou. Pravděpodobně nejmaleji proniká Cs do hloubky humusovým horizontem, v němž byla na třech blíže zkoumaných lokalitách vertikální migrace vyčíslena na 0,4–0,6 mm/rok (cit.⁴⁷). Rychlejší migrace Cs do hloubky je však běžná v rašelinných půdách a rašelínách⁴⁸. Podle měření v běloruském borovém lese silně zasaženém černobylským spadem se v roce 1998 již chování radioaktivního a stabilního cesia v ekosystému nijak nelišilo, což svědčí o homogenizaci zásoby Cs za 12 let nebo méně⁴⁹.

Velký význam pro šíření radiocesia potravním řetězcem mají houby. Podobně jako stabilní cesium, také radioaktivní přijímají nejvíce houby mykorrhizní²⁷. Značné množství dat existuje hlavně pro hřib hnědý (*Xerocomus badius*), který se konzumuje téměř v celé Evropě, a zároveň jsou jeho koncentrace ^{137}Cs výrazně nadprůměrné. V prvních letech po černobylské havárii aktivita ^{137}Cs v sušině plodnic jedlých hub běžně dosahovala desítek kBq kg⁻¹ v celé střední Evropě (cit.⁵⁰ a odkazy tamtéž). Efektivní dávka jen ze ^{137}Cs tak často výrazně překonala efektivní dávku ze ^{40}K a zpravidla i ze všech ostatních radionuklidů v houbách dohromady. Při ingestci 1 kg sušených hub s koncentrací ^{137}Cs 1000 Bq kg⁻¹ obdrží jedinec velmi malý úvazek efektivní dávky (z cesia): 13 μSv. Ingestci Cs lze značně snížit pouhým uvařením nebo jen předvařením hub a odstraněním vývaru, přitom však může dojít i k ochuzení o žádoucí látky (cit.⁵¹ a odkazy tamtéž).

V Polsku byla dlouhodobě zkoumána oblast se značně vysokým spadem ^{137}Cs v roce 1986 blízko Opole (cit.²⁷ a odkazy tamtéž). Aktivity ^{137}Cs v sušině hřibu hnědého v prvních letech běžně přesahovaly i 100 kBq kg⁻¹. Ukázalo se, že některé druhy hub (včetně hřibu smrkového), jejichž podhoubí patrně zasahuje do větší hloubky než podhoubí hřibu hnědého, měly nejvyšší aktivitu ^{137}Cs mnohem později. Běžná konzumace hub i tak tvoří jen malý příspěvek k celkové efektivní dávce obyvatel (ze všech přírodních i umělých zdrojů ionizujícího záření), individuální hodnoty se však mohou od průměrných značně lišit.

V oblasti „horké skvrny“ u Opole byla též porovnána aktivita ^{137}Cs mnoha druhů hub, včetně nejedlých a jedovatých, ve stejném porostu (jen v roce 2007 bylo analyzováno 63 druhů). Vysokou aktivitou se vyznačovaly ryzec vodomlččný, klouzek sličný, čechrátka podvinutá, holubinka hořká, lakovka ametystová, hřib hnědý, ale srovnatelně i smrkový, ze saprotrofních druhů šafránka červenozlutá; nízkou aktivitou např. bedly, penízovky, pýchavky a houby vyrůstající ze dřeva²⁷. Řada druhů s vysokou aktivitou ^{137}Cs má také obvykle zvýšený obsah stabilního cesia⁵², např. lišák zprohýbaný^{25,51}, totéž platí i naopak.

Jsou však výjimky, jako lakovka ametystová^{50,53,54}, která zřejmě silně přijímá (nebo v prvních letech po kontaminaci přijímala) ¹³⁷Cs spíše díky mělkému podhoubí.

V okolí JE Temelín probíhá dlouhodobé sledování ¹³⁷Cs v jedlých houbách a borůvkách. Navíc bylo jednorázově stanoveno na 29 plochách v širším okolí elektrárny ¹³⁷Cs v humusu, mechu a kůře borovic, a na 15 těchto plochách také v houbách⁵⁵. Ze tří druhů biomasy pouze kůra vykazuje významnou korelaci aktivity ¹³⁷Cs s aktivitou v humusu, výrazná je však korelace mezi aktivitou v mechu a v houbách (slabší jsou korelace „kůra-houby“ a „kůra-mech“). Veškerý obsah ¹³⁷Cs lze vysvětlit černobylyským a starším spadem. Proto postupně klesá, a to s efektivním poločasem přeměny obvykle mezi 6 a 9 lety.

Obvykle méně významné je ¹³⁷Cs v rostlinné potravě, kromě období krátce po kontaminaci, kdy se značné množství radiocesia zachytilo přímo v nadzemních částech rostlin^{17,56}. Díky konzumaci hub může být vysoká aktivita ¹³⁷Cs také ve zvěřině, především mase divokých prasat⁵¹. V severských zemích byl v prvních letech po černobylyské havárii často vysoký obsah ¹³⁷Cs také v mase sobů, pro něž jsou významným zdrojem potravy lišejníky⁵⁶ (které mají díky dlouhotrvajícímu příjmu látek z atmosférické depozice často zvýšené koncentrace mnoha stopových prvků i přírodních radionuklidů).

Pozornost byla věnována i ¹³⁷Cs v mléku. Po černobylyské havárii zpravidla klesly aktivity ¹³⁷Cs velmi rychle již v prvních letech. To souvisí patrně s rychlou imobilizací Cs v půdě jílovými minerály; tento efekt však byl podstatně slabší na kyselých písčítých půdách, jak vyplývá např. ze srovnání mléka z různých oblastí v Německu⁵⁷.

V akvatických ekosystémech je ¹³⁷Cs významnější spíše ve sladkovodním prostředí; vysoké koncentrace byly doloženy ve vodních rostlinách (ale i v hydroponicky pěstovaných suchozemských), a Cs se může dále koncentrovat směrem k vyšším trofickým úrovním^{17,49}, což má příčinu mj. v pomalém vylučování Cs z těl ryb⁵⁶.

Tato práce byla podpořena v rámci projektu CAAS (Centrum pokročilých aplikovaných přírodních věd) reg. č.: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000778 Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

LITERATURA

- Wedepohl K. H.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217 (1995).
- McDonough W. F., Sun S.: *Chem. Geol.* 120, 223 (1995).
- Vidal R., Alberola-Borrás J.-A., Mora-Seró I.: *Resources Policy* 68, 101792 (2020).
- Breiter K., Hložková M., Korbelová Z., Vašinová Galiová M.: *Ore Geol. Rev.* 106, 12–27 (2019).
- Faltus M., Hong Vu N.: patent CZ 306932 (2017, B6).
- Sawhney B. L.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 30, 565 (1966).
- Middelburg J. J., van der Weijden C. H., Woittiez J. R. W.: *Chem. Geol.* 68, 253 (1988).
- Zhang J.F., Yang L.R., Dong T.T., Pan F., Xing H.F., Liu H.Z.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 4399 (2018).
- Roulier M., Bueno M., Coppin F., Nicolas M., Thiry Y., Rigal F., Le Hécho I., Pannier F.: *Chemosphere* 273, 128971 (2021).
- Roulier M., Bueno M., Coppin F., Nicolas M., Thiry Y., Rigal F., Pannier F., Le Hécho I.: *Chemosphere* 273, 128952 (2021).
- Veselý J., Majer V., Kučera J., Havránek V.: *Appl. Geochem.* 16, 437 (2001).
- Gaillardet J., Viers J., Dupré B.: *Treatise on Geochemistry* 5, 225 (2003).
- Viers J., Dupré B., Gaillardet J.: *Sci. Total Environ.* 407, 853 (2009).
- James R., Wright J. *Marine biogeochemical cycles*. Open University, Milton Keynes, Velká Británie (2005).
- Nyholm N. E. I., Tyler G.: *Forest Ecol. Mng.* 134, 89 (2000).
- Menzel R. G., Heald W. R.: *Soil Sci.* 80, 287 (1955).
- Burger A., Lichtscheidl I.: *Sci. Total Environ.* 618, 1459 (2018).
- Négre P., Ladenberger A., Reimann C., Birke M., Sadeghi M.: *Chem. Geol.* 479, 188 (2018).
- Poňavič M., Wittlingerová Z., Čoupek P., Buda J.: *J. Geochem. Explor.* 87, 118 (2018).
- Sucharová J., Suchara I., Holá M., Maříková Š., Reimann C., Boyd R., Filzmoser P., Englmaier P.: *Appl. Geochem.* 27, 138 (2012).
- Procházka V., Suchara I., Sucharová J., Holá M.: *Zpr. Geol. Výzk.* 52, 117 (2019).
- Tyler G., Olsson T.: *Chemosphere* 65, 250–260 (2006).
- Peltola P., Brun C., Åström M., Tomilina O.: *Chem. Geol.* 257, 92 (2008).
- Tobler L., Bucher J., Furrer V., Schlegli P., Wyttenbach A.: *Biol. Trace Elem. Res.* 43, 195 (1994).
- Tyler G.: *Forest Ecol. Mng.* 206, 167 (2005).
- Brunner I., Frey B., Riesen T.: *Tree Physiol.* 16, 705 (1996).
- Mietelski J. W., Dubchak S., Błażej S., Anielska T., Turnau K.: *J. Environ. Radioact.* 101, 706 (2010).
- Nagakura J., Abe H., Zhang Ch., Takano Ts., Takahashi M.: *Jpn. J. For. Environ.* 58, 51 (2016).
- Mizera J., Řanda Z.: *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 553, 12 s. (2021).
- Voláková P.: *Problematika spalování biomasy – tvorba strusky a skelných nápeků z biomasového na alkálie bohatého popela. Disertační práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2008.
- Jantunen M. J., Reponen A., Mustonen R., Itkonen A., Kaurane P.: *Health Phys.* 62, 245 (1992).
- Pešek J., Sýkorová I., Jelínek E., Michna O., Forstová J., Martinek K., Vašíček M., Havelcová M.: *Práce Č. Geol. Služby* 20, 1 (2010).
- Ketris M. P., Yudovich Ya. E.: *Int. J. Coal Geol.* 78,

- 135 (2009).
34. Zhao C., Liu B., Ma J., Liu S., Blokhin M. G.: *Energy Explor. Exploit.* **35**, 376 (2017).
 35. Martinsson J., Pedehontaa-Hiaa G., Malmborg V., Madsen D., Raaf C.: *Sci. Total Environ.* **20**, 148310 (2021).
 36. Ivanov K. S., Erokhin Y. V., Kudryavtsev D. A.: *Energies* **15**, 48 (2021).
 37. Procházka V., Mizera J., Suchara I., Sucharová J., Hraníček J. (2023): *54th Lunar and Planetary Science Conference, Woodlands, USA* (Lunar and Planetary Institute), Abstract No. 1973.
 38. Taylor V. F., Evans R. D., Cornett R. J.: *J. Environ. Radioact.* **99**, 109 (2008).
 39. IAEA: <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>, staženo 29. 5. 2023.
 40. Chao J. H., Tseng C. L.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **372**, 275 (1996).
 41. Delmore J. E., Snyder D. C., Tranter T., Mann N. R.: *J. Environ. Radioact.* **102**, 1008 (2011).
 42. Zok D. et al. (15 spoluautorů): *Environ. Sci. Technol.* **55**, 4984 (2021).
 43. Shibahara Y., Kubota T., Fujii T., Fukutani S., Ohta T., Takamiya K., Okumura R., Mizuno S., Yamana H.: *J. Nucl. Sci. Technol.* **51**, 575 (2014).
 44. Matulová M., Bujdoš M.: *Chem. Listy* **114**, 753 (2020).
 45. Kato H., Onda Y., Teramage M.: *J. Environ. Radioact.* **111**, 59 (2012).
 46. Škrkal J., Pilátová H., Rulík P., Suchara I., Sucharová J., Holá M.: *Sci. Total Environ.* **593-594**, 155 (2017).
 47. Takahashi S., Suchara I., Okamoto K., Sucharová J., Umegaki K., Fujiyoshi R.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **311**, 929 (2017).
 48. Oldfield F., Appleby P. G., Cambray R. S., Eakins J. D., Barber V. E., Battarbee R. W., Pearson G. R., Williams J. M.: *Oikos* **33**, 40 (1979).
 49. Yoshida S., Muramatsu Y., Dvornik A. M., Zhuchenko T. A., Linkov I.: *J. Environ. Radioact.* **75**, 301 (2004).
 50. Kalač P.: *Food Chemistry* **75**, 29 (2001).
 51. Kalač P., v knize: *Mushrooms: types, properties and nutrition* (S. Andres, N. Baumann, ed.), str. 215. Nova Science Publishers, New York (2012).
 52. Karadeniz Ö., Yaprak G.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **285**, 611 (2010).
 53. Falandysz J., Szymczyk K., Ichihashi H., Bielawski L., Gucia M., Frankowska A., Yamasaki S. J.: *Food Addit. Contam.* **18**, 503 (2001).
 54. Horyna J., Řanda Z.: *Nucl. Chem. Lett.* **127**, 107 (1988).
 55. Thinová L., Frontasyeva M., Vergel K., Bayushkina E.: *Radiat. Phys. Chem.* **104**, 432 (2014).
 56. Avery S. V.: *J. Environ. Radioact.* **30**, 139 (1996).
 57. Wiechen A.: *Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte* **43**, 179 (1991).
 58. Procházka V. a spol.: Nepublikovaná data.
 59. Mizera J., Řanda Z.: Nepublikovaná data.
 60. Suchara I. a spol.: Nepublikovaná data.

V. Procházka^a, I. Suchara^b, L. Thinová^a, J. Mizera^c, J. Sucharová^b, and J. Hraníček^d (^a *Czech Technical University in Prague*, ^b *Silva Tarouca Research Institute, Průhonice*, ^c *Czech Academy of Sciences, Nuclear Physics Institute, Řež*, ^d *Charles University, Prague, Czech Republic*): **Stable and Radioactive Cesium in Natural Environment**

Cesium is the heaviest stable alkali metal (with only one stable isotope – ¹³³Cs) and it occurs mainly as a potassium-substituting cation. It is an important trace element in rocks typical for the Earth crust, and its content in biomass is also relatively high compared to those abiogenic elements which are little soluble. Low-cost analytical methods like X-Ray Fluorescence are inadequate to quantify cesium in typical natural samples, so that the usage of ICP-MS (Inductively-Coupled-Plasma Mass Spectrometry) or INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) is necessary. Nevertheless, investigation of the pollution with the radioactive isotope ¹³⁷Cs, which is an important fission product and can be measured with gamma-ray spectrometry, also contributed to the knowledge of biogeochemistry of cesium. It has been shown that Cs is usually strongly retained in humus (thank to clay minerals), or is cycling intensely within the soil-biomass system, being only slowly removed (at least, this is valid for ecosystems in temperate climate). The results of extensive biomonitoring in Czech coniferous forests (with prevailing spruce) also show that Cs is concentrated in humus (relatively to all other alkali elements) by natural processes.

Keywords: cesium, rubidium, potassium, forest ecosystem, radiocesium

Acknowledgments

The work was supported by the funding of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, namely the CAAS project CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000778.