

Uran v sedimentech Plešného jezera

Uranium in sediments of the Plešné Lake

VÁCLAV PROCHÁZKA¹ – DANIEL VONDRÁK² – JIŘÍ KOPÁČEK³

¹ Katedra dozimetrie a aplikací ionizujícího záření,
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze, Břehová 7,
115 19 Praha 1; vprochaska@seznam.cz

² Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Karlova, Benátská 2, 128 01 Praha 2

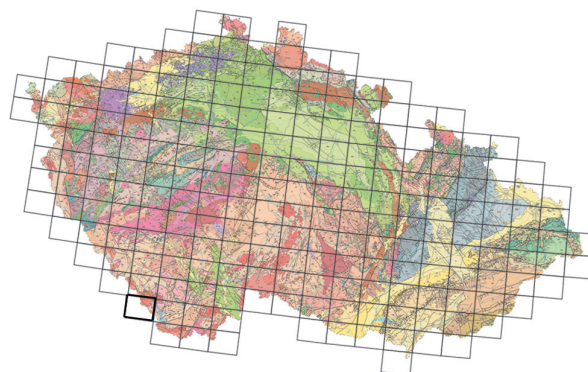
³ Biologické centrum AV ČR, Hydrobiologický ústav,
Na Sádkách 702/7, 370 05 České Budějovice

Please cite this article as: Procházka, V. – Vondrák, D. –
Kopáček, J. (2020): Uranium in sediments of the Plešné Lake. –
Geoscience Research Reports 53, 55–58. (in Czech)

Key words: lacustrine deposits, Bohemian Forest, peraluminous granite, weathering, uranium mobilization, Early Holocene

Summary: The entirely granitic catchment of the Plešné Lake is an exception from other lake catchments in the Bohemian Forest (Šumava Mts, Böhmerwald), dominated by metamorphic bedrock. No remarkable enrichment of the local granite (the Plechý/Plöckenstein type) with any trace elements has been noted. However, the literature data including monazite and zircon chemistry (Breiter 2016) imply that at least 60% of the uranium (U) budget in the Plechý granite is bound in minerals relatively less resistant against weathering like apatite, possibly uraninite and secondary minerals (or even in non-crystalline compounds), and can be relatively easily mobilized. Therefore, the granite weathering may be a significant source of U in the catchment.

We evaluated U concentrations in a core brought out by Kullenberg piston corer comprising complete sequence of the Plešné Lake sediments, representing a period of the last ~ 15 kyr. The 5.49 m long core was split into 3-cm pieces, the portions of which were used for a non-destructive determination of U and some other trace elements by XRF method. Uranium concentrations are closely related to those of yttrium (Y) (Fig. 1). In the lower



(32-14 Nová Pec)

part of the core (549–309 cm), which is formed by sediment poor in organic matter, the U concentrations range from 16 to 51 ppm. The peak value (1127 ppm U) is at 267–270 cm depth, in organic-rich sediment. This sample represents the Early Holocene, being only 3–6 cm above its base at 273 cm. From 249 to 0 cm, the U concentrations exhibit a nearly monotonous exponential decrease to the recent value of 41 ppm.

Qualitative gamma-ray spectral measurement indicates that U concentration in the sample from 264–267 cm is very high compared to common rock- or soil samples (for spectrum see Fig. 2). Quantitative determination of radionuclides is a subject of an ongoing research.

Similarly to enrichment with Y and REE (Norton et al. 2016), the Early Holocene maxima of U may reflect a period of exceptionally intense chemical weathering (which had been suppressed in the preceding cold climate) and high input of U into the lake in soluble species. Immobilization of U in the lake may be related to photolytic destruction of U-bearing complexes and adsorption of U by Al- and Fe-hydroxides. Reduction of dissolved uranyl compounds in anoxic environment at the lake bottom may be another important factor.

Sedimenty Plešného jezera dosahují stáří přibližně 15 000 let (Pražáková et al. 2006, Vondrák et al. 2019). Dosud z nich byl analyzován jediný úplný profil (jádro) odebraný v roce 1990. Dílčí výsledky jsou uvedeny v několika publikacích (např. Veselý 2000a, Jankovská 2006, Kopáček et al. 2006, 2009, Pražáková et al. 2006, Norton et al. 2016, Vondrák et al. 2019). Celé povodí jezera tvoří dvojslídne žuly moldanubického plutonu (typ Eisgarn s.l.), které jsou zde zastoupeny chemicky poměrně diferencovaným ($\text{SiO}_2 = 72\text{--}74\%$) hrubozrnným typem Plechý (Plöckenstein) (Breiter et al. 2007, René – Hájek 2011). Tím se liší od povodí všech ostatních šumavských jezer, kde jsou předkvartérním podkladem převážně nebo výhradně metamorfity.

Průměrný obsah uranu v granitu Plechého udává Breiter (2016) ve výši 9 ppm. Vzhledem k nedostatku čerstvých odkryvů však byly vzorkovány převážně různě zvětralé balvany a obsah U v čerstvé hornině by tak mohl být i vyšší.

Podobně jako v jiných šumavských jezerech (Vondrák et al. 2019) také v Plešném jezeře se již v pozdním glaciálu objevovala období převážně organické sedimentace, která definitivně převládla počátkem holocénu po vytvoření půd a stabilního vegetačního pokryvu v povodí (Jankovská 2006). Poté se významně snížil erozní smyv anorganických částic z povodí a průměrná sedimentační rychlost v jezeře výrazně klesla (Kopáček et al. 2006). V sedimentech z tohoto raně holocenního období bylo doloženo i několik

pozoruhodných chemických anomálií, např. maximum zinku (> 1200 ppm; Pražáková et al. 2006), změna zastoupení forem hliníku a železa (Kopáček et al. 2006) nebo výrazný nárůst koncentrací prvků vzácných zemin (REE) a yttria (Y), který nelze vysvětlit akumulací klastických akcesorických minerálů z hornin povodí (Norton et al. 2016). Předpokládá se proto odnos Al, Fe, REE i Y z povodí v rozpustných organických komplexech, které byly následně v jezeře fotochemicky oxidovány slunečním zářením a poté se ukládaly v sedimentu společně s hydroxidy Al a Fe, které vznikly hydrolyzou uvolněných iontů Al^{3+} a Fe^{3+} (Norton et al. 2016).

K prvkům, jejichž koncentrace v sedimentu krátce po počátku holocénu dosahuje výrazně anomálních hodnot, patří i uran, jehož akumulace mohla vzniknout podobně, jako je tomu v případě REE a Y. Uran, prezentovaný poprvé v tomto článku, byl stanoven v úplném profilu dvěma různými rentgenfluorescenčními analyzátory (RFA) a radiometrická kontrola vyloučila, že by vysoké hodnoty mohly být způsobeny analytickou chybou.

Metody

Studované jádro o délce 549 cm a průměru 7 cm bylo odebráno pístovým odběrákem typu Kullenberg v září 1990 ve střední části jezera s hloubkou vody 16 m. Nelze vyloučit, že v daném jádře chybí nejsvrchnější zvodnělý sediment z bezprostřední blízkosti dna, což je skutečnost, která se vždy pojí s metodikou odběru dlouhých jader. Jádro bylo rozděleno na vrstvy po 3 cm (jen 0,5 cm sedimentu z obou konců jádra bylo odstraněno kvůli možné kontaminaci při odběru), z nichž byla část materiálu vysušena a ve vakuu analyzována rentgenfluorescencí (RFA) energiově disperzním spektrometrem výrobce ARL v laboratořích České geologické služby na Barrandově.

Jiný podíl sedimentu ze shodných vrstev byl později (2016–2017) analyzován přenosným rentgenfluorescenčním analyzátorem Delta Professional. Tyto vzorky sedimentu nebyly vysušeny ani homogenizovány na analytickou jemnost, aby je bylo možno využít i na biologické (mikropaleontologické) analýzy. Díky dlouhodobému skladování byl však podíl vody ve vzorcích snížen. Podmínky měření: šířka svazku 10 mm, vzorek umístěn přímo na okénku přístroje na polyethylenové fólii (tloušťka 6 μ m), energie svazku 50 keV a 10 keV, měření každým svazkem 10 minut, plně automatická interpretace spekter v módu „Geochemistry“. Přístroj byl před měřením každé série vzorků kalibrován vlastním kovovým standardem (316 stainless steel) a pro kontrolní měření byl použit půdní standard NIST 2710a. Udávaná nepřesnost stanovení U dosahuje nejvýše ± 2 ppm.

Vysušený vzorek z hloubky 264–267 cm (kde jsou podle obou RFA vysoké koncentrace U) byl vybrán pro kontrolní radiometrické měření gamaspektrometrickou trasou s polovodičovým HPGe detektorem, které bylo provedeno na Katedře dozimetrie a aplikací ionizujícího záření FJFI ČVUT. Zatímco při standardním měření vzorek vyplňuje celou Marinelliho nádobu o objemu 600 cm³, analyzovaný

vzorek sedimentu měl vzhledem k nedostatku materiálu objem zhruba jen 3 cm³ a byl umístěn ve skleněné nádobce na čelo detektoru. Získané spektrum bylo kvalitativně vyhodnoceno v programu Genie.

Výsledky

Za základní považujeme měření stacionárním RFA přístrojem ve vakuu (křivky označené „ČGS“ v obr. 1). Po menším vrcholu ještě v pozdním glaciálu (hloubka 291–294 cm, 526 ppm U) se objevuje další s maximem 1127 ppm v hloubce 267–270 cm, přičemž báze holocénu je dle litologie a radiokarbonového datování kladena do hloubky přibližně 273 cm (Vondrák et al. 2019). Po snížení koncentrací U na 320 ppm (255–258 cm) následuje pik dosahující 685 ppm (246–249 cm) a poté téměř monotónní exponenciální pokles koncentrací až na recentních 41 ppm (i to je však více než hodnoty kolísající obvykle mezi 20 a 35 ppm z počátku pozdního glaciálu, tzn. v hloubkách cca 5–5,5 m).

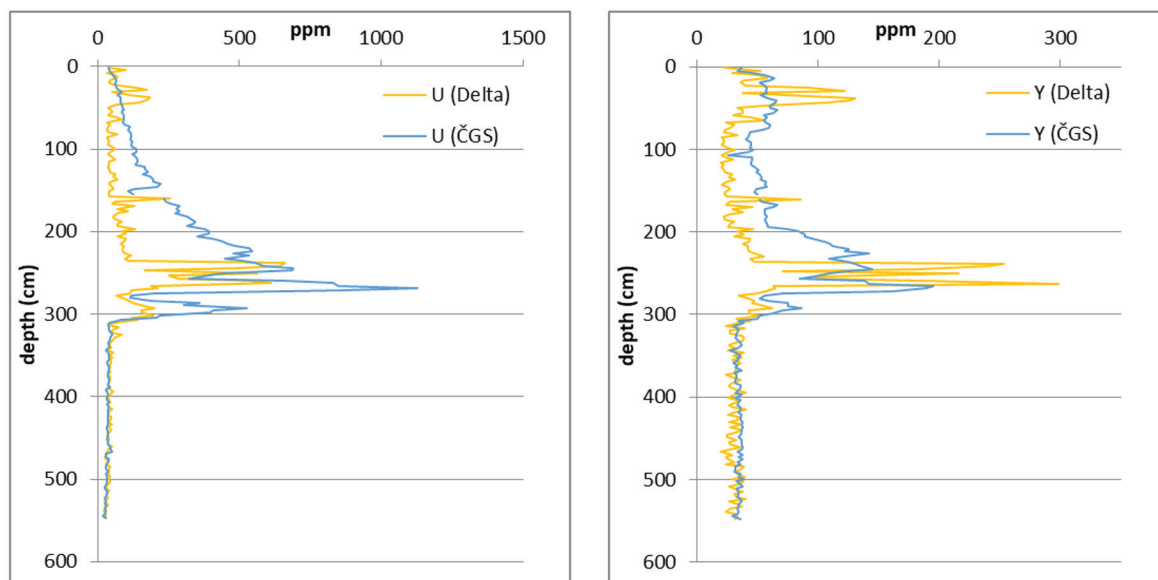
Měření přenosným RF analyzátorem Delta ukazují dvě kontrastní maxima v podobných hloubkách jako stacionární RFA, celkově však nižší a vyrovnanější koncentrace. Rozdíly mohou být způsobeny nehomogenitou vzorků, nedokonalým vysušením vzorků měřených přístrojem Delta, případně problémy s odečtem pozadí v organických sedimentech v přednastaveném vyhodnocení spekter tohoto přístroje.

Gamaspektrometrické měření trvalo necelých 15 hodin, ve spektru jsou však dostatečně zřetelné piky odpovídající všem významným zdrojům záření γ v uranových přeměnových řadách, přestože objem i hmotnost vzorku odpovídají jen asi 0,5 % standardního množství vzorku. To lze považovat za potvrzení skutečnosti, že koncentrace uranu v sedimentu je mnohonásobně vyšší než běžné hodnoty v horninách a půdách; kvantitativní stanovení uranu (včetně pravděpodobné nerovnováhy mezi ²³⁸U a ²²⁶Ra, jejíž vyčíslení bude cennou informací, zároveň však komplikuje vyhodnocení spektra) však bude podstatně náročnější, vzhledem k nutnosti standardizovat geometrii pro malé vzorky.

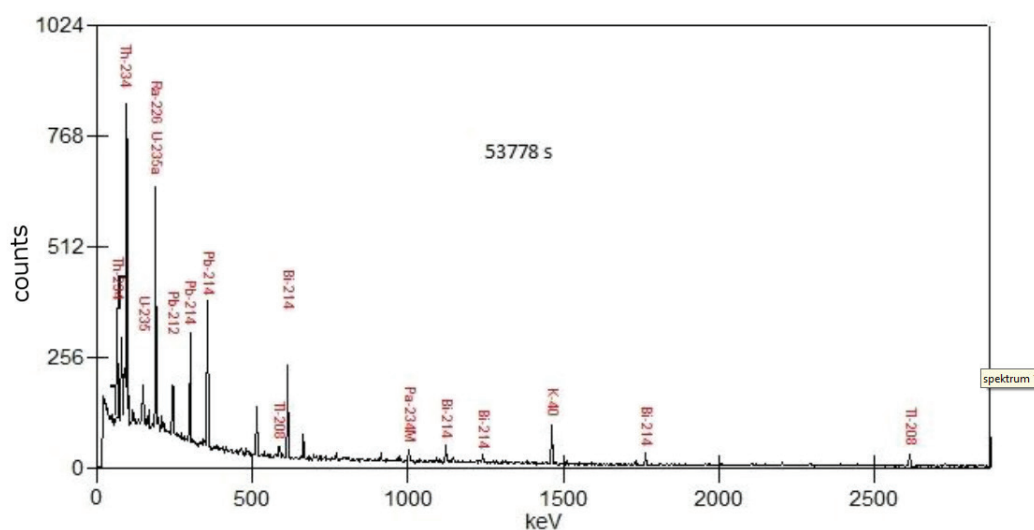
Diskuse

Vysoký obsah uranu v sedimentech Plešného jezera podle dostupných dat souvisí s granitoidním podkladem v jeho povodí. Chemismus sedimentů z pozdního glaciálu a začátku holocénu (s podobným střídáním převážně klastické a převážně organické sedimentace) byl dokumentován také v zazemněném šumavském jezeře Stará jímka, kde žádné anomálie U zjištěny nebyly. Uran je zde přítomen v podstatě jen v odolných akcesorických minerálech z okolních hornin (monazit, zirkon, xenotim; Procházka et al. 2019).

Z minerálů, které by mohly výrazně koncentrovat uran, byly v granitu Plešného nalezeny pouze monazit a zirkon, které blíže zkoumal Breiter (2016). Na základě porovnání průměrného složení zirkonu a monazitu a obsahů Zr a Ce



Obr. 1. Profily koncentrace uranu (vlevo) a yttria (vpravo) v sedimentech Plešného jezera podle dvou různých RFA přístrojů.
 Fig. 1. Distribution of uranium (left) and yttrium (right) concentrations in sediments of the Plešné Lake using two different XRF instruments and methods [in laboratory – dried sample analyzed at the Czech Geological Survey (ČGS), and handheld Delta Professional XRF analyzer – bulk sample not completely dried].



Obr. 2. Spektrum záření γ (na vodorovné ose energie, na svislé počet pulsů) ve vysušeném sedimentu z hloubky 264–267 cm (všechny označené píky kromě ^{40}K , ^{208}Tl a ^{212}Pb odpovídají radionuklidům přeměnových řad ^{238}U nebo ^{235}U).

Fig. 2. Gamma-ray spectrum (energy on horizontal axis, number of counts on vertical axis) of the dried sediment sample from 264–267 cm depth (all labeled peaks except for ^{40}K , ^{208}Tl and ^{212}Pb correspond to radionuclides of the decay series of ^{238}U or ^{235}U).

v hornině (které omezují množství zirkonu, resp. monazit) stanovil celkový podíl obou minerálů na obsahu U na 40%. Navíc by tento podíl mohl být v čerstvé hornině potenciálně bohatší uranem ještě nižší. Z toho vyplývá, že nejméně 60% uranu v granitu Plešného je v minerálech málo odolných vůči zvětrávání (apatit, potenciálně uranit, sekundární minerály nebo adsorbce na hranicích zrn). Podobná situace byla dokumentována v mnoha kyselých peraluminických žulách, včetně intruzí v moldanubickém plutonu. Například v melechovském granitu se zachovaly (při absenci činných lomů) původní nadprůměrné koncentrace U pouze v čerstvém materiálu z vrtů a obsah U ve zvě-

tralých horninách dostupných na povrchu je snížen zhruba o 60% (Procházka et al. 2009). Okolí Plešného jezera tedy představuje vydatný potenciální zdroj uranu.

Díky zdroji U v granitech povodí byla také ve vodě Plešného jezera při měřeních v letech 1997 a 1998 (Veselý 2000b) zjištěna zdaleka nejvyšší koncentrace U ze všech jezer na české straně Šumavy (medián 0,46 $\mu\text{g/l}$).

Podle obou profilů získaných pomocí RFA má uran velmi těsnou korelaci s yttriem (Pearsonův koeficient 0,94, resp. 0,95), přičemž stanovení Y stacionární RFA v laboratoři ČGS můžeme považovat za dostatečně spolehlivé, protože se velmi dobře shoduje s hodnotami získanými

pomocí ICP-MS (Norton et al. 2016). Tato korelace naznačuje velmi podobné příčiny anomálií U a Y spolu s REE. Naopak chybí korelace U se Zr nebo Th, které reprezentují primární akcesorické minerály a jsou ještě méně rozpustné než REE.

Ve shodě se základními závěry Nortona et al. (2016) můžeme konstatovat, že granit v povodí Plešného jezera, který byl před počátkem holocénu silně mechanicky narušený, ale málo chemicky zvětralý a v době vzniku jezera i zcela bez půdního pokryvu, byl vlivem klimatické změny (oteplení a pravděpodobně i zvlhčení) a zintenzivnění biochemických procesů (včetně uvolňování organických kyselin po vytvoření půd) vystaven velmi rozsáhlému chemickému zvětrávání. To patrně způsobilo intenzivnější rozpouštění méně odolných minerálů, jako je apatit, který přichází v úvahu jako zdroj mobilních Y, REE i U, případně uranit aj. Mechanismus přeměny rozpustných forem U na nerozpustné a jejich následného ukládání v sedimentu mohl být podobný, jak předpokládají Norton et al. (2016) pro Y a REE, tj. fotochemické štěpení organických komplexů uranu slunečním zářením, následná adsorbce jeho anorganických forem na hydroxidy Al a Fe, případně jejich kumulace v potravních řetězcích, a sedimentace těchto nerozpustných forem. Význam mohla mít i redukce šestimocného uranu na málo rozpustný čtyřmocný v převážně anoxickém prostředí na dně jezera a v jeho blízkosti. Proces koncentrování uranu v sedimentu patrně pokračuje až do současnosti. Vlivem stabilizace půdního pokryvu a vyčerpání nejdostupnějších zásob U ve zvětralé hornině však jeho přínos do jezera v průběhu holocénu postupně klesá.

Závěr

S použitím výhradně nedestruktivních metod byly potvrzeny vysoké koncentrace uranu v sedimentech Plešného jezera, dosahující řádově až 0,1 hmot. %. Tato akumulace U v sedimentu patrně souvisí s uvolněním většího množství U z mechanicky rozrušeného granitu v povodí za intenzivního působení organických kyselin v době vytvoření půdního pokryvu na počátku holocénu. Kvantitativní stanovení přírodních radionuklidů a nerovnováhy mezi ^{238}U a ^{226}Ra (gamaspektrometrií, případně dalšími radiometrickými metodami) je předmětem pokračujícího výzkumu.

Poděkování. Výzkum byl podpořen z projektu GA ČR č. 20-08294S a grantu MŠMT CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000778. Výsledky rentgenfluorescenčních analýz sedimentu Plešného jezera provedených v laboratořích ČGS pocházejí z nepublikovaných dat dr. Josefa Veselého (ČGS, Praha). Za připomínky k rukopisu děkujeme prof. M. Matolínovi i druhému (anonymnímu) recenzentovi.

Literatura

- BREITER, K. (2016): Monazite and zircon as major carriers of Th, U, and Y in peraluminous granites: examples from the Bohemian Massif. – *Miner. Petrol.* 110, 767–785.
- BREITER, K. – KOLLER, F. – SCHARBERT, S. – SIEBEL, W. – ŠKODA, R. – FRANK, W. (2007): Two-mica granites of the Plechý (Plöckenstein) pluton in the Triple-Point area (Trojmezí, Dreiländereck) of Austria, the Czech Republic, and Germany. – *Jb. Geol. Bundesanst. (Wien)* 147, 3–4, 527–544.
- JANKOVSKÁ, V. (2006): Late Glacial and Holocene history of Plešné Lake and its surrounding landscape based on pollen and palaeoalgal analyses. – *Biologia* 61(Suppl. 20), S371–S385.
- KOPÁČEK, J. – MAREŠOVÁ, M. – NORTON, S. A. – PORCAL, P. – VESELÝ, J. (2006): Photochemical source of metals for sediments. – *Environ. Sci. Technol.* 40, 4455–4459.
- KOPÁČEK, J. – HEJZLAR, J. – KAŇA, J. – NORTON, S. A. – PORCAL, P. – TUREK, J. (2009): Trends in aluminium export from a mountainous area to surface waters, from deglaciation to the recent: Effects of vegetation and soil development, atmospheric acidification, and nitrogen-saturation. – *J. Inorg. Biochem.* 103, 1439–1448.
- NORTON, S. A. – PIERETT, M. C. – KOPÁČEK, J. – HANDLEY, M. J. – PERRY, R. H. (2016): Long-term dynamics of watershed leaching and lake sediment sequestration of rare earth elements following deglaciation of two mountain watersheds. – *J. Paleolimnol.* 55, 209–222.
- PRAŽÁKOVÁ, M. – VESELÝ, J. – FOTT, J. – MAJER, V. – KOPÁČEK, J. (2006): The long-term succession of cladoceran fauna and palaeoclimate forcing: A 14,600-year record from Plešné Lake, the Bohemian Forest. – *Biologia* 61(Suppl. 20), S387–S399.
- PROCHÁZKA, V. – ŽÁČEK, M. – VLČEK, V. – LANGROVÁ, A. (2009): Chování některých prvků při zvětrávání granitoidů melechovského masivu. – *Zpr. geol. Výzk. v Roce 2008*, 189–195.
- PROCHÁZKA, V. – MIZERA, J. – KLETETSCHKA, G. – VONDRÁK, D. (2019): Late Glacial sediments of the Stará Jímka paleolake and the first finding of Laacher See Tephra in the Czech Republic. – *Int. J. Earth Sci.* 108, 1, 357–378.
- RENÉ, M. – HÁJEK, P. (2011): Petrografie a geochemie šumavských granitů. – *Sbor. Jihočes. Muz. (Č. Budějovice), přír. Vědy* 51, 27–37.
- VESELÝ, J. (2000a): The history of metal pollution recorded in the sediments of Bohemian Forest lakes: Since the Bronze Age to the present. – *Silva Gabreta* 4, 147–166.
- Veselý, J. (2000b): Trace elements in Bohemian Forest lakes. – *Silva Gabreta* 4, 167–178.
- VONDRÁK, D. – KOPÁČEK, J. – KLETETSCHKA, G. – CHATTOVÁ, B. – SUCHÁNEK, V. – TÁTOŠOVÁ, J. – KUNEŠ, P. (2019): Litostratigrafie a stáří sedimentů šumavských jezer: prvotní zhodnocení. – *Geosci. Res. Rep.* 52, 1, 75–83.