

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Bc. Michal Roll

Stanovení stáří sekundárních minerálů uranu metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ na vybraných lokalitách
Českého masívu

Determination of the age of secondary uranium minerals using $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ in selected localities of the
Bohemian Massif

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Viktor Goliáš, Ph.D.

Praha, 2017

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a veškerou použitou literaturu a další informační zdroje jsem uvedl v seznamu literatury. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 12.5.2017

.....

Bc. Michal Roll

PODĚKOVÁNÍ

Autor práce by rád touto cestou poděkoval Mgr. Viktoru Goliášovi, Ph.D. za trpělivost a pomoc při psaní této práce, Mgr. Jakubu Plášilovi, Ph.D. za poskytnutí vzorků ze své soukromé sbírky a pomoc při separaci minerálů. Mgr. Martinu Fantovi a paní Marii Fayadové za pomoc v laboratoři při tvorbě našich diplomových prací, Mgr. Michalu Filippimu, Ph.D. za poskytnutí optického mikroskopu a zaškolení při focení vzorků pro tuto diplomovou práci a Mgr. Pavlu Škáchovi, Ph.D. za poskytnuté fotografie. Dále bych rád poděkoval své rodině a své partnerce za jejich vytrvalou podporu.

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce pojednává o předních ložiscích uranu v České republice, na který se vyvinula sekundární uranová mineralizace. Práce si klade za cíl analýzu radioaktivních složek a případné určení stáří těchto sekundárních fází. Dále vyslovuje hypotézu vzniku těchto uranových sekundárních minerálů v důsledku glaciálního zvětrávání během kvartéru. Jako vhodná metoda byla zvolena alfa spektrometrie a pro výpočet stáří minerálů byl použit datovací pár $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Zvolená metodika byla nejdříve ověřena na referenční materiálu PU1 (Příbramský uraninit), který se nacházel ve stavu radioaktivní rovnováhy s přidáním vnitřním standardem, v obou případech o známé aktivitě. Při analýze spekter bylo zjištěno, že některé vzorky leží na okrajích datovacího intervalu, respektive již mimo něj. Tato skutečnost se potvrdila u vzorků PL1 a GF1, které jsou velmi mladé a mohou souviset s antropogenní činností (změněné podmínky po vyražení důlního díla), skutečnost naopak nenastala u vzorku GF3, byť se jedná také o poměrně mladou fázi. V opačném případě se ukázalo vysoké stáří u vzorků ME3, ME4 a ME6 z lokality Medvědin. Ostatní vzorky vybrané pro datování se nacházely uvnitř datovacího intervalu a mohli tak být datovány absolutně. Vzorky GF3 ($3\,725 \pm 845$ let), JE1 ($10\,655 \pm 1\,795$ let) a JE3 ($24\,865 \pm 3\,885$ let) jsou na základě svého stáří a geologické situace zcela jistě produktem zvětrávání v době posledního interglaciálu. Vzorek ZA1 ($105\,185 \pm 47\,115$ let) spadá do období svrchního pleistocénu a jeho vznik pravděpodobně souvisí se zavětrovacími procesy v interglaciálu riss/würm. U vzorků ME3, ME4 a ME6 bylo kvůli vyššímu stáří a vysokému rozptylu přikročeno k prahovému datování, které udává jejich minimální stáří ($> 203\,300$, $> 203\,400$, $> 117\,700$ let), a společně s dalším vzorkem ME2 ($242\,845 \pm 70\,745$ let) je interpretace jejich stáří přinejmenším problematická, jisté však je, že všechny spadají do období středního pleistocénu a nabízí se možnost, že to jsou produkty zvětrávání některého z interstadiálů risského glaciálu. Samostatně je hodnocen vzorek KO1. Tento vzorek nebyl datován, jeho poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ byl výrazně vyšší než 1, což svědčí o významném vyloužení uranu z krystalové mřížky minerálu v důsledku supergenních procesů probíhajících na lokalitě Kokonín.

SUMMARY

This thesis is focused on prominent uranium deposits in Czech Republic and their secondary uranium mineralization. Main goal of this thesis is to analyze collected minerals and to determine their ages. Next step is to prove or disprove hypothesis that this secondary uranium minerals are products of Quaternary glacier weathering. As a suitable analytical method, an alpha spectrometry was used and the age was calculated by $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio. Firstly, chosen methodology was verified with admixture of reference material PU1 (Příbram uraninite) in secular equilibrium and internal standard, both with known activity. Analyzed spectra confirmed that some of the samples lay on the very edge of datability, especially in case of PL1 and GF1, both samples are very young, so they easily could be products of anthropogenic activity (changed environment due to mining works). On the other hand, in case of sample GF3, the age was successfully determined, although it is also quite young phase. In case of samples ME3, ME4 and ME6 was used threshold dating method, because they were considered to be too old for age calculation. The rest of the samples chosen for age determination was analyzed without further complications. Based on the age and geological setting, samples GF3 ($3\,725 \pm 845$ years), JE1 ($10\,655 \pm 1\,795$ years) and JE3 ($24\,865 \pm 3\,885$ years) are the most probably products of weathering during the last interglacier period. Sample ZA1 ($101\,020 \pm 47\,530$ years) belongs to upper Pleistocen and its origin is connected with Riss/Würm interglacier period. In case of samples ME3, ME4 and ME6, due to the higher age and high scatter, threshold dating was used to indicate their minimum age ($> 203\,300$, $> 203\,400$, $> 117\,700$ years). Together with ME2 sample ($242\,845 \pm 70\,745$ years), dating and interpretation of origin of ME samples is quite problematic, but we can say for sure that these minerals belong to middle Pleistocene. There is a slight chance that these minerals could be products of interstadial weathering during the Riss glacier period. Separate chapter is KO1 sample, ages of this samples wasn't calculated due to high $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ratio, which is an evidence of massive uranium leaching caused by supergene processes on Kokonín locality.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. ALFA SPEKTROMETRIE	1
2.1. Přeměna alfa	1
2.2. Princip alfa spektrometrie	2
2.3. Použití alfa spektrometrie v geologii	3
3. RADIOAKTIVNÍ ROVNOVÁHA	3
4. DATOVÁNÍ METODOU $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	5
5. STUDOVANÉ LOKALITY	6
5.1. Lokality v oblasti Jáchymova	6
5.2. Lokalita Medvědíň	13
5.3. Lokalita Kokonín	13
6. CHARAKTERISTIKA STUDOVANÝCH VZORKŮ	13
7. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
7.1. Aparatura	20
7.2. Referenční materiály a standardy	20
7.2.1. PU1	20
7.2.2. Vnitřní standard $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$	22
7.3. Metoda nedestruktivní alfa spektrometrie	22
7.3.1. Výběr a příprava vzorků	22
7.3.2. Hodnocení spekter nedestruktivní alfa spektrometrie	23
7.4. Metoda destruktivní alfa spektrometrie	24
7.4.1. Příprava vzorků	24
7.4.2. Výpočet stáří	26
8. VÝSLEDKY	28
9. DISKUZE	31
10. ZÁVĚR	37
11. POUŽITÁ LITERATURA	38

Seznam obrázků:

- Obr. 1. Obecná rovnice přeměny alfa.
- Obr. 2. Čárové spektrum alfa rozpadových uranu.
- Obr. 3. Datovací páry uranové rozpadové řady.
- Obr. 4. Transientní a sekulární radioaktivní rovnováha – průběh aktivit.
- Obr. 5. Izochronový diagram pro systém $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vs $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
- Obr. 6. Členění Jáchymovského rudního revíru na rudní pole.
- Obr. 7. Schématický řez revíru Jáchymov – rudní pole Plavno.
- Obr. 8. Schématický řez revíru Jáchymov – rudní pole Svornost.
- Obr. 9. Schématický řez revíru Jáchymov – rudní pole Rovnost.
- Obr. 10. Schématický řez revíru Jáchymov – rudní pole Barbora-Eva.
- Obr. 11. Bismutoferit, Medvědín.
- Obr. 12. Blatonit, Plavno.
- Obr. 13. Delienzit, Svornost.
- Obr. 14. Demesmaekerit, Zálesí.
- Obr. 15. Kuprosklodowskit, Giftkies.
- Obr. 16. Liebegit, Giftkies.
- Obr. 18. Metatorbernit, Plavno.
- Obr. 19. Metatorbernit, Medvědín
- Obr. 20. Rutherfordin, Giftkies.
- Obr. 21. Saléit, Medvědín.
- Obr. 21. Torbernit, Medvědín.
- Obr. 22. Torbernit, Medvědín.
- Obr. 23. Torbernit, Medvědín.
- Obr. 24. Uranopilit, Rovnost.
- Obr. 25. Uranosférit, Kokonín.
- Obr. 26. Zinkzippeit, Plavno.
- Obr. 27. Znucalit, Svornost.
- Obr. 28. PU1 – spektrum uranové frakce.
- Obr. 29. PU1 – spektrum thoriové frakce.
- Obr. 30. Nedestruktivní spektrum vzorku JE2, vykazující nerovnováhu mezi U a Ra a přítomnost dceřiných produktů rozpadu Ra.

Obr. 31. Souprava pro elektrodepozici, v popředí teflonová elektrodepoziční cela a Pt-Ir elektroda, v pozadí zdroj stejnosměrného proudu.

Obr. 32. Finální iterativní výpočet stáří minerálu.

Obr. 33. Vývoj průměrné roční teploty během pliocénu a pleistocénu.

Obr. 34. Glaciály a interglaciály v období pleistocénu.

Obr. 35. Časové zařazení minerálů v období středního a svrchního pleistocénu a holocénu.

Seznam tabulek:

Tab. 1. Seznam vzorků.

Tab. 2. Navážky a aktivity vzorků. Kvalitativní vyhodnocení spekter získaných metodou nedestruktivní alfa spektrometrie.

Tab. 3. Aktivity slepých vzorků, pozadí komor a vzorku GF1 v imp/s.

Tab. 4. Navážky a aktivity vzorků.

Tab. 5. Izotopické poměry a stáří minerálů. Tučně je vyznačena excesivní hodnota poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ u reziduální fáze po vyloužení uranu, v závorkách jsou uvedena stáří s hodnotami pod možnostmi datovací metody (cca 1000 let).

Seznam použitých zkratk:

ČMI – Český metrologický institut

FWHM – Full Width at Half Maximum

IMA – International Mineralogical Association

ROI – Region Of Interest

UV – Ultraviolet

PřF UK – Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy

ÚGMNZ – Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Seznam příloh:

Příloha I: Spektra nedestruktivní alfa spektrometrie.

1. ÚVOD

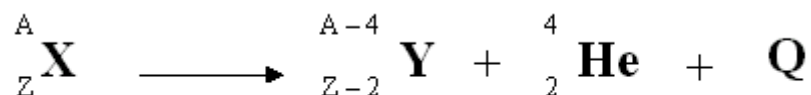
V České republice je řada významných rudních ložisek, kterým byla v minulosti i v současnosti věnována celá řada odborných prací, jež pojednávaly o jejich genezi, mineralogii či morfologii. O zvětrávání těchto ložisek během kvartéru, který je charakteristický periodickými glaciálními cykly, jež jsou významným erozním činitelem, toho však bylo sepsáno poměrně málo. Tomuto tématu se ve své rigorózní práci věnoval Jarka (2011), který datoval zvětrávací procesy na uran-polymetalické mineralizace Jánské žíly v Březových Horách v Příbramském rudním revíru. Jako vhodné lokality byla zvolena další neméně významná ložiska nesoucí uranové zrudnění, světoznámý Jáchymov a krkonošský Medvědin, k nim byla později přidána nově objevená lokalita Kokonín. Jako vhodná datovací metoda byl zvolen pár $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, která nabízí spolehlivé výsledky v rozmezí 1 - 350 000 let, jako analytická koncovka byla zvolena metoda alfa spektrometrie, která je vhodná pro analýzu velkého množství vzorků, nabízí diskrétní energetická spektra prostá interferencí a je velmi rychlá. Pro potřeby této práce byly poskytnuty vzorky z lokality Jáchymov ze soukromé sbírky Mgr. Jakuba Plášila, Ph. D. Na lokalitě Medvědin proběhlo za tímto účelem v minulých letech hned několik vzorkovacích kampaní, lokalita Kokonín byla vzorkována během gama spektrometrického průzkumu v roce 2015. Odebírány byly primárně vzorky sekundárních uranových minerálů, případně sekundárních minerálů či minerálních fází, ve kterých se předpokládá významná sorpce či substituce uranu za jiné prvky. Tyto minerály vznikají precipitací z mineralizovaných roztoků, které jsou produktem zvětrávacích procesů.

Cílem této práce je zjištění radioizotopického složení minerálních fází, stanovení typu radioaktivní rovnováhy a výpočet stáří minerálů. Další cílem je ověření hypotézy, jež považuje sekundární mineralizaci těchto lokalit za průvodní projev glaciálních zvětrávacích procesů.

2. ALFA SPEKTROMETRIE

2.1. Přeměna alfa

Jedná se o jednu z hlavních radioaktivních přeměn, která se vyskytuje u přírodních i umělých radionuklidů. Přeměna α se uplatňuje především u těžších jader (jádra s nukleonovým číslem 210 a více). Tato jádra jsou již tak velká, že v jejich periferních částech nepůsobí přitažlivé silné interakce s takovou intenzitou, která by dokázala spolehlivě vyrovnat odpudivé síly mezi jednotlivými protony. Následně dochází k lokálnímu výskytu silněji svázané částice, tvořené 2 protony a 2 neutrony, (částice napodobující strukturu heliového jádra), ta překonává pomocí tunelového efektu tzv. potencionální bariéru. Ve chvíli, kdy částice tuto bariéru překoná, je díky svému kladnému náboji doslova vymrštěna odpudivými elektrostatickými silami. Vzhledem k tomu, že částice α opouští jádro v excitovaném stavu, dochází postupem času k jeho deexcitaci, která je doprovázena vyzářením přebytečné energie. Na základě těchto faktů je popsána obecná rovnice přeměny alfa (obr.1).



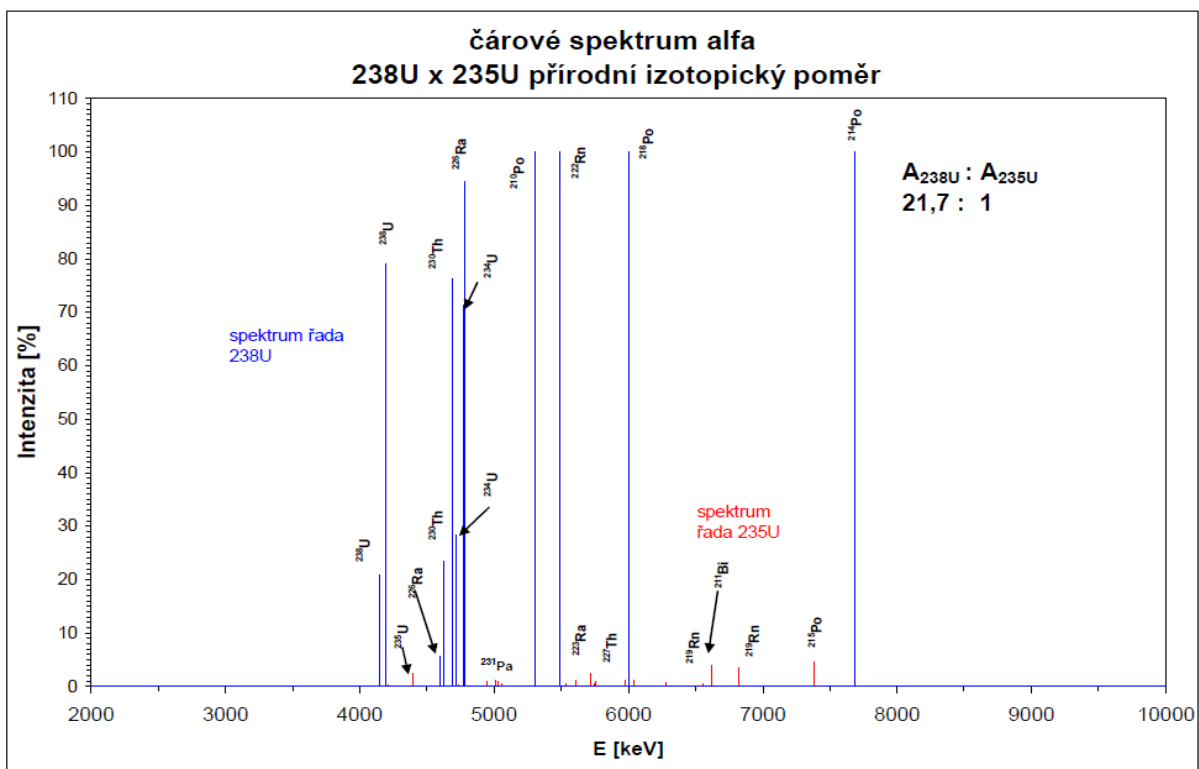
Obr. 1. Obecná rovnice přeměny alfa (<http://www.antonine-education.co.uk>.)

Jak již bylo zmíněno, částice opouští jádro vysokou rychlostí, ta dosahuje 2-5 % rychlosti světla v závislosti na energii dané částice. Tyto energie se běžně pohybují mezi 4-8 MeV, jsou však i výjimky, např: $^{212\text{m}}\text{Po}$ s energií 11,65 MeV a poločasem rozpadu 45 s. Mezi energií dané α částice a jejím poločasem rozpadu (resp. rozpadovou konstantou) je závislost, kterou blíže popisuje Geiger-

Nutallův vztah. Ten zjednodušeně říká, že částice s kratším poločasem rozpadu mají vyšší energii (Majer, 1981). Přes vysokou rychlost a velkou energii částic je jejich dolet v porovnání s částicemi β a γ výrazně nižší, v běžné atmosféře to jsou o první centimetry, v tkáních či horninách pak desetiný či setiny milimetru. Důvodem je velikost částice, která zvyšuje pravděpodobnost srážky s jinou částicí a také dvojnásobný kladný náboj, díky kterému částice při průniku do hmoty v podstatě vytrhá elektrony z okolních obalů, čímž dojde ke ztrátě energie a zabrzdění celé částice.

2.2. Princip alfa spektrometrie

Je to radiometrická metoda, které umožňuje identifikaci radionuklidů na základě detekce α částic. Metoda využívá skutečnosti, že každý radionuklid, podléhající přeměně alfa, emituje α částici o charakteristické energii, kterou nelze zaměnit s žádnou jinou α částicí jiného radionuklidu. Dlouhodobým zdokonalováním této analytické metody (alfa spektrometrie je používána v řadě institucí ve světě již desítky let) je tak analyzovat diskretní energetické spektrum běžných α emitorů. Příklad čárového spektra rozpadových řad ^{238}U a ^{235}U vidíme na obr. 2. Každému radionuklidu je přiřazena pouze jedna α částice s charakteristickou energií. Toto pravidlo platí obecně a výjimkou jsou pouze částice, které byly emitované při excitovaném stavu jádra, ty se však od částic emitovaných při základní stavu stejného jádra liší jen nepatrně a pravděpodobnost záměny s jinými α částicemi je velmi nízká (Šáro, 1983). Vzhledem ke svému náboji a energii mají α částice vysoký ionizační potenciál. Alfa částice jsou schopny na vzdálenost 1 cm vytvořit až 10 000 iontových párů. Výše zmíněné informace tvoří základní požadavky, které musí být zohledněny při konstrukci alfa spektrometrické aparatury. Nosič se vzorkem má být v ideálním případě umístěn v ose detektoru ve vzdálenosti jen několika málo milimetrů (2-3 mm), obě části se nachází v podtlakové komoře. Díky tomu se dolet α částic výrazně zvyšuje a klesá pravděpodobnost srážky s jinou částicí či molekulou plynu, což má příznivý vliv na rozmytí výsledného energetického spektra. Dříve byly pro detekci využívány ionizační komory,

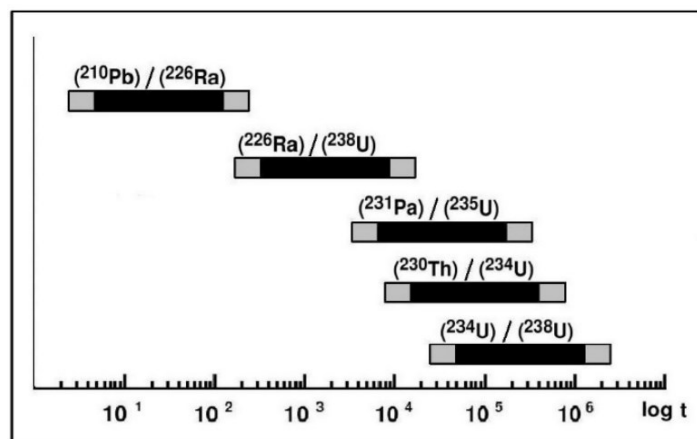


Obr. 2. Čárové spektrum alfa zářičů v rozpadových řadách uranu v přírodním poměru (Jarka, 2011)

proporcionální či scintilační detektory (Majer, 1981), dnes jsou využívány především polovodičové detektory na bázi Ge a Si, které dosahují energetického rozlišení až 8 keV (García-Toraño, 2006). Dalšími faktory, které výrazně zlepšují výsledné spektrum, jsou zapojení předzesilovače signálu a nastavení analyzátoru, které je podrobněji popsáno v kapitole 7.1. a příprava vzorků, která je detailně popsána v kapitolách 7.3.1. a 7.4.1.

2.3. Použití alfa spektrometrie v geologii

Alfa spektrometrie je v geologických oborech hojně využívána. Jednou z hlavních možností je měření obsahu radionuklidů v přírodních i antropogenních materiálech. Jelínek a kol. (2003) takto identifikovali radionuklidy a jejich obsahy v metalurgických struskách a sklech barvených uranem. Sill (1977) se zabýval analýzou uranových rud a jejich úpravárenských produktů a vyvinul řadu chemických separačních technik pro izotopy uranu a thoria. Další možností uplatnění alfa spektrometrie je v izotopové geochemii. Peng a kol. (2016) takto měřili poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v podzemních vodách uranonosných pískovců Shihongtan v severozápadní Číně. Izotopickým poměrům uranu a thoria ve vodách se ve svých pracích věnoval i Fanta (2013, 2016). Scholten a kol. (1990) využili obsah a aktivitu ^{230}Th v marinních sedimentech Norského moře pro stratigrafické účely a z naměřených dat také vypočítali sedimentační rychlosti pro jednotlivé stratigrafické horizonty. Výsledné hodnoty vykazovaly velmi dobrou shodu se sedimentačními rychlostmi spočítanými ze stejné sady vzorků pomocí metody $\delta^{18}\text{O}$. Poslední oblastí, ve které se alfa spektrometrie výrazně prosadila, je datování pomocí nerovnováh dceřiných radionuklidů uranové rozpadové řady. Jednotlivé datovací páry a jejich časový rozsah jsou znázorněny na obr. 3. Významnou měrou se tyto metody podílí na výzkumu karbonátových materiálů, řada autorů, mezi nimi například Holmgren a kol. (1994), Kadlec a kol. (2000), Constantin a kol. (2006), využili tyto metody pro datování jeskynních sintrů a speleothém. Žák a kol. (2009) datoval stáří diagenetických procesů Mlčechvostského slepence pomocí karbonátového tmelu. Metody dále nalézají uplatnění při datování mořských karbonátů, organogenních sedimentů, korálů či tufů. Běžně se tyto metody používají pro datování sekundárních uranových minerálů. Z velkého množství článků, které se této problematice věnují, zmíním práci, kterou prezentoval Osmond a kol. (1999). Ten v lokalitě El Atshan našel na bostonitové vrstvě vzorky uranofánu, soddyitu a kasolitu, datování pomocí páru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ určilo stáří mezi 80 a 140 tisíci lety.



Obr. 3. Datovací páry uranové rozpadové řady (Richards a Dorale, 2003)

3. RADIOAKTIVNÍ ROVNOVÁHA

Pojmem radioaktivní rovnováha máme na mysli stav, ke kterému dochází mezi dvěma geneticky závislými radionuklidy, a to ve chvíli, kdy se aktivita a počet přeměn atomu již dále nemění, jelikož „přírůstek“ jader dceřiného produktu, způsobený rozpadem radionuklidu mateřského, je vyrovnáván jeho vlastním „úbytkem“. Lze definovat dva hlavní typy radioaktivní rovnováhy rozhodujícím faktorem, který řídí dynamiku obou rovnováh, je vzájemný poměr poločasů rozpadu, respektive rozpadových konstant konkrétních radionuklidů. Vztah obou veličin je patrný z následující rovnice (1).

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (1)$$

Prvním typem je tzv. sekulární (dlouhotrvající) radioaktivní rovnováha. Ta nastává v případě, že poločas rozpadu (X) radionuklidu mateřského je výrazně delší než poločas rozpadu dceřiného (Y). V takovém případě lze z pohledu dceřiného radionuklidu považovat aktivitu radionuklidu mateřského za konstantní a jeho exponenciální člen rovný 1. Díky tomuto zjednodušení pak lze vypočítat množství novotvořených jader dceřiného radionuklidu z následujícího vztahu (2).

$$N_Y = N_X \frac{\lambda_X}{\lambda_Y} (1 - e^{-\lambda_Y t}) \quad (2)$$

Aktivita dceřiného radionuklidu roste až do chvíle, kdy dosáhne úrovně aktivity mateřského radionuklidu. K tomuto vyrovnání aktivity dochází nejdříve po uplynutí desetinásobku poločasu rozpadu dceřiného radionuklidu. Ke ztrátě rovnováhy již nedochází, a to i přesto, že z hlediska absolutních hodnot dochází k poklesu aktivit. Vývoj aktivit obou radionuklidu a ustálení rovnováhy je patrné z pravého grafu na obrázku č. 4. Sekulární rovnováha je běžná u rozpadových řad primárních dlouhodobých radionuklidů např.: ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U .

Druhým typem rovnováhy je tzv. transientní neboli posuvná radioaktivní rovnováha. K té dochází v případě, že poločas rozpadu mateřského radionuklidu je stále delší než poločas rozpadu dceřiného radionuklidu, ne však výrazně. V takovém případě již nelze zanedbat změnu aktivity mateřského radionuklidu a s tím i počet rozpadajících se jader, který se stanoví dle následující rovnice (3):

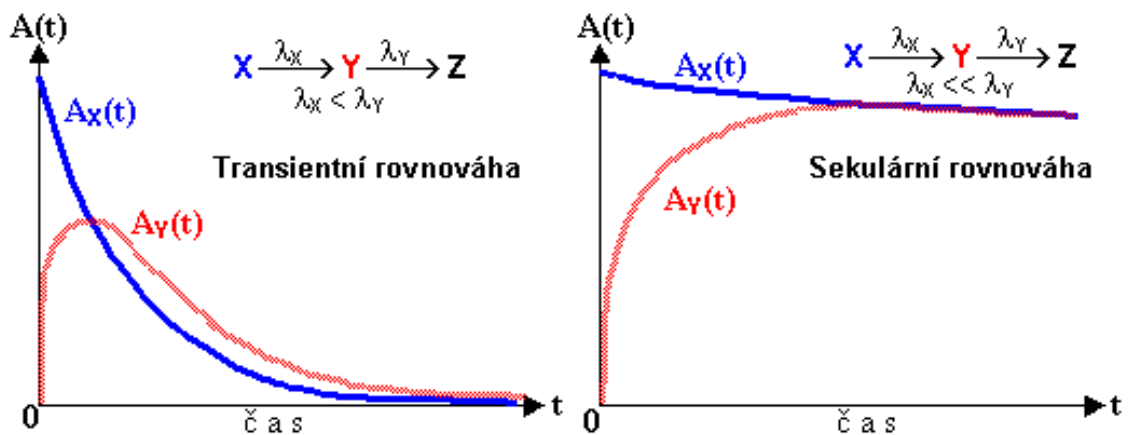
$$N_Y = N_X \frac{\lambda_X}{\lambda_X - \lambda_Y} (1 - e^{-\lambda_Y t}) \quad (3)$$

K ustálení radioaktivní rovnováhy dochází v tomto případě po uplynutí doby, která se v praxi stanovuje dle vztahu (4) a následný přírůstek atomů dceřiného radionuklidu lze dále počítat pomocí vzatu (5):

$$T_p > 10T_X T_Y / (T_X - T_Y) \quad (4)$$

$$N_Y = N_X \frac{\lambda_X}{\lambda_X - \lambda_Y} \quad (5)$$

Při dosažení posuvné rovnováhy aktivita dceřiného radionuklidu klesá s poločasem rozpadu mateřského radionuklidu, jeho aktivita je však mírně vyšší než okamžitá aktivita mateřského radionuklidu. Průběh těchto aktivit je znázorněn v levé části obrázku č. 4.

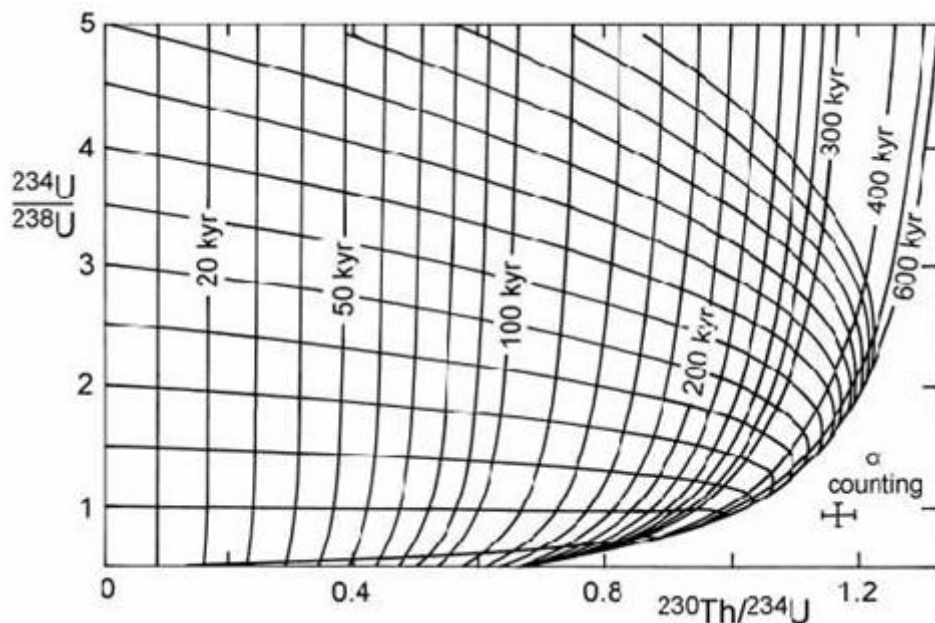


Obr. 4. Transientní a sekulární radioaktivní rovnováha – průběh aktivit (www.astronuklfyzika.cz)

Výše podané informace ovšem platí pouze za předpokladu, že mateřské i dceřiné radionuklidy jsou součástí uzavřeného systému, ve kterém dochází ke změnám izotopických poměrů pouze na základě radioaktivního rozpadu, nikoliv v důsledku fyzikální či chemické dotace nebo ochuzení daného systému. O těchto případech bude krátce pojednáno v následující kapitole.

4. DATOVÁNÍ METODOU $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Tato metoda, která je v literatuře také označována jako ^{230}Th daughter deficiency, se používá především pro datování přírodních materiálů, které lze považovat za „uzavřené systémy“ (Dickin, 1995). Uzavřeným systémem se myslí např.: minerál, který od doby krystalizace (tj. doby zabudování U a Th do své mřížky) do současnosti nebyl vystaven fyzikálním či chemickým procesům, které by narušily jeho „přirozený“ izotopický vývoj. Nedošlo tedy k žádné změně poměru izotopů uranu a thoria v důsledku zvětvávání, metasomatózy, metamorfózy či porušení mřížky minerálu v důsledku metamiktizace či tlakové deformace, zároveň nedošlo ke kontaminaci vlivem metasomatózy či přínosem detritického materiálu. Metodu poprvé představil Khlapin (1926), který předpokládal, že ^{234}U ve studované vzorku kalcitu byl v sekulární rovnováze se svým mateřským izotopem ^{238}U již v době vzniku minerálu a že pouze zanedbatelné množství Th obsaženého ve vzorku není geneticky spjato s rozpadem ^{234}U . V takovém případě bylo možno použít izotopy ^{230}Th a ^{234}U jako datovací pár. Metoda začala být hojně využívána pro stanovení stáří korálů, v mořském či oceánské prostředí jsou však tyto předpoklady splněny jen do jisté míry. Setrvání Th v mořské vodě odhadují Ku a kol. (1977) na přibližně 350 let, stejní autoři odhadují setrvání U v mořské vodě na přibližně 300 tisíc let. Zatímco thorium je ve vodě jen velmi málo mobilní a rychle se sorbuje na povrch minerálu (velmi častá je sorpce na jílové minerály), uran je naopak velmi mobilní, izotopický poměr v mořských a oceánských vodách je navíc velmi proměnlivý, jelikož ^{234}U má ve své U^{+6} formě tendenci přecházet rychleji do roztoku. Z tohoto důvodu zavedli Kaufman a Broecker (1965) zpřesněný výpočet pro jednotlivé iniciální poměry uranu, jehož izochronový diagram vidíte na obrázku č. 5.



Obr. 5. Isochronový diagram pro systém $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vs $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (Kaufman a Broecker, 1965)

Metoda se dále rozšířila o datování hornin s vysokým obsahem karbonátu (travertínů, tufů), krasových útvarů, Fe-Mn krust apod. Zde však nastal problém v podobě kontaminace detritickým thoriem. Této problematice se dále věnoval Kaufman (1993), který jako jednu z možností navrhuje korekci naměřených poměrů pomocí přírodního poměru $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{\text{detritus}}$, který se v zemských podmínkách příliš nemění. Metoda se dále uplatnila při datování sekundárních uranových minerálů. V každém případě se ale jedná o metodu využívanou pro datování kvartérních stáří. Časový interval je v tomto případě dán nejenom poločasem rozpadu ^{230}Th a s ním souvisejícím nastolením radioaktivní rovnováhy, ale také analytickou koncovkou. Tou byla po dlouhá desetiletí alfa spektrometrie. Dosah metody byl od 1 do 350 tisíc let, v současné době se na tomto poli uplatňují také metody hmotnostní spektrometrie, které nabízejí nejenom vyšší přesnost měření, ale také posouvají možnosti datování až k hranici 500 tisíc let.

5. STUDOVANÉ LOKALITY

5.1. Lokality v oblasti Jáchymova

Jáchymov a jeho okolí patří k hornicko-mineralogickým lokalitám světového významu. Nachází se v západní části Krušných hor, přibližně 15 km severo-severovýchodně od Karlových Varů.

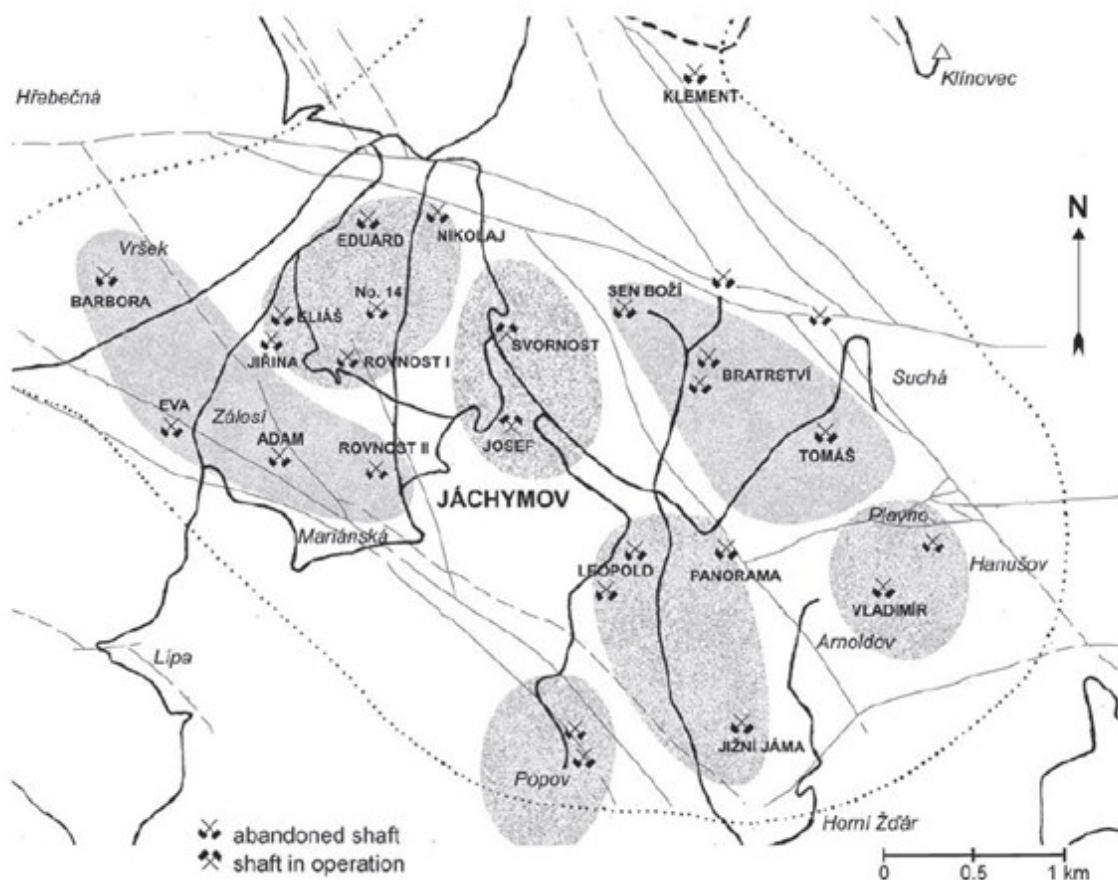
První zmínka o Jáchymově je z roku 1516, kdy byla v této oblasti založena hrabětem Štěpánem Šlikem hornická osada za účelem těžby stříbra. Následovala významná kolonizace celé oblasti a rychle se rozrůstající osada byla dne 6. 1. 1520 povýšena královským majestátem Ludvíka Jagellonského na svobodné horní město a přejmenována na Údolí sv. Jáchyma – Jáchymov (v literatuře též St. Joachimsthal či Joachimi Vallis). Období mezi léty 1516–1600 je považováno za období největší prosperity Jáchymova a to jak z hlediska hornicko-průmyslového, tak z hlediska ekonomicko-společenského. Těžba stříbra zastiňuje nejen výtěžky okolních krušnohorských ložisek, ale i těžbu stříbra v Kutné Hoře. Začínají se zde razit jáchymovské tolary, které se díky své vysoké ryzosti (přibližně 27 gramů stříbra z celkových 29 gramů váhy mince) rychle stávají uznávaným a oblíbeným platidlem v celé Evropě. V roce 1534, v době největšího rozvoje dolování, mělo již město rekordních 18 200 obyvatel a bylo tak druhým nejlidnatějším městem hned po Praze (Pauliš a kol. 2016).

V Jáchymově je založen první evangelický kostel a jedna z prvních lékáren v českých zemích, město se stává domovem významných osobností tehdejší doby, jako byl například lékař a přírodovědec Georgius Agricola (1494-1555, vlastním jménem Georg Bauer), který zde napsal jedno ze svých stěžejních děl „Bermannus, sive de re metallica dialogus“ nebo Johannes Mathesius (1504-1565), významný teolog, humanista a pedagog, který je v Jáchymově též pochován (Plášil a kol. 2014a). Těžba stříbra však již od 40. let 16. století stagnuje a pomalu upadá. Další období rozkvětu nastává mezi léty 1600-1850, kdy hornickou činností na Jáchymovsku udržuje při životě těžba kobaltu a bizmutu, které se používají především pro výrobu barviv ve sklářském a keramickém průmyslu (v malých množstvích se epizodně těží také stříbro, arzén, měď a olovo).

Od 50. let 19. století dochází k významnému obnovení těžby na Jáchymovsku a do popředí se dostává do té doby přehlížená uranová ruda, horníky nazývaná smolinec (forma uraninitu tvořící typické sférické či ledvinité agregáty). Za opětovným vzestupem důlní činnosti stojí další významná osobnost, která spojila část svého života s Jáchymovem, chemik Adolf Patera, který vyvinul metodu zpracování smolince za účelem výroby uranových barev pro barvení skla. Uranem barvené sklo se stalo během krátké chvíle módním hitem a jako ryze český výrobek dosáhlo podobného věhlasu jako například Český granát. Etapa výroby uranových barev trvá přibližně do roku 1908, následovala další etapa těžby uranové rudy, tentokrát však za účelem extrakce rádia pro lékařské účely. Toto období trvalo od roku 1909 do roku 1945. Ve stejném období se v Jáchymově začíná rozvíjet lázeňství.

Poslední významnou hornickou etapou je období od roku 1945 do roku 1962, kdy se zde těžila uranová ruda pro vojenské účely. Po roce 1962 byl obnoven provoz lázní, ty se specializují především na dermatologická onemocnění a léčbu pohybového aparátu. K léčebným procedurám jsou využívány čtyři radioaktivní prameny, které jsou jímány na 12. patře dolu Svornost, konkrétně se jedná o prameny C1, Curie, Agricola a Běhounek. Od počátku těžby na Jáchymovsku se dle dostupných údajů vytěžilo celkem: 500–600 t stříbra, 1825 t kobaltové rudy (1775–1851), 33 t CoO a NiO (1885–1894) 10 t bizmutu, 21 t olova, 27 t arsenu. V letech 1853–1944 bylo vytěženo 650 t uraninitu, z něhož bylo separováno 77 g rádia a další 7 199 t uranu vytěženého v letech 1945-1962 (Pauliš a kol., 2016).

Z pohledu regionální geologie náleží Jáchymovský rudní revír do jednotky Saxothuringika s.s. konkrétně do klínovecké brachyantiklinály a je tvořen horninami tzv. Jáchymovské skupiny. Ta se skládá převážně z rul a svorů s typickými polohami obohacenými grafitem, v menší míře se zde objevují tělesa krystalických vápenců, erlánů a amfibolitů (Chlupáč a kol. 2011). Stáří Jáchymovské skupiny odhadují Ondruš a kol. (2003a) od neoproterozoika až po kambrium, stejní autoři také řadí k Jáchymovské skupině polohy fylitů, které jsou podle nich kambricko-ordovického stáří. Bližší časové zařazení je velmi problematické vzhledem ke stupni metamorfózy a značně rozporným radiometrickým datům Jáchymovské a podložní Klínovecké skupiny (Chlupáč a kol. 2011). Nabízí se tedy pouze srovnání s jinými méně metamorfovanými celky saxothuringika. Do těchto metamorfitů později intrudují variská granitoidní tělesa Krušnohorského plutonu svrchnokarbonského až permského stáří. Jedná se především porfyrické biotitické granity a leukokratní granity se zvýšeným obsahem F, B a Li, jejichž svrchní partie jsou často greisenizovány (Ondruš a kol. 2003a). Výjimečně se zde vyskytují i menší tělesa žilných dioritů a lamprofyrů, které popsali Štemprok a kol. (2008). Jáchymovský rudní revír je tektonicky vymezen řadou zlomů od svého okolí a od zbylých rudních revírů. V severní části je od Božidarského rudního revíru oddělen Severním zlomem ve směru SZZ-JVV, v západní části od Abertamského rudního revíru Centrálním zlomem ve směru SZ-JJV, v jižní části Krušnohorským zlomem ve směru JZ-SV a ve východní části Plavenským zlomem ve směru SSZ-JJV. Celý revír je rozdělen celkem na 7 rudních polí - 6 žilných a 1 infiltrační (Popov), jak je patrné z obrázku č. 6.



Obr. 6. Členění Jáchymovského rudního revíru na rudní pole (Ondruš a kol., 2003a)

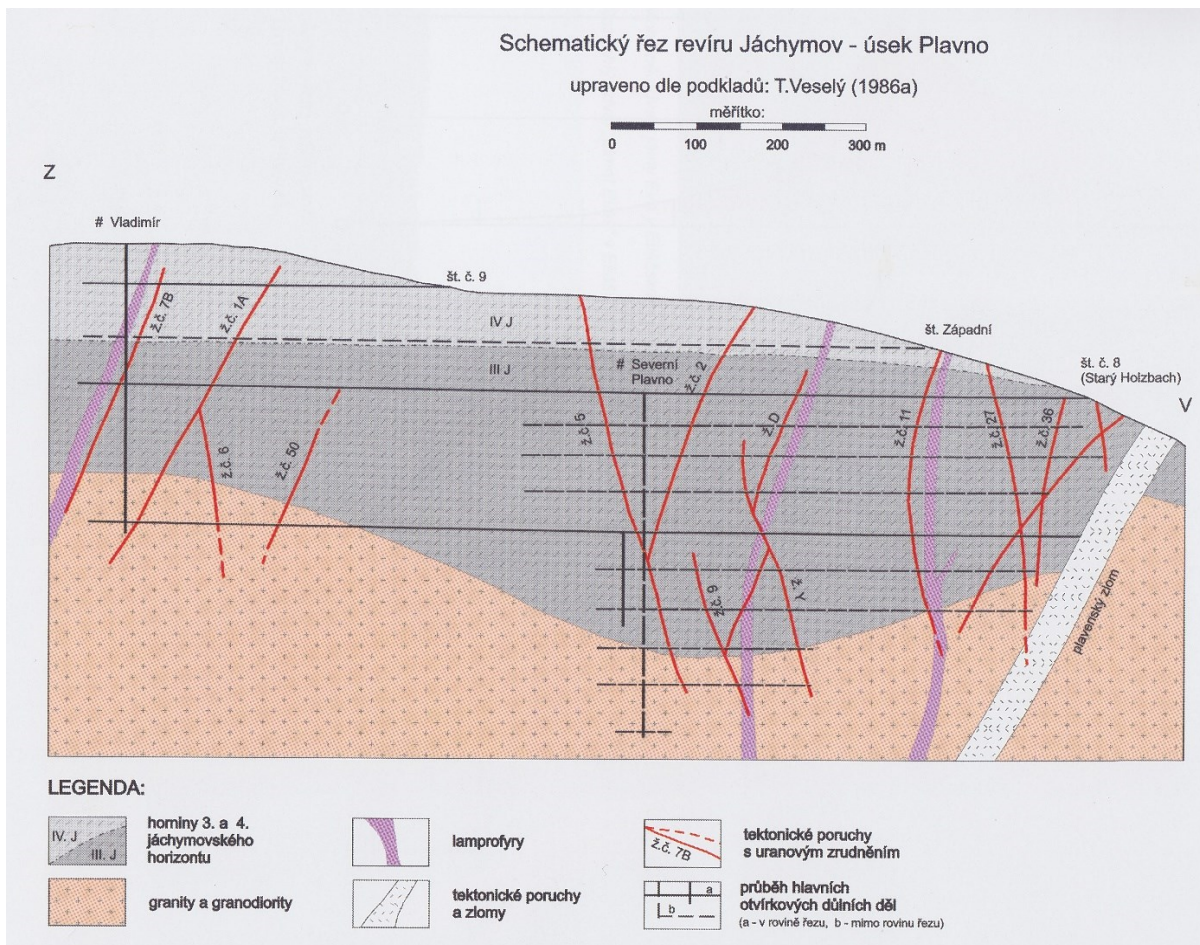
Jáchymov se řadí mezi hydrotermální ložiska a je klasickým představitelem tzv. pětiprvkové formace. Ta je tvořena Ag-Co-Ni-Bi-As, spolu s ní se na ložisku vyskytuje také U-formace. Vzniku ložiska výrazně pomohla variská a postvariská formační aktivita, která rozdělila dané území systémem puklin a poruch, které se staly přívodními drahami hydrotermálních roztoků, a ty později utvořily žilnou výplň těchto diskontinuit. Žíly dělíme na dva hlavní subsystemy, do prvního řadíme žíly v.-z. směru nazývané tradičně jítňní žíly (Morgengänge) a do druhého žíly s.-j. směru označované jako půlnoční žíly (Mitternachtgänge) (Pauliš a kol. 2016).

Jítňní žíly jsou starší než žíly půlnoční, jsou také mohutnější (některé dosahují délek až 2 km a tloušťky kolem 2,5 m), nicméně se jedná o žíly s jen minimální rudní výplní. Žíly byly během hlavních mineralizačních fází již z větší části zavřeny, v každém případě mineralizace objevující se na těchto žilách často vykazuje bilaterální symetrii a rovnoměrnou distribuci v celém profilu žíly a je tvořena minerály nejstaršího polymetalického mineralizačního stadia, především pyritem a chalkopyritem. Výplň žil tvoří také mylonitický jííl a časté horninové brekcie. Na základě výše uvedeného byly jítňní žíly využívány při ražbě jako křížné štoly (Ondruš a kol. 2003a).

Půlnoční žíly jsou v průměru méně mocné a jejich průměrná mocnost se pohybuje mezi 10-30 cm, jsou však početnější a tvoří řadu odžilků a žilek. Jsou velmi bohatě mineralizované, mají však nepravidelný tvar a naboření rudními minerály je lokální, často v podobě čoček, které jsou doprovázeny nerudními minerály (křemen, karbonáty). Významné je křížení obou žilních subsystemů, do kterých se soustředily hlavní akumulace v podobě rudních sloupů.

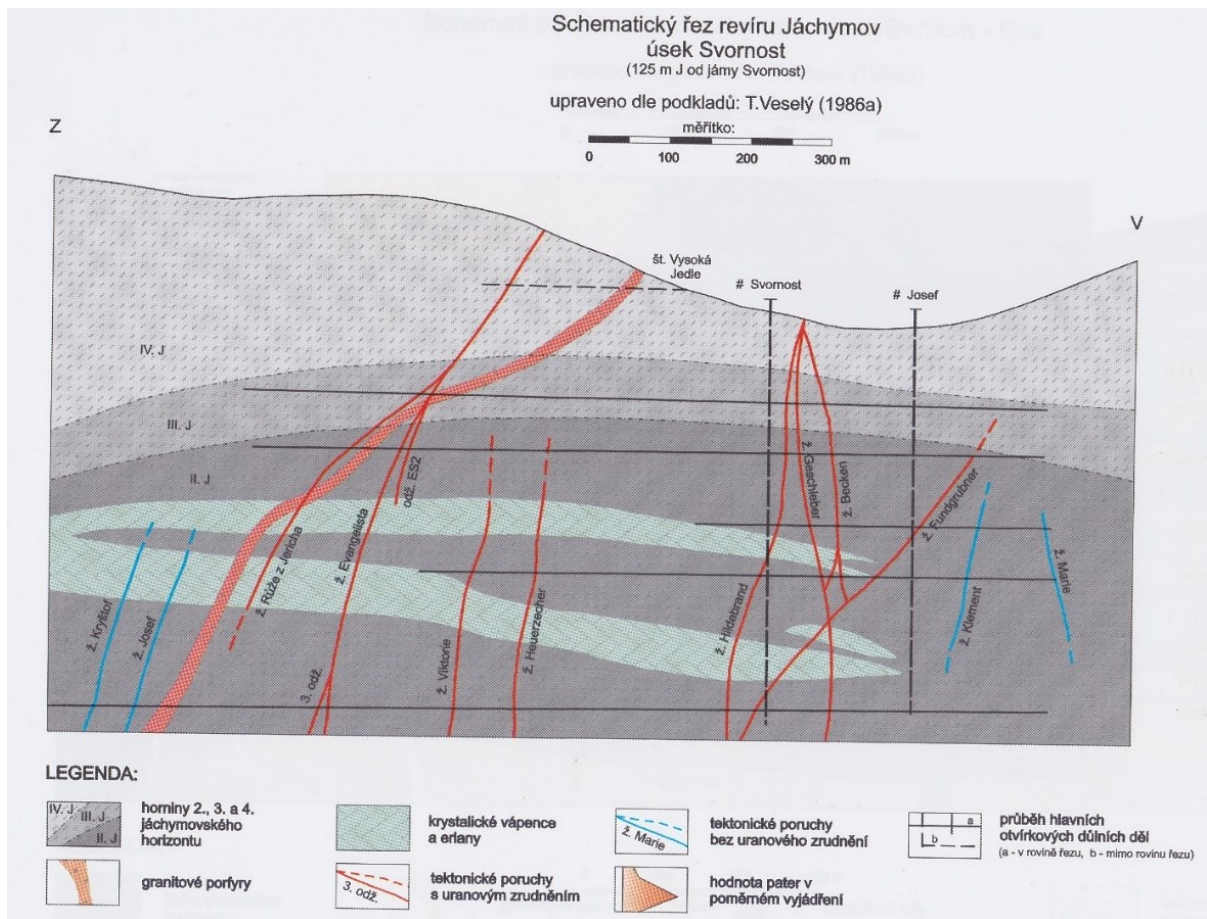
Mrňa a Pavlů (1976) ve své práci rozlišili několik mineralizačních stádií: Prvním je starší polymetalické spojené s intruzí granitoidních těles, které je z hlediska ekonomického nevýznamné a je zastoupeno běžnými sulfidy (pyrit, chalkopyrit, arsenopyrit). Následuje křemenné (bezrudní) stádium, reprezentované mléčným křemenem (někteří autoři tato dvě stadia slučují v jedno). Dále sem patří karbonát-uraninitové stádium s dolomitem, uraninitem, coffinitem, křemenem, hematitem a tmavým fluoritem, který je řadou autorů, také Čermákovou a kol. (2015), označován jako antozonit. Následuje stádium arsenidové s Co a Ni-arsenidy, přítomen je také ryzí bizmut a stříbro, spolu s regenerovaným uraninitem a coffinitem. Arsenid-sulfidové stádium s proustitem, ryzím arsenem a karbonáty. Vše uzavírá mladší sulfidické stádium. Ondruš a kol. (2003c) ve své navazující práci představuje další tzv. „porudní“ stádium, které reprezentuje především mangano-kalcit, fluorit, baryt, železitý křemen, v menší míře pak opál a chalcedon. Stejný kolektiv autorů ve své práci zmiňuje stáří uraninitu, které prezentoval Legierski (1973). To se pohybovalo mezi 285-76 mil. let. K podobným závěrům došel i Arapov (1984), který uvádí stáří uraninitu mezi 270–230 mil. let (hlavní fáze tvorby), v některých případech ale i 5 mil. let, tedy stáří terciérní. Mladší data spojují Pauliš a kol (2016) s remobilizací některých žil. Z Jáchymovské rudního revíru bylo popsáno přes 430 minerálů, pro 49 z nich je Jáchymov typovou lokalitou, a to včetně uraninitu (1727), fluoritu (1797), akantitu (1855), bornitu (1725) a řady sekundárních uranových minerálů. Zanedlouho bude z Jáchymova popsán jubilejní 50. minerál (Plášil, ústní sdělení).

Plavno je nejvýchodnějším rudním (respektive žilným) polem Jáchymovského rudního revíru, bylo zde vyraženo celkem 11 pater do hloubky cca 500 m, některá z nich jsou vyražena i v plutonickém podloží. Celé pole je částečně tektonicky vymezeno paralelními zlomy plavenským a panoramským ve směru SSZ-JJV. Stejně jako ve zbylé části revíru je i zde podloží tvořeno granitoidními tělesem Krušnohorského plutonu a nadloží horninami Jáchymovské skupiny různé mocnosti, do kterých pronikají žilné intruze lamprofyrů, jak je patrné z obrázku 5. Patrná však již nejsou malá skarnová tělesa v podobě čoček o mocnosti až prvních desítek metrů, které popisuje Štemprok a kol. (2005). Jedná se o Sn-bohaté skarny, jako hlavní rudní minerály se zde vyskytují kassiterit a sfalerit, doprovázené běžnými sulfidy, hematitem, magnetitem, rutilem, apatitem, granátem a Bi-sulfosolemi. Tělesa se nacházejí v hloubkách 100–200 m (v textu lokalita též označována jako důl Vladimír). Přítomnost Sn-bohatého granátu, který byl později identifikován jako andradit s malou příměsí grosulárové komponenty, odhalili i Dadák s Novákem (1965) ve skarnovém tělísku o mocnosti přibližně 2 m v hloubce 330 m. Seifert a Sandmann (2006) ve své souborné práci uvádějí sfalerity z této lokality se zvýšeným obsahem In. Z mineralogického hlediska to je lokalita, ze které bylo v poslední době popsáno hned několik zajímavých sekundárních minerálů uranu, například blatonit, marécottit, ale především plavnoit, který byl objeven na žile č. 13. na 2. patře a pro který je Plavno typovou lokalitou (Plášil a kol. 2017). Z této lokality byly analyzovány následující minerály: blatonit, metatorbernit a zinkzippeit.



Obr. 7. Schématický řez revíru Jáchymov – rudní pole Plavno (Pauliš a kol., 2016).

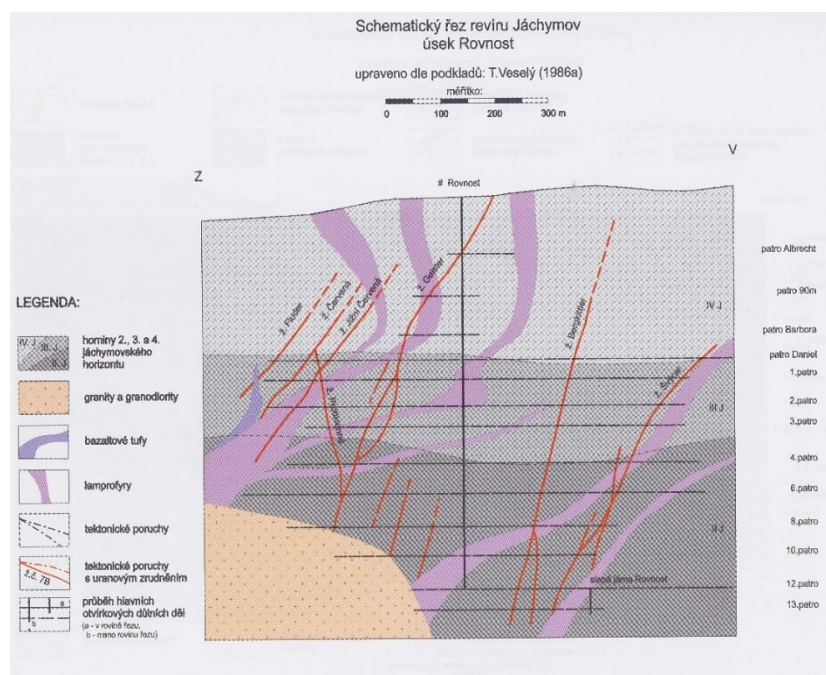
Další lokalitou, na které byly odebírány vzorky, bylo rudní pole Svornost. Zde bylo vyraženo celkem 12 pater do hloubky přibližně 450 m. Z obrázku č. 8. to není zřejmé, ale na dvanáctém patře bylo v okolí pramene Běhounek zachyceno plutonické podloží. Žilný systém včetně žil bez rudní výplně (žily Kryštof, Josef, Klement a Marie) pronikají do hornin Jáchymovské skupiny včetně několika vložek erlánů a krystalických vápenců, které jsou zde přítomny. Stejným způsobem se chová i žilná intruze granitového porfyru v západní části pole Svornost, která vychází na povrch několik desítek metrů nad ústím štoly Vysoká Jedle. K velice zajímavým úkazům patří tzv. „proustitový blok“ na 5. patře žíly Geschieber a tzv. „arsenová čočka“ na 10. patře stejné žíly v místě křížení s jítňní žílou Geyer. Na obou místech se vyskytuje velmi neobvyklá asociace supergenních minerálů čtyřmocného uranu v čele se štěpitem, vysokiitem a běhounekitem (Pauliš a kol., 2016). Plášil a kol. (2014b) popsali z této lokality nový velmi vzácný minerál geschieberit, opět z 5. patra žíly Geschieber. Z této lokality byly analyzovány vzorky ze žíly Jan Evangelista, konkrétně to jsou minerály: delienzit, liebigit a znucalit.



Obr. 8. Schématický řez revíru Jáchymov – rudní pole Svornost (Pauliš a kol., 2016).

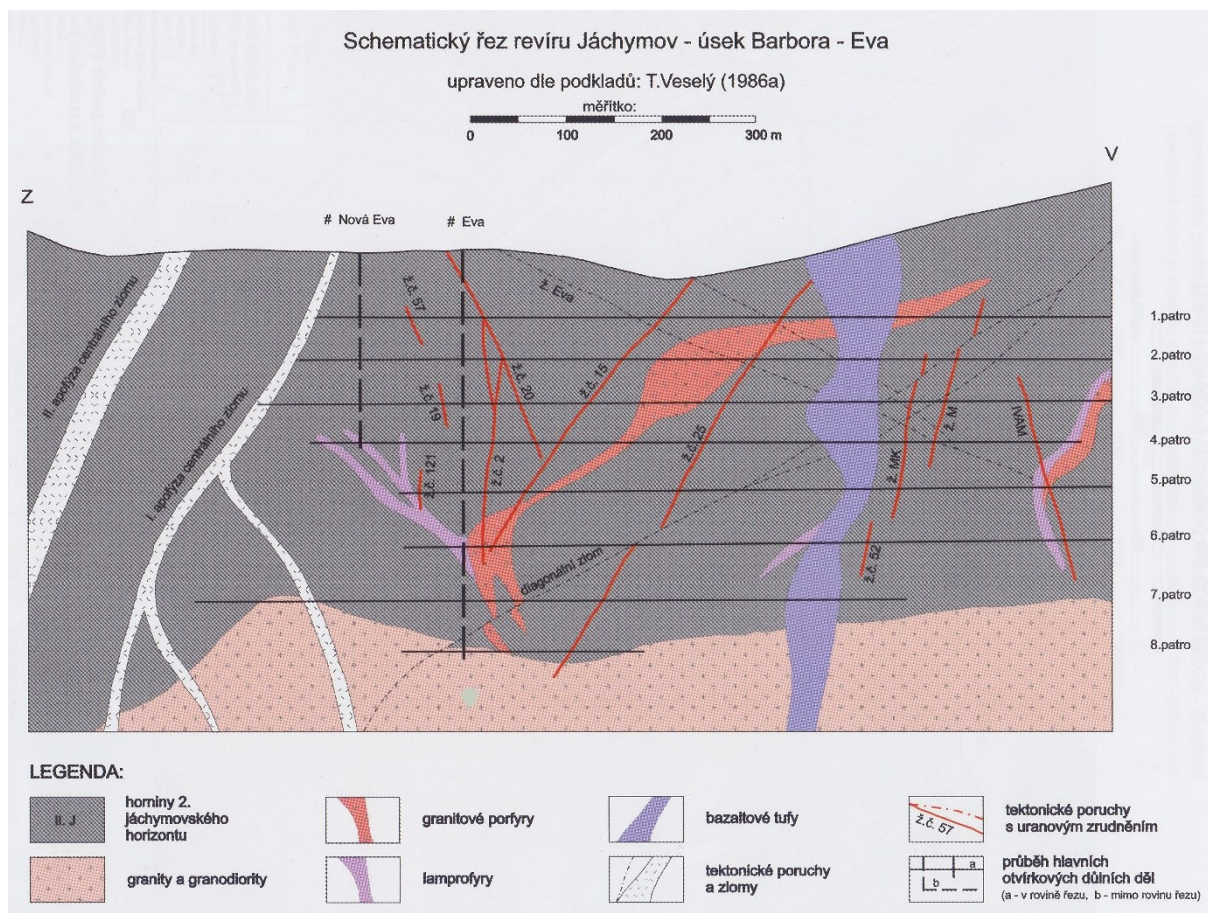
Sousední lokalitou, která se nalézá severozápadně od pole Svornost, je pole Rovnost. Obě pole jsou navíc spojena dědičnými štolami sv. Barbora a sv. Daniel, avšak i přes malou vzdálenost je geologie obou ložisek značně odlišná.

Na žilném uzlu Rovnost zcela absentují vložky erlánů a krystalických vápenců, naopak se zde v hojně vyskytují žilné intruze lamprofytů, jak je patrné z obrázku č.7., v menší míře také intruze bazaltových tufů, které opět pronikají do souvrství jáchymovské skupiny. Podle Pauliše a kol. (2016) to je nejbohatší rudní pole celého revíru (celkem 3179 t U) s významným zrudněním na žilách Geister (v literatuře též Dušní žila) a Bergkittler (Horák, 2000). Z této lokality byl analyzován vzorek uranopilitu.



Obr. 9. Schématický řez revíru Jáchymov – rudní pole Rovnost (Pauliš a kol., 2016).

Lokalita Zálesí odpovídá rudnímu poli Barbora-Eva, v žilném uzlu dílech bylo vyraženo celkem 8 pater. Pole se nalézá v severozápadní části Jáchymovského rudního revíru a z obrázku č.10. je patrné, že se nachází v těsné blízkosti centrálního zlomu. Z obrázku č. 10. je dále patrné, že se zde vyskytuje hned několik dalších zlomů, jež komplikují geologickou situaci ložiska. Tu komplikují i hojné žilné intruze lamprofyřů, granitových porfyřů a bazaltových tufů, které intrudují do hornin jáchymovské skupiny. Vyskytuje se zde velké množství žil a odžilků menšího vertikálního rozsahu, než jak je tomu u ostatních ložisek. Z lokality byl analyzován vzorek demesmaeritu.



Obr. 10. Schématický řez revíru Jáchymov – rudní pole Barbora-Eva (Pauliš a kol., 2016).

Další vzorkovanou lokalitou je dnes již nepřístupná historická štola Giftkies (v literatuře také Giftkiesstollen či štola Klement). Štola leží mimo tektonické vymezení Jáchymovského rudního revíru na jihozápadním svahu údolí říčky Veseřice mezi Jáchymovem a Božím Darem, v nadmořské výšce 920 m.n.m. V těsném sousedství se nachází štoly Schönerz a Wenzel, na protějším svahu pak štola Unruhe. Štola je spojena překopem se štolou Nikolaj a je ražena především v rulách, silně greisenizovaných svorech a vyskytuje se zde řada ankeritových žil. Podle Bufky a Velebila (2005) se zde mezi roky 1618-1771 dobýval arsenopyrit pro výrobu arseniku a v menší míře také měď. Hlavními rudními minerály jsou arsenopyrit, chalkopyrit a pyrit, Ondruš a kol. (2003b) popsali z této lokality krystaly arsenopyritu o velikosti až 1 cm. Dalšími minerály popsány ze štoly či haldového materiálu jsou především uraninit, zýkait, lölingit, skutterudit, langit a malachit. Štola je také typovou lokalitou pro minerál agricolait, který popsali Skála a kol. (2011). Z této lokality byly analyzovány vzorky kuprosklodowskitu, liebegitu a rutherfordinu.

5.2. Lokalita Medvědíň

Ložisko Medvědíň se nalézá v Krkonoších, přibližně 1,5 km severovýchodně od osady Horní Mísečky v nadmořské výšce 1000–1200 m.n.m. Ložisko bylo objeveno v roce 1951 gama průzkumem a nachází se v exokontaktu Krkonoško-jizerského plutonu, jehož stáří datoval Marhein a kol. (1999) na 330-310 mil let (jedná se tedy o granitoid variského stáří), a metasedimentů vrchlabské skupiny, kterou nově definoval Winchester a kol. (2003,) tvořenou především fylity a svory. Ty byly během výstupu krkonoško-jizerského plutonu kontaktně metamorfovány na biotitické rohovce a plodové břidlice, mocnost těchto kontaktně metamorfovaných poloh je přibližně 1,5 km (Veselý, 1982). Do roku 1955 probíhaly průzkumné práce, které odhalily celkem 20 žil, z nichž 6 obsahovalo významné uranové zrudnění. Jednalo se o žíly M3, M4, M5, M11, M12 a M18, všechny s orientací SZ-JV. Mocnost těchto žil se pohybuje mezi 2–20 cm. Uranové zrudnění je tvořeno reliktami uraninitu a supergení mineralizací reprezentovanou torbernitom, autunitem a gummity. Na ložisku se vyskytuje také Bi-mineralizace a řada běžných rudních minerálů jako jsou hematit, pyrit, chalkopyrit a arsenopyrit. Těžba zde byla ukončena v roce 1959, z celkových zásob, které jsou Plášilem a kol. (2009) odhadovány na 170,5 t U, byla dle odborných prací vytěžena asi jen pouhá osmina, tj. cca 20,8 t U (Kolektiv, 2003), 24,5 t U (Veselý, 1982). Z lokality byly analyzovány vzorky uranosféritu, bismutoferitu a saléicitu na žile M18, vzorky torbernitu z žíly M10 a bílá metatorbernit z křížení žil M4 a M7.

5.3. Lokalita Kokonín

Tato lokalita byla objevena na hranicích katastru statutárního města Jablonec nad Nisou v okrajové části Kokonín teprve nedávno. A to při průzkumných pracích terénní skupiny dr. Goliáše, která se zaměřuje na vyhledávání přírodních radioaktivních pramenů. Je to mineralogický výskyt hydrotermálního uranového zrudnění s asociací podobnou lokalitě Medvědíň (U+Bi v křemenných žilách), který je vázán na kokonínský zlom. Ten představuje poruchu dislokující těleso Tanvaldského granitu, který Klomínský a kol. (2007) vyčleňují jako jeden ze subtypů krkonoško-jizerského plutonu. Jedná se o středně zrnitý alkalickoživcový granit světlé barvy se zvýšeným obsahem andalusitu a granátu. Černík a Goliáš (2014) stanovili poměr U/Th v Tanvaldském granitu 1,04, tedy výrazně více než zbylé subtypy (0,36-0,57). Další horniny, které se vyskytují v dané oblasti jsou metasedimenty krkonoško-jizerského krystalinika (fylity, svory, ruly) neoproterozoického až svrchno paleozoického stáří, které jsou se zmíněným tanvaldským granitem v kontaktu. Samotnou mineralizaci studoval podrobně Goliáš a kol. (2016). Jsou to křemenné žíly o mocnosti 8–15 cm, ve kterých se vyskytují mineralizované čočky. Ty jsou tvořeny především uranitem, zeuneritem, walpurginem a gummity, které často vytváří pseudomorfovy po primárním uraninitu. Z lokality byl analyzován vzorek uranosféritu.

6. CHARAKTERISTIKA STUDOVANÝCH VZORKŮ

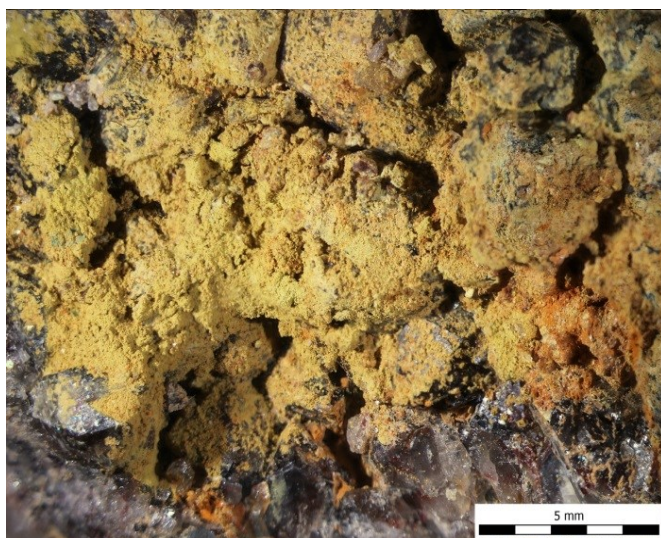
Tato kapitola je věnována stručnému popisu jednotlivých minerálů, které tvoří výčet zkoumaných vzorků. Větší část vzorků byla poskytnuta ze soukromé sbírky Mgr. Jakuba Plášila, Ph.D., zbylé vzorky byly odebrány ve spolupráci s Mgr. Viktorem Goliášem, Ph.D., Mgr. Jakubem Plášilem, Ph.D. a Mgr. Matějem Němcem, při terénních akcích v Jáchymově (2013), Medvědíň (2014) a Kokoníně (2015). Minerály jsou řazeny abecedně.

Bismutoferit – $\text{Fe}_2^{3+}\text{Bi}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$

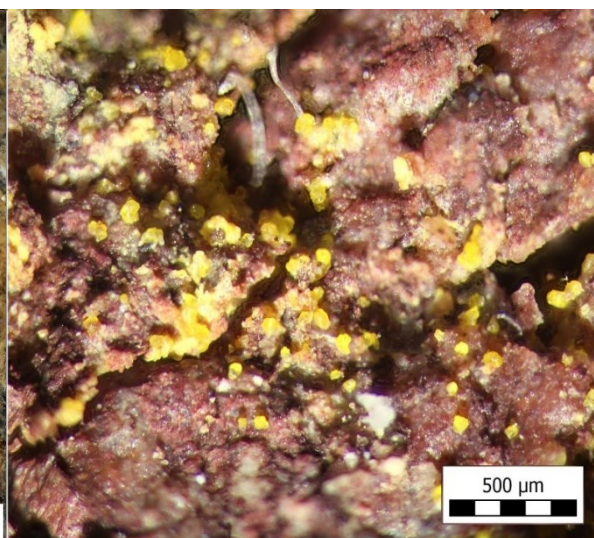
Není to sekundární uranový minerál, uran je zde ale vázán díky sorpci. Minerál se řadí do skupiny fylosilikátů a má podobný vzhled jako běžné jílové minerály, většinou tvoří matné žluté či žlutozelené práškovité potahy, náteky či krusty. Pokud jsou tyto povlaky tvořeny směsí dalších minerálů bismutu, jsou nazývány „bismutové okry“ (Ondruš a kol. 1997). Minerál vzniká nejčastěji zvětráváním sulfidů bismutu a byl odebrán na lokalitě Medvědin, kde tvořil jemný mikrokrystalický poprašek zemitého vzhledu a okrové barvy, vyvinutý na krystalech záhněd, jak je patrné z obrázku 11. Vzorek ME1.

Blatonit – $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Je to hydratovaný karbonát uranu a jde o typický sekundární uranový minerál, pojmenovaný po Dr. Norbertu Blatonovi, významném belgickém krystalografovi, který se celý život zabýval studiem sekundární uranových minerálů. Blatonit nejčastěji tvoří shluky jehlicovitých krystalů, které mají výrazně žlutou barvu, v zahraniční literatuře často označovanou jako „canary yellow“. Tento minerál byl odebrán na lokalitě Plavno. Na obrázku 12. je vidět, jak tento minerál tvoří shluky kulovitých agregátů o velikosti prvních desítek mikrometrů. Vzorek PL2.



Obr. 11. Bismutoferit, Medvědin (ME1, foto autor)



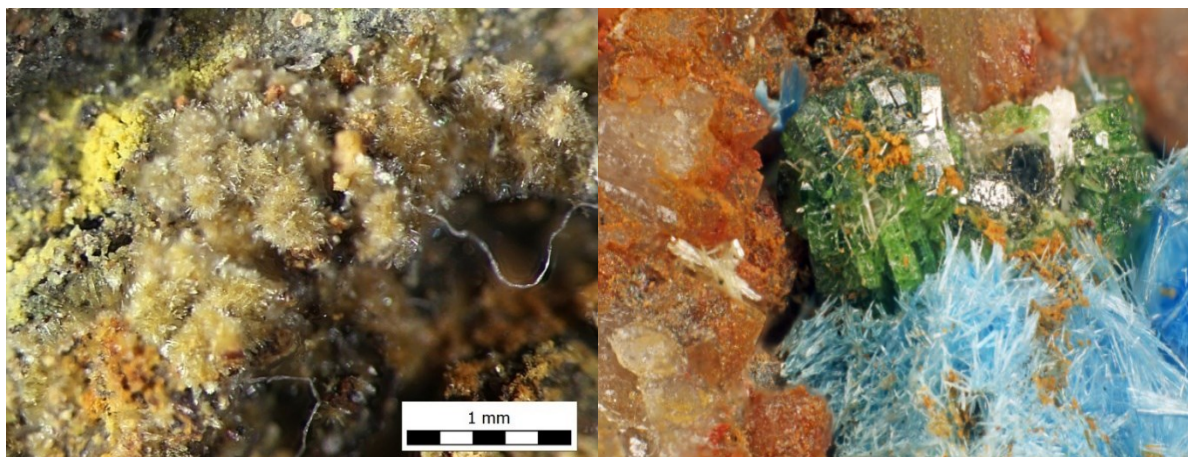
Obr. 12. Blatonit, Plavno (PL2, foto autor)

Delienzit – $\text{Fe}^{2+}(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tento minerál řadíme mezi sulfáty, konkrétně do skupiny uranyl sulfátů (jedná se o hydratované sírany obsahující skupinu UO_2), jde o minerál blízký johanitu. Na lokalitách v okolí Jáchymova se vyskytuje poměrně hojně, agregáty delienzitu pokrývají často i několik cm^2 . Jde o šedé či šedohnědé krystaly s výrazným skelným leskem a dobře vyvinutým ortorombickým habitem (Hloušek a kol. 2014). Na obrázku č. 13 tvoří šedozelené jehlicovité shluky, tento minerál byl odebrán ze žíly Jan Evangelista na lokalitě Svornost. Vzorek JE2.

Demesmaekerit – $\text{Pb}_2\text{Cu}_5[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6](\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Náleží do skupiny uranyl seleničitanů, často tvoří nedokonalé vyvinuté zploštělé sloupkovité až tabulkovité krystaly světle zelené až olivově zelené barvy s intenzivním skelným leskem (Pauliš a kol. 2016), na obrázku č. 14 je v asociaci s modrým schmiederitem. Vzorek ZA1

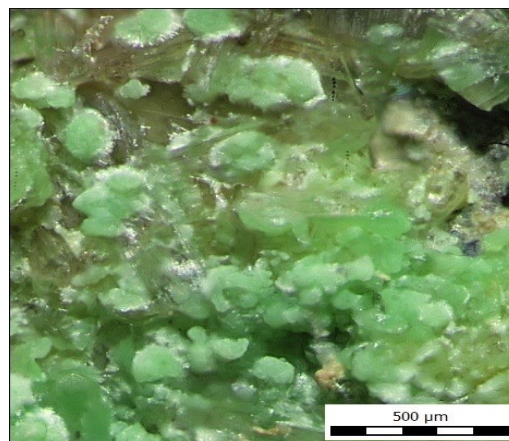


Obr. 13. Delienzit, Jáchymov Svornost (JE2, foto autor)

Obr. 14. Demesmaekerit asociující s modrým schmiederitem, Zálesí (ZA1, foto Pavel Škácha šířka záběru 2,3 mm)

Kuprosklodowskit – $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

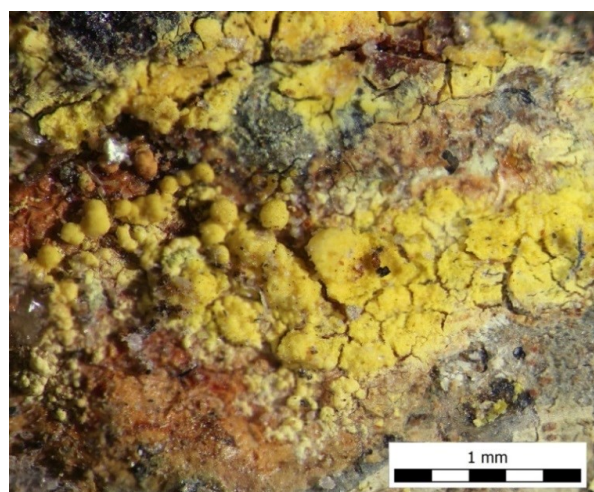
Spolu se sklodowskitem a oursinitem patří do skupiny sklodowskitu, která náleží mezi nesilikáty. Je to Cu-analog sklodowskitu (sklodowskit má na strukturní pozici A místo mědi hořčík), který velmi často vytváří radiálně paprscité agregáty sloupcovitých či stébelnatých krystalů světle zelené až žlutozelené barvy (Ondruš a kol. 1997). Minerál byl odebrán na lokalitě Giftkies, kde tvořil světle zelené jehlicovité shluky o velikosti až 100 mikrometrů (obr. 15.). Vzorek GF2



Obr. 15. Kuprosklodowskit, Jáchymov, Giftkies (GF2, foto autor)

Liebigit – $\text{Ca}_2[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

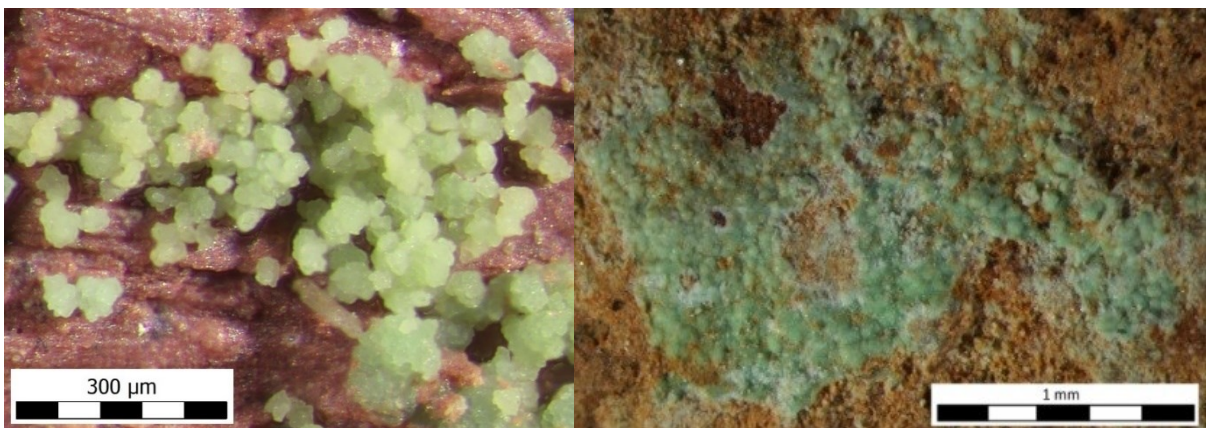
Opět to je minerál ze skupiny uranyl karbonátů, který byl popsán Josefem Floriánem Voglem z Jáchymova již v roce 1853. Minerál vytváří povlaky na uraninitu v podobě krátkých prizmatických krystalů, často v asociaci s voglitem, někdy tvoří nepravidelné vyvinuté povlaky žlutozelené barvy. Liebigit obvykle vzniká (sub)recentně v podmínkách opuštěných důlních chodeb nebo v odvalovém materiálu s obsahem primárního uraninitu (Pauliš a kol. 2016). Částečně dehydratovaný liebigit byl odebrán na lokalitě Giftkies, kde tvořil žlutooranžové krusty, viz obr. 16, stejný minerál byl odebrán i na žíle Jan Evangelista (Svornost). Vzorky GF1 a JE1.



Obr. 16. Liebigit, Jáchymov, Giftkies (GF1, foto autor)

Metatorbernit – $\text{Cu}[(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

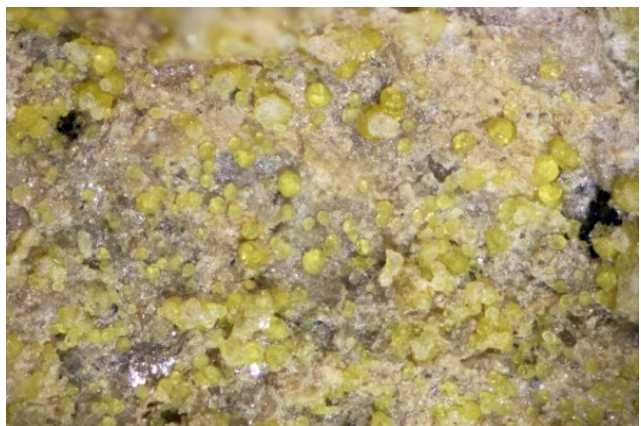
Je to minerál ze skupiny tzv. „uranových slídků“. Jsou to fosfáty uranylu a jejich analogy s dokonalou štěpností podle $\{001\}$, kterou se poněkud podobají slídkám v pravém slova smyslu (Chvátal, 2005). Metatorbernit je částečně dehydrovaná varianta torbernitů, která nejčastěji vytváří tabulkovité průsvitné krystaly sytě zelené barvy či světle zelené hedvábné povlaky, v některých případech (pokud se jedná o větší krystaly, $> 1,5$ mm) i sytě zelené průhledné krystaly s částečně vyvinutými pyramidálními plochami (Pauliš a kol. 2016). Je to velmi častý doprovodný minerál supergenní asociace na hydrotermálních ložiskách uranu. Tento minerál byl odebrán z lokality Plavno, kde tvořil několik desítek mikrometrů velké světle zelené agregáty nasedající na červený mylonitický jí, obr.17. Stejný minerál s podobným habitem byl odebrán z ložiska Medvědin, z křížení žil M4 a M7, obr. 18. Na stejném vzorku byly zpozorovány i větší krystaly metatorbernitů, pravděpodobně starší generace. Vzorky ME2 a PL3.



Obr. 17. Metatorbernit, Jáchymov, Plavno (PL3, foto autor) Obr. 18. Metatorbernit, Medvědin (ME2, foto autor)

Rutherfordin – UO_2CO_3

Je to o vzácný karbonát uranylu pastelově žluté barvy s matným leskem či až zemitým vzhledem. V ČR byl poprvé popsán Sejkorou et al. (2004) ze štoly Giftkies, kde tvořil povlaky nepravidelně kulovitých agregátů (často dutých, < 1 mm) na nezrudnělé hornině. Tento minerál je příbuzný blatonitu. Vzorek odebraný na lokalitě Giftkies je na obrázku 19. Vzorek GF3.



Obr. 19. Rutherfordin, Jáchymov, Giftkies (GF3, foto Pavel Škácha, šířka záběru 3 mm)

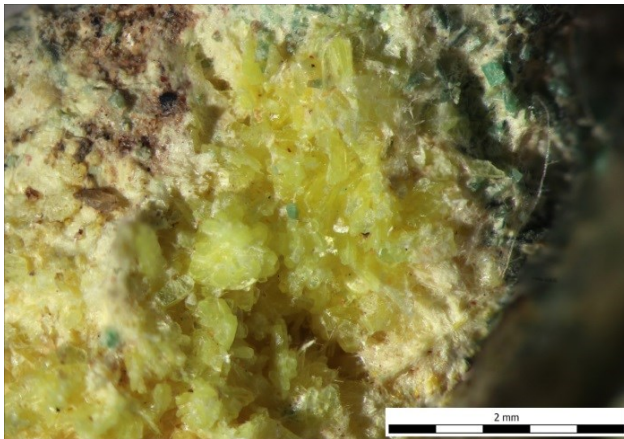
Saléit – $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Saléit se často vyskytuje v asociaci s autunitem, torbernitem a jejich meta-deriváty, nejčastěji jako světle žluté tabulkovité krystaly vykazující jen nepatrnou UV fluorescenci. Vzorek pro tuto diplomovou práci byl odebrán z lokality Medvědin, kde byly popsány dvě významné generace saléitu. Saléit I tvoří až několik mm velké světle hnědé až šedé tabulkovité krystaly s minimální fluorescencí, které často nasedají na větší krystaly (meta)torbernitů. Mladší saléit II tvoří citronové

žluté tabulkovité krystaly do 3 mm viz. obr. 20, s intenzivní žlutou fluorescencí v UV záření (Plášil a kol. 2009). Vzorek ME2.

Torbernit – $\text{Cu}[(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Člen skupiny autunitu, v literatuře často označován jako „uranová slída“ (viz. **metatorbernit**). Je to jeden z nejběžnějších a nejstarších sekundárních uranových minerálů, pravděpodobně byl popsán už Bornem v roce 1772, jako „micas viridis crist“, oficiálně byl však uznán a pojmenován jako torbernit až v roce 1793 Wernerem (Pauliš a kol., 2016). Tvoří sytě zelené až smaragdově zelené tabulkovité krystaly pravidelného čtvercového obrysu, s dokonalou štěpností, v některých případech dipyramidální či soudečkovité krystaly či krystalické povlaky. Torbernit může obsahovat As, jelikož tvoří neomezenou izomorfní řadu s (meta)zeuneritem (Pauliš a kol. 2016). Vzorky pro tuto diplomovou práci byly odebrány z lokality Medvědin, konkrétně z žíly M10, na které byly identifikovány hned tři generace torbernitů. První generace tvořila až 1 mm velké sytě zelené automorfní krystaly viz. obr 21., na obr. 22 jsou mnohem menší průsvitné světle zelené krystaly torbernitů s vyvinutým hypoparalelním, poslední generace torbernitů, kterou vidíme na obr. 23, tvoří rozsáhlé světle zelené povlaky hedvábného lesku. Vzorky ME3, ME4, ME5.



Obr. 20. Saléit, Medvědin (ME2, foto autor)



Obr. 21. Torbernit, Medvědin (ME3, foto autor)



Obr. 22. Torbernit, Medvědin (ME4, foto autor)



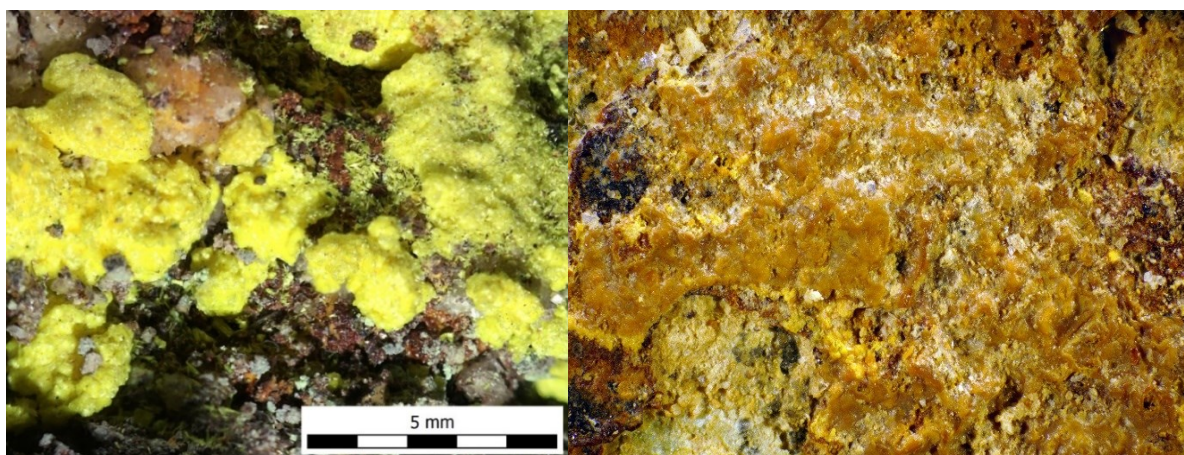
Obr. 23. Torbernit, Medvědin (ME5, foto autor)

Uranopilit – $[(\text{UO})_2(\text{SO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_6] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Tvoří jasně žluté či zlatožluté intenzivně skelně lesklé jehličkovité krystaly seskupené do velmi křehkých plstnatých či kulovitých agregátů, náteků a povlaků. V UV záření je charakteristická velmi intenzivně žlutozelená fluorescence (Pauliš a kol. 2016). Některé zdroje uvádí, že obsah vody v tomto minerálu se může pohybovat v rozmezí 12-14 H_2O (www.mindat.org), Urbanec a Čejka (1980) popisují, že obsah vody v uranopilitu kolísá v rozmezí $12 \text{H}_2\text{O} \pm 3 \text{H}_2\text{O}$ pro teplotní rozsah od 50 °C do 400 °C. Typický vzorek uranopilitu odebraný z lokality Rovnost je zachycen na obr. 24. Vzorek RO1.

Uranosférit – $\text{Bi}(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{OH})$

Tento hydroxid uranylu a vismutu tvoří nejčastěji oranžové či žlutooranžové průsvitné lesklé agregáty. Konkrétní vzorky pochází z nově objeveného výchozu uranové mineralizace na katastru městské části Kokonín v Jablonci nad Nisou. Zde tvoří asociaci s řadou dalších sekundárních minerálů uranu a vismutu doprovázejících uranové a pravděpodobně starší vizmutové zrudnění vázané na kokonínský zlom (Goliáš a kol. 2016) viz. obr. 25. i ložisku Medvědin. Vzorky ME7 a KO1.



Obr. 24. Uranopilit, Jáchymov, Rovnost (RO1, foto autor) Obr. 25. Uranosférit, Kokonín (KO1, foto Pavel Škácha, šířka záběru 4 mm)

Zinkzippeit – $\text{Zn}[(\text{UO})_2\text{O}_2(\text{SO}_4)] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

Nejčastěji se vyskytuje v podobě rozsáhlejších povlaků tvořených oranžovými či žlutými kulovitými agregáty zippeitu (Pauliš a kol. 2016). Je to koncový člen přechodové řady zinkzippeit-magnesozippeit, kam dále patří také kobaltzippeit, natrozippeit a niklzippeit. Na obr. 26., jsou vidět typické shluky magnesozippeitu a zinkzippeitu, který byl odebrán na lokalitě Plavno. Vzorek PL1.

Znucalit – $\text{Zn}_{12}\text{Ca}[(\text{UO})_2(\text{CO}_3)_3](\text{OH})_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tento karbonát uranylu byl pojmenován dle svého charakteristického chemického složení Zn, U, Ca a nejčastěji se vyskytuje v podobě krémově bílých až nažloutlých matných náteků či povlaků, v UV světle vykazuje žlutozelenou fluorescenci. Znucalit se vyskytuje na uranonosných mineralizacích s přítomností karbonátů, formuje se z neutrálních či jen slabě kyselých ($\text{pH} > 4$) roztoků, Nevyskytuje se na uranonosných mineralizacích spjatých se sulfidickou či arsenidovou mineralizací (Ondruš a kol., 1997). Vzorek na obrázku 27., byl odebrán na žíle Jan Evangelista na lokalitě Svornost. Vzorek JE3.



Obr. 26. Zinkzippeit, Jáchymov, Plavno (PL1, foto autor) Obr. 27. Znucalit, Jáchymov, Svornost (JE3, foto autor)

V tabulce č. 1. je kompletní výčet separovaných vzorků včetně označení, které bude nadále užíváno.

Tab. 1. Seznam vzorků.

Ozn.	Lokalizace	minerál
ME1	Krkonoše, Medvědí, žíla M18	bismutoferit
ME2	Krkonoše, Medvědí, žíla M18	saléeit
ME3	Krkonoše, Medvědí, žíla M10	torbernit
ME4	Krkonoše, Medvědí, žíla M10	torbernit
ME5	Krkonoše, Medvědí, žíla M10	torbernit
ME6	Krkonoše, Medvědí, křížení žil M4 a M7	metatorbernit
ME7	Krkonoše, Medvědí	uranosférit
KO1	Jizerské hory, Kokonín	uranosférit
PL1	Jáchymov, Plavno	zinkzippeit
PL2	Jáchymov, Plavno	blatonit
PL3	Jáchymov, Plavno	metatorbernit
GF1	Jáchymov, Giftkies	liebegit
GF2	Jáchymov, Giftkies	kuprosklodowskit
GF3	Jáchymov, Giftkies	rutherfordin
JE1	Jáchymov, Svornost, žíla Jan Evangelista	liebegit
JE2	Jáchymov, Svornost, žíla Jan Evangelista	delienzit
JE3	Jáchymov, Svornost, žíla Jan Evangelista	znucalit
RO1	Jáchymov, Rovnost	uranopilit
ZA1	Jáchymov, Zálesí, rudní pole Barbora-Eva	demesmaekerit

7. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7.1. Aparatura

K dispozici byly hned dvě měřicí sestavy. První z nich se skládá z podtlakové komory (konstrukce Ivo Hlásenský), ve které je umístěn polovodičový detektor Canberra PIPS (passivated implanted planar detector) s plochou 450 mm², předzesilovačem Ortec 142 A a multikanálovým analyzátozem Canberra series 10 plus. Druhá sestava se skládá z podtlakové komory s již zabudovaným předzesilovačem a se stejným typem detektoru od firmy Canberra, která je propojena se starší verzí multikanálového analyzátoru Canberra series 10. Obě sestavy využívají vývěvu VM 40 D od firmy Lavat a.s. Nastavení parametrů obou analyzátorů bylo následující:

- napětí detektoru, HVPS: 40 V
- amplitudové zesílení, Amp gain: 45,1 (při tomto zesílení odpovídá počet kanálů energetickému rozmezí 2-10 MeV, které pokrývá energie přirozeně emitovaných alfa částic)
- polarita vstupních pulsů, Input: positive
- proudový impuls, TC: fast
- paměť, Memory: 1st quater (1024 ze 4096 možných)
- dolní diskriminační hladina, SCA: LLD: 2,2%
- horní diskriminační hladina, SCA:ULD: 110%
- počet kanálů AD převodníku: ADC gain: 1024

Výstupem měření je textový soubor obsahující parametry měření, čas měření, počet kanálů a příslušný počet částic, který je programem Canbplus exportován do PC a zpracován pomocí běžných nástrojů programu MS Excel.

Pro energetickou kalibraci tohoto přístroje byl použit směsný kalibrační zdroj AMPU ve formě tenkého plíšku, který je vyroben z izotopů ²⁴¹Am a ²³⁹Pu s charakteristickými energiemi 5 485 keV a 5 156 keV, které při výše zmíněném nastavení měřicí aparatury odpovídá kanálům 554 respektive 520. Standard byl vyroben 1.10.2001 Inspektorátem pro ionizující záření (dnes Oddělení výroby standardních radionuklidových zdrojů, ČMI). Převod kanálů na energii radionuklidů můžeme spočítat pomocí kalibrační rovnice:

$$E [\text{keV}] = (\text{Ch\#} * 9,794) + 54,06 \quad (6)$$

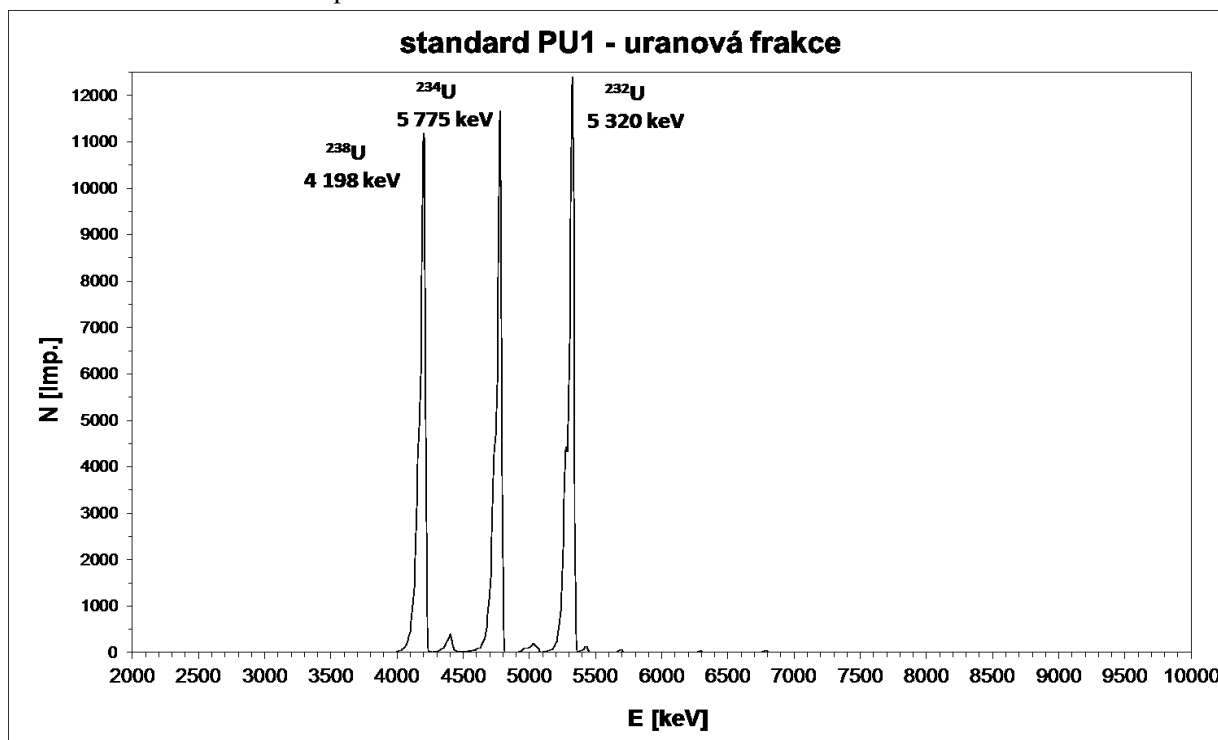
7.2. Referenční materiály a standardy

V rámci přípravných a analytických prací byly pro ověření metodik a spolehlivosti přístrojů využity následující materiály.

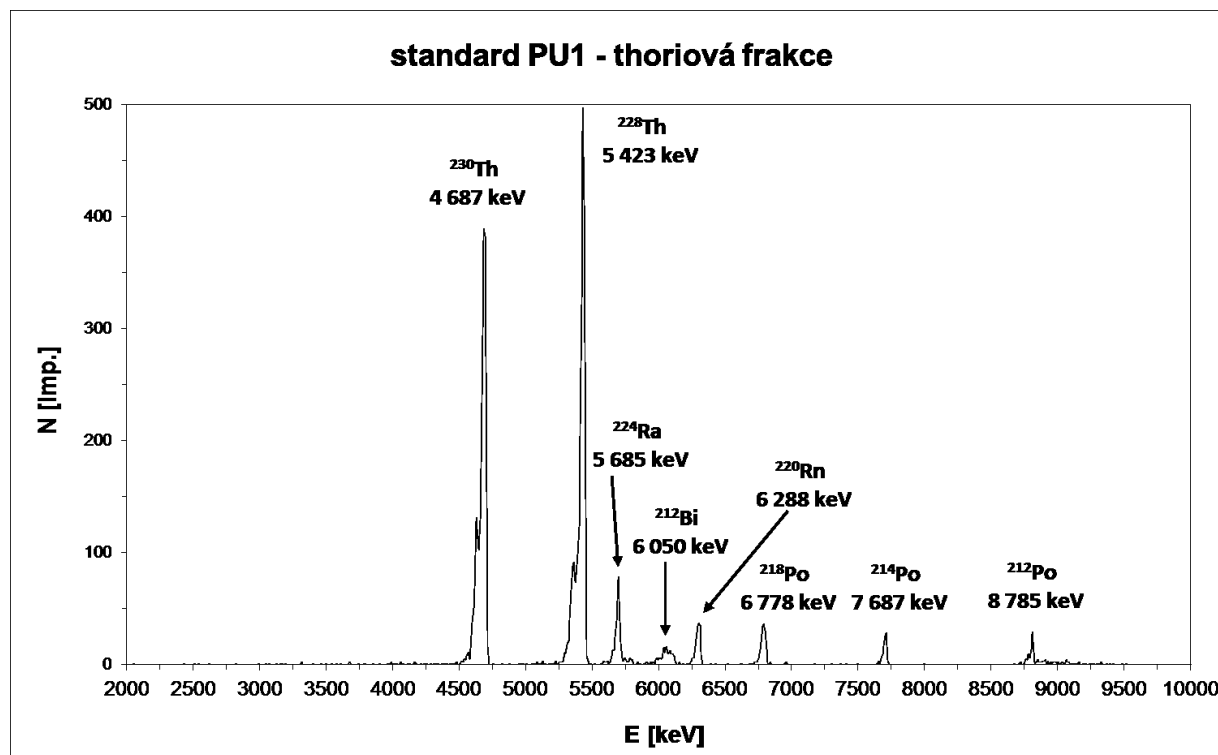
7.2.1. PU1

Tento referenční materiál se nachází ve stavu radioaktivní rovnováhy, jedná se o separovaný uraninit z uranového ložiska Příbram (jáma č.16) s obsahem uranu 71.47 % (Feigl, 2003). Materiál byl zvolen jako adekvátní náhrada za dnes již nedostatkový HU-1 (Harwell Uraninite). Vzhledem k tomu, že separační metody pro U a Th, které budou detailně popsány v kapitole 7.4.2., byly upraveny pro potřeby této diplomové práce, byl tento materiál použit pro ověření vhodnosti zvolené metodika. Byl tedy připraven zkušební vzorek, který se skládal z práškového PU1, hmotnost navážky byla

zvolena tak, aby se aktivita blížila hodnotě 1 Bq a vnitřní standard $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$ ve formě vodného roztoku o podobné aktivitě, vnitřní standard bude blíže popsán v kapitole 7.2.2. Z takto připraveného vzorku byly dle metodiky separován U a Th a po elektrodepozici byla změřena spektra obou frakcí. Z obrázku č. 28 je zřejmé, že aktivity izotopů uranu jsou si velmi blízké a v grafu se nevyskytují píky náležící některému z izotopů Th.



Obr. 28. PU1 – spektrum uranové frakce.



Obr. 29. PU1 – spektrum thoriové frakce.

Z obrázku č. 29 je pro změnu patrné, že kromě energetických maxim izotopů Th a jejich krátkodobých dceřiných produktů zde nevidíme žádné píky izotopů uranu. Lze tedy s jistotou říci, že během separace nedochází k míšení obou frakcí a konstatovat, že zvolená metodika se jeví jako vhodná. Vzhledem ke známým aktivitám referenčního vzorku a vnitřního standardu byla následně spočtena účinnost chemické separace pro U 90 %.

7.2.2. Vnitřní standard $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$

Vodný roztok izotopu ^{232}U v 1M HNO_3 , který byl zředěn na aktivitu 1 Bq/ml, vnitřní standard (spike) byl dle průvodního listu standardu připraven a radiochemicky očištěn dne 16.1.2003. V rámci výpočtů je zavedena časová korekce aktivity spiku i nárůstu aktivity dceřiného ^{228}Th .

7.3. Metoda nedestruktivní alfa spektrometrie

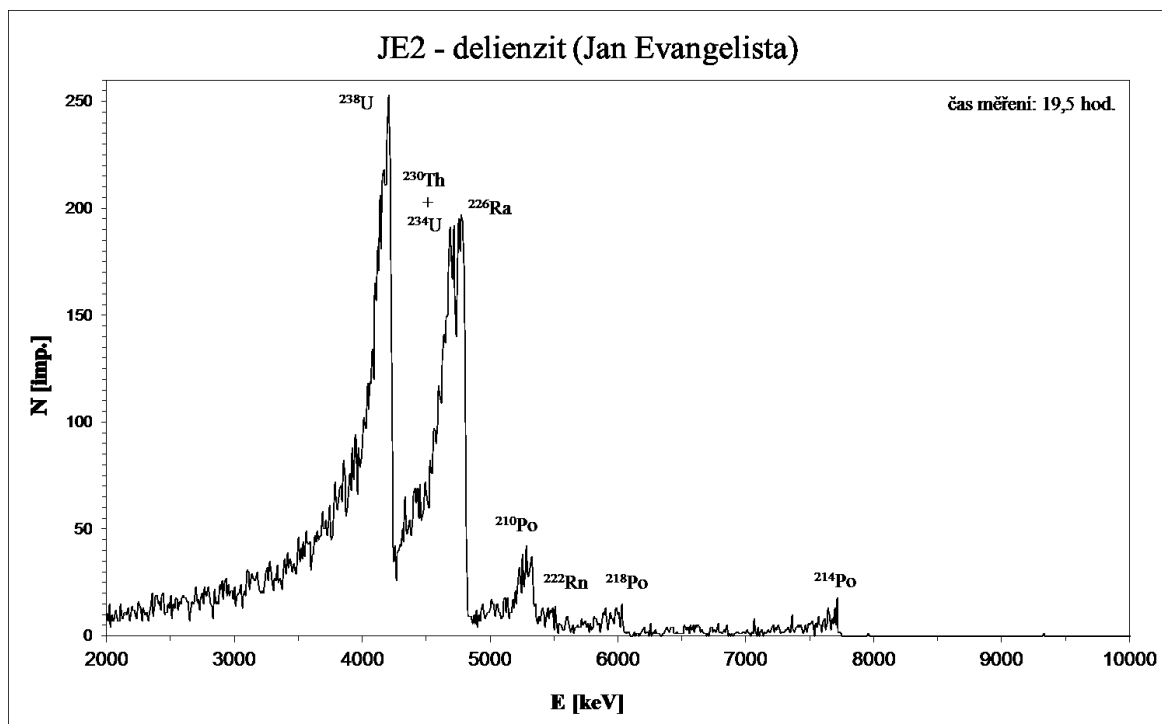
Je to velmi spolehlivá, rychlá a jednoduchá metoda, sloužící především k identifikaci všech alfa zářičů v analyzovaném materiálu. Výstupem měření je energetické spektrum v podobně grafu, kde na ose X je rozsah energií (většinou udávaný v keV) a na ose Y počet impulsů. Vzorky se v závislosti na aktivitě měří od 12 do 96 hodin. V rámci kvalitativního zhodnocení lze tedy mimo samotnou identifikaci radionuklidů také určit orientační aktivity přítomných radionuklidů a druh a stupeň radiochemické rovnováhy. Zjištěné aktivity uranu také posléze poslouží pro odhad dávkování aktivit vnitřního standardu při následné destruktivní alfa spektrometrii.

7.3.1. Výběr a příprava vzorků

Pro metodu nedestruktivní alfa spektrometrie byly z horninových vzorků pod binokulární lupou či optickým mikroskopem mechanicky separovány minerály, které byly v dané sukcesi nejmladší. Každý takto získaný vzorek byl důkladně rozetřen v achátové misce s trochou deionizované vody a posléze přenesen pipetou do konické zkumavky typu eppendorf. Oplachem achátové misky deionizovanou vodou byl doplněn objem zkumavky až na maximum (1,75 ml). Vzorky se v případě nedestruktivní i destruktivní alfa spektrometrie nanášejí na nerezové nosiče o průměru 22 mm. V případě nedestruktivní metody se však nosiče nejdříve váží, použity byly přesné váhy Sartorius s přesností vážení na $\times 0$ μg , každý nosič se váží 5-6 krát, poté se přistoupí k aplikaci vzorku, ten se nejprve řádně protřepe a poté je odpipetován vhodný objem, v závislosti na množství vzorku v suspenzi, pipetovaný objem by ale neměl přesáhnout třetinu objemu zkumavky. Roztok se pak rovnoměrně nanese na předem zvážený nosič tak, aby vzorek v ideálním případě tvořil nekonečně tenkou vrstvu, která zabrání přílišnému rozmytí spektra. Nosič se posléze umístí na elektrickou plotýnku zahřátou na 60–80°C. Po odpaření veškeré vody se nosič opět 5-6 krát zváží. V případě podezření, že některá z hodnot je příliš odlehlá, se celý soubor vážení daného vzorku zkontroluje pomocí Dixonova neparametrického testu pro extrémní odchylky, který je určen pro testování menších souboru dat (Loudová, 2015). Pokud testovaná hodnota nevyhoví, měření opakujeme. Vážení prázdného nosiče a nosiče se vzorkem se průměrují a z výsledných průměrů se spočítá navážka vzorku společně s nepřesností stanovení navážky. Hmotnost navážky bude později použita pro výpočet hmotnostní aktivity vzorku. Hmotnost ideální navážky by neměla přesáhnout 200 μg . Takto připravený a zvážený vzorek je připraven k měření.

7.3.2. Hodnocení spekter nedestruktivní alfa spektrometrie

Výsledná spektra byla vizuálně zhodnocena, byl určen typ radioaktivní ne/rovnováhy, přítomnost hlavních radionuklidů. Tyto informace jsou shrnuty v tabulce č.2. Příklad spektra minerálu ideálního pro datování, je uveden na obrázku 30., vzorek vykazuje nerovnováhu typu $U \gg Ra$ a přítomnost dceřiných produktů rozpadu Ra. Kompletní spektra jsou uvedena v příloze I. Vzorky, které byly doporučeny pro datování, jsou blíže popsány v kapitole 8.



Obr. 30. Nedestruktivní spektrum vzorku JE2, vykazující nerovnováhu mezi U a Ra a přítomnost dceřiných produktů rozpadu Ra.

Tab. 2. Kvalitativní vyhodnocení spekter získaných metodou nedestruktivní alfa spektrometrie.

Ozn.	Přítomné radionuklidy a radioaktivní rovnováha	Poznámka
ME1	$U \approx Ra$, zvýšený koeficient emanace	starý - v rovnováze
ME2	$U \approx Ra$, nerovnováha?, zvýšený koeficient emanace	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
ME3	$U > Ra$, nerovnováha	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
ME4	$U \approx Ra$, nerovnováha?	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
ME5	$U \approx Ra$	starý - v rovnováze
ME6	$U \approx Ra$, nerovnováha?, slabě aktivní vzorek	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
ME7	$U \approx Ra$	starý - v rovnováze
KO1	$U \gg Ra$, nerovnováha	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
PL1	$U \gg Ra$, nerovnováha	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
PL2	$U, Ra \rightarrow 0$	mladý - recentní
PL3	$U, Ra \rightarrow 0$	mladý - recentní
GF1	$U > Ra$, nerovnováha, excesivní ^{210}Po	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
GF2	$U, Ra \rightarrow 0$	mladý - recentní

GF3	U>>Ra, nerovnováha	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
JE1	U>Ra, nerovnováha	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
JE2	U>>Ra, nerovnováha	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
JE3	U>Ra, nerovnováha, excesivní ^{210}Po	mladý - recentní
RO1	U, Ra→0	mladý - recentní
ZA1	U>Ra, nerovnováha, zvýšený koeficient emanace	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

7.4. Metoda destruktivní alfa spektrometrie

Je to metoda stanovení specifických radionuklidů v analyzovaném materiálu. Tato metoda má dvě hlavní části, první je chemická separace, která spočívá v kyselinovém rozkladu daného minerálu, který je následně sorbován v koloně pomocí extrakčního chromatografického činidla, ze kterého jsou postupně vymyty zájmové prvky, v našem případě U a Th. V druhé části metody jsou obě frakce převedeny do elektrolytického roztoku (síranový pufr) a v elektroděpoziční cele jsou pomocí zdroje stejnosměrného proudu elektrolýzou deponovány na nerezové nosiče. Metoda je časově, materiálově i analyticky velmi náročná, odměnou však je velmi tenký, laterálně homogenní alfa spektrometrický preparát, který má oproti svému nedestruktivnímu protějšku výrazně nižší FWHM (šířka píku v polovině jeho výšky). To má za následek kvalitní diskretní energetické spektrum s možností jasně definovaných ROI, které umožňují kvalitnější statistické zpracování a výpočet stáří minerálu.

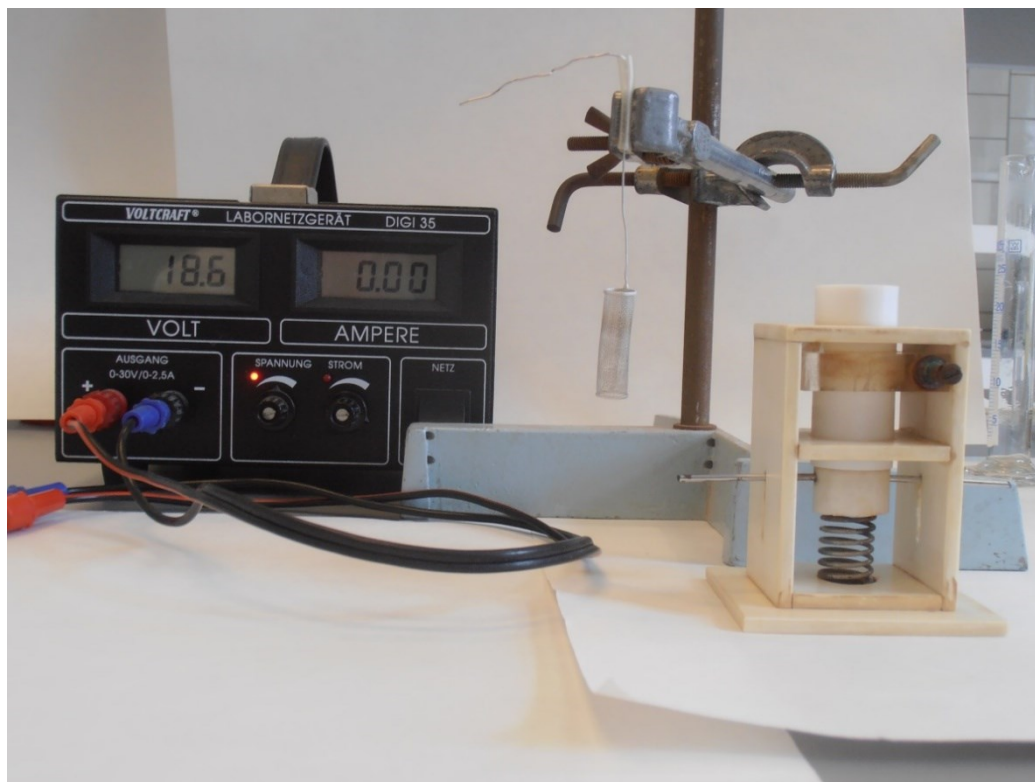
7.4.1. Příprava vzorků

Pro rozklad vzorků a separaci uranové a thoriové frakce byla převzata metodika z práce Jarky (2011), ta byla mírně upravena pro potřeby této diplomové práce. Nejprve byl pomocí této metodiky a následné elektroděpozice připraven zkušební vzorek referenčního materiálu PU1 o známé aktivitě s přidáním vnitřní standardem $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$ o podobné aktivitě (viz. kap. 7.2.1.) Vzhledem k velmi uspokojivým výsledkům tohoto testu bylo následně přikročeno k rozkladům jednotlivých vzorků.

Před samotným rozkladem byl na základě objemu a aktivity vzorku změřených při nedestruktivní alfa spektrometrii stanoven objem a s ním i předpokládaná aktivita ^{238}U pro metodu destruktivní alfa spektrometrie. Příslušný objem vzorku byl odpipetován do teflonové kádinky a k němu byl nadávkován vnitřní standard o podobné aktivitě. Vzhledem k tomu, že žádný z minerálů určených pro datování nespadá do skupiny silikátů, bylo možné dle obecných zásad pro kyselinový rozklad použít ultračistou HNO_3 připravenou podvarovou destilací. Do kádinky bylo přidáno celkem 5 ml této kyseliny a celá směs byla zahřáta a odpařena do sucha. Vzniklý odparek ponecháme v kádince a přidáme 4 ml $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ve 4M HNO_3 . Samotný separační proces probíhá jako kolonový experiment, v PE kolonách je chromatické extrakční činidlo UTEVA[®] od firmy Eichrom Technologies. Samotná kolona se před prvním použitím promyje 10 ml destilované vody a poté stejným množstvím etanolu. Na dno kolony se umístí polystyrénový nop a kolona se naplní sorbentem UTEVA[®] do sedimentované výšky 20 ± 1 mm. Nad sorbent se opět umístí polystyrénový nop, aby při jednotlivých krocích nedocházelo ke vznosu sorbentu. Kolona se dále promyje 5 ml destilované vody a 15 ml 3M HNO_3 , tímto dojde k aktivaci sorbentu a kolona je připravena pro sorbci vzorku. Vychladlá směs se vzorkem se nalije do kolony a nechá se protéct, poté se opět prolíje 15 ml 3M HNO_3 . Tím dojde k fixaci uranu a thoria. V dalším kroku kolonu promyjeme 1 ml 6M HCl a obě frakce se tím oddělí. Následně kolonu naráz promyjeme 5 ml 6M HCl , čímž dojde k vymytí thoriové frakce, která se zachytí do teflonové kádinky. V následujícím kroku promyjeme kolonu 7 ml 5M HCl , tím se kolona vyčistí od zbytků thoria. Posledním krokem v kolonové části rozkladu vzorku je jímání uranové frakce.

Kolona se proto promyje 15 ml 0,02M HCl, roztok se opět zachytí do teflonové kádinky. K oběma frakcím se přidá 1 ml Na₂SO₄ a kádinky se zahřejí a odpaří do sucha. Následovně kádinky se nechají mírně zchladnout a ke každému odparku přidáme 5 ml síranového pufru (vodný roztok 0,3 M Na₂SO₄, okyselený na pH 1,6 pomocí H₂SO₄). Po separaci obou frakcí byla provedena elektrodepozice. Tato technika využívající jako elektrolyt síranový roztok byla zdokonalována Hallstadiusem (1984), který uvádí výtěžky elektrodepozice u většiny aktinidů při optimálním nastavení, přes 80 %, pro U a Th pak 99 % a 98 %. Pro elektrodepozici byla použita teflonová depoziční cela, v jejímž dně je vždy umístěn nerezový nosič představující katodu a hned několik milimetrů nad ním je v podélné ose cely zaaretována Pt-Ir anoda, ve tvaru jemně perforované trubičky o délce přibližně 1,5 cm. Tento tvar je dle Crespa (2012) ideální z hlediska odvodu plynů (H₂, O₂) a rovnoměrnosti depozone.

Tato sestava je připojena ke zdroji stejnosměrného napětí, pro maximální účinnost depozone je důležitá hodnota proudu na jednotku plochy, ta je pro uranovou frakci 0,22 A/cm² a pro thoriovou frakci 0,34 A/cm², to odpovídá proudu 0,6 A v případě U a 0,9 A v případě Th. Elektrodepozice by měla trvat 1 hodinu, tyto hodnoty byly experimentálně zjištěny v práci Jarky (2011). Součásti jsou znázorněny na obr. č. 31. Po ukončení elektrodepozice, je nosič s čerstvě deponovaným materiálem opláchnut roztokem 25 % amoniaku zředěným v poměru 1:1 s destilovanou vodou a posléze umístěn na plotýnku a vysušen.



Obr. 31. Souprava pro elektrodepozici, v popředí teflonová elektrodepoziční cela a Pt-Ir elektroda, v pozadí zdroj stejnosměrného proudu.

Nosiče použité pro nedestruktivní i destruktivní alfa spektrometrii byly před jakoukoliv manipulací nejprve chemicky očištěny v roztoku 15 % HNO₃ a 2% HF, ve kterém byly zahřáty na přibližně 80° C po dobu 15-ti minut a poté omyty destilovanou vodou. Celý proces byl poté ještě jednou zopakován. Takto ošetřené vzorky byly navíc vyleštěny pomocí kotoučové leštičky a jemného karborundového prášku (1200 FEPA) na plátěném povrchu.

Vzhledem k počtu vzorků byly rozklady prováděny paralelně, a to celkem na pěti kolonách. Po ukončení první série rozkladů bylo nutné předejít jakékoliv kontaminaci následujících vzorků. Na základě tohoto požadavku byla každá kolona po úvodních rozkladech promyta 20 ml 6M HCl a 50 ml 0,02M HCl. Pro ověření účinnosti této promývací kúry byl na každé koloně proveden tzv. „slepý vzorek“ (blank) tj. byla provedena kompletní destruktivní procedura včetně elektrodepozice a i tyto „slepé vzorky“ byly posléze změřeny na alfa spektrometrii. Výsledné aktivity můžete vidět v tabulce č. 3.. V případě izotopů uranu jsou tyto hodnoty mírně vyšší než požadové hodnoty na komoře A, avšak jsou několika násobně menší v porovnání s hodnotami aktivit nejméně aktivního vzorku (GF1). Od požadových hodnot komory B se liší řádově, to je pravděpodobně způsobeno menším vytížením této komory i tím, že se komora nevyužívá pro měření nedestruktivní metodikou. Požadové hodnoty aktivit thoria obou komor a blanků jsou v porovnání s aktivitou vzorku zanedbatelné. Na základě těchto zjištění bylo po skončení následujících sérii přikročeno pouze k promývacím kúram, další slepé vzorky se jevily jako nadbytečné.

Tab. 3. Aktivity slepých vzorků, pozadí komor a vzorku GF1 v imp/s.

Ozn.	ROI ^{238}U	ROI ^{234}U	ROI ^{232}U	ROI ^{230}Th	ROI ^{228}Th
Blank1	0,000294	0,000316	0,000169	0,000389	0,000492
Blank2	0,000141	0,000196	0,000153	0,000000	0,000000
Blank3	0,000193	0,000234	0,000179	0,000013	0,000000
Blank4	0,000150	0,000107	0,000107	0,000019	0,000010
Blank5	0,000122	0,000226	0,000070	0,000000	0,000009
BGK - A	0,000159	0,000167	0,000078	0,000012	0,000000
BGK - B	0,000007	0,000005	0,000017	0,000000	0,000000
GF1	0,000758	0,000846	0,000395	0,000073	0,003858

7.4.2. Výpočet stáří

Výpočet stáří metodou nerovnovážného datování pomocí izotopového páru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ byl proveden dle Majera (1981). Nejprve spočítáme aktivitu ^{230}Th vzniklého rozpadem obou mateřských izotopů ^{238}U (7) a ^{234}U (8).

$$A_{238}^{230\text{Th}} = \lambda_{234\text{U}} * \lambda_{230\text{Th}} \left(\frac{\lambda_{238\text{U}} * t}{e^{(\lambda_{234\text{U}} - \lambda_{238\text{U}})(\lambda_{230\text{Th}} - \lambda_{238\text{U}})}} \right) + \left(\frac{\lambda_{234\text{U}} * t}{e^{(\lambda_{238\text{U}} - \lambda_{234\text{U}})(\lambda_{230\text{Th}} - \lambda_{234\text{U}})}} \right) + \left(\frac{\lambda_{230\text{Th}} * t}{e^{(\lambda_{238\text{U}} - \lambda_{230\text{Th}})(\lambda_{234\text{U}} - \lambda_{230\text{Th}})}} \right) \quad (7)$$

$$A_{234}^{230\text{Th}} = \frac{\lambda_{230\text{Th}}}{\lambda_{230\text{Th}} - \lambda_{234\text{U}}} (e^{-\lambda_{234\text{U}} * t} - e^{-\lambda_{230\text{Th}} * t}) \quad (8)$$

Součtem těchto rovnic získáme celkovou recentní aktivitu izotopu ^{230}Th (9).

$$A_{230\text{Th}} = \left(\frac{A_{\text{in } 234\text{U}}}{A_{\text{in } 238\text{U}}} * A_{238}^{230\text{Th}} \right) + A_{234}^{230\text{Th}} \quad (9)$$

Dále je nutné vypočítat celkovou recentní aktivitu izotopu ^{234}U (12). Tu získáme kombinací rovnice aktivity ^{234}U , vzniklé z mateřského izotopu ^{238}U (10) a rovnice aktivity ^{234}U , chemicky i izotopicky odděleného v době vzniku minerálu (11).

$$A_{238}^{234\text{U}} = \frac{\lambda_{234\text{U}}}{\lambda_{234\text{U}} - \lambda_{238\text{U}}} (e^{-\lambda_{238\text{U}}t} - e^{-\lambda_{234\text{U}}t}) \quad (10)$$

$$A_{234}^{234\text{U}} = e^{-\lambda_{234\text{U}}t} \quad (11)$$

$$A_{234\text{U}} = \left(\frac{A_{\text{in } 234\text{U}}}{A_{\text{in } 238\text{U}}} * A_{238}^{234\text{U}} \right) + A_{234}^{234\text{U}} \quad (12)$$

Posledním krokem je výpočet recentního poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, kterého dosáhneme kombinací rovnic (9) a (12).

$$Ar_{2340\text{Th}/234\text{U}} = \frac{A_{230\text{Th}}}{A_{234\text{U}}} \quad (13)$$

Pro výpočet stáří vzorků byl použit výpočetní soubor využívající výše uvedené matematické vztahy, zpracovaný v programu MS Excel Mgr. Radkem Procházkou PhD., již dříve využitý v pracích Jarky (2011) a Fanty (2016). Do tohoto souboru byla exportována získaná spektrální data (počty impulsu na jednotlivých kanálech, čas měření, aktivita přidaného vnitřního standardu a datum chemického rozkladu minerálu). Soubor následně vypočetl aktivity jednotlivých radionuklidů, časovou korekci aktivity vnitřního standardu, izotopické poměry ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) a hodnoty 2σ pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Následně byl optimalizován iniciální poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a metodou půlení intervalů bylo iterativně vypočteno stáří minerálů, jejichž naměřený poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ odpovídal vypočtenému poměru. Po dosažení shody byl zpětně upraven iniciální poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a s konečnou platností „doladěno“ stáří minerálu. Hodnoty 2σ získáme opět iterativním výpočtem naměřeného poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ zvětšeným a zmenšeným o hodnotu 2σ . Vzhledem k tomu, že hodnoty stáří $\pm 2\sigma$ jsou na obě strany různé, byla výsledná hodnota stáří středována doprostřed jejich intervalu. Finální list výpočetního souboru je znázorněn na obrázku č. 32.

KO1 – Vzorek měl výrazně vyšší aktivitu U než Ra, zároveň se však zdálo, že poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ je vyšší než 1 (podle tvaru kompozitního maxima $^{234}\text{U} + ^{230}\text{Th} + ^{226}\text{Ra}$), což by v případě uzavřeného systému nemělo nastat. V opačném případě by to mohlo znamenat, že minerál má vysoký poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. V každém případě to je minerál ve stavu radioaktivní nerovnováhy, kterou dosvědčily i přítomné dceřiné rozpadové produkty radia. Vzorek byl tedy doporučen k datování.

GF1 – Minerál liebegit vykazoval řádově vyšší aktivitu U nad Ra, předpokládalo se velmi nízké stáří vzorku, zvláštností byl excesivní pík ^{210}Po , jeho přítomnost bude více diskutována v kapitole 9.

GF3 – Vzorek rutherfordinu měl obdobnou charakteristiku jako vzorek GF1, vysoká aktivita U, nízká aktivita Ra a jen minimální aktivity dceřiných rozpadových produktu, opět se předpokládalo, že minerál bude velmi mladý.

JE1 – Tento minerál byl po všech stránkách ideální pro datování, klasická nerovnováha $U > Ra$, jasná z přítomnosti dceřiných produktů rozpadu radia.

JE2 – Stejný případ jako předchozí minerál, i přes celkovou nižší aktivitu a vyšší FWHM, se minerál zdál ideální pro datování.

ZA1 – Vzorek vykazoval klasický typ nerovnováhy $U > Ra$, a i přes přítomnost excesivního píku ^{210}Po se minerál jevil jako ideální pro datování.

V následující tabulce č. 4. jsou uvedeny navážky vzorků pro nedestruktivní alfa spektrometrii spolu s aktivitami. Celková aktivita alfa uvedená ve třetím sloupci je suma aktivit v rozmezí 2-10 MeV, následujících sloupcích jsou pro lepší demonstraci stavu rovnováhy mezi uranem a rádiem uvedeny také hmotnostní aktivity ^{238}U , ^{226}Ra (spočítané nepřímou přes aktivitu ^{214}Po) a ^{210}Po , které je jediným dlouhodobým dceřiným produktem ^{226}Ra (dlouhodobý depozit ^{222}Rn).

Tab. 4. Navážky a aktivity vzorků.

Ozn.	Navážka [mg]	Celková aktivita alfa [Bq]	Hmotnostní aktivita alfa [Bq/mg]	Hmotnostní aktivita ^{238}U [Bq/mg]	Hmotnostní aktivita ^{226}Ra [Bq/mg]	Hmotnostní aktivita ^{210}Po [Bq/mg]
ME1	0,06	0,26	10,55	2,42	1,15	2,15
ME2	0,02	0,64	76,34	26,47	6,42	18,45
ME3	0,04	0,33	24,77	10,56	1,12	3,06
ME4	0,03	0,10	10,50	3,19	0,81	1,45
ME5	0,05	1,14	55,15	11,62	6,18	9,30
ME6	0,01	0,06	10,43	2,71	1,02	1,71
ME7	0,03	0,06	6,37	1,62	0,60	1,05
KO1	0,02	0,36	40,82	7,05	2,27	6,06
PL1	0,12	0,57	12,94	6,66	0,65	0,06
PL2	0,03	0,10	9,72	5,67	0,02	0,02

PL3	0,03	0,06	5,33	2,85	0,01	0,01
GF1	0,06	0,21	9,66	3,88	0,01	0,08
GF2	0,35	0,31	2,35	1,24	0,01	0,01
GF3	0,15	0,64	11,37	6,10	0,01	0,04
JE1	0,38	0,96	6,57	3,27	0,24	0,36
JE2	0,10	0,25	6,73	2,56	0,10	0,35
JE3	0,22	0,13	1,57	0,84	0,00	0,05
RO1	0,08	0,30	9,97	3,04	0,00	0,01
ZA1	0,07	0,20	7,99	3,09	0,28	0,67

Stáří a izotopické poměry

Stáří vzorků, ale i izotopické poměry jsou tedy do poslední chvíle velkým překvapením. V rámci této práce lze prezentovat vzorky a jejich stáří několika hlavními způsoby. U vzorků ME2, GF3, JE1, JE2 a ZA1 bylo klasickým způsobem spočítáno absolutní stáří doplněné o rozptyl 2σ . U vzorků ME3, ME4 a ME5 bylo zjištěno, že se nachází ve stavu radioaktivní rovnováhy v rámci 2σ , tedy na samém horním okraji datovacího intervalu námi použité metody. Výsledky byly zatíženy vyšší nepřesností, a proto bylo přikročeno k tzv. prahovému datování, jako minimální stáří vzorku byla použita dolní hranice 2σ , tedy naměřený izotopický poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ minus 2σ . Podobný problém potkal vzorky PL1 a GF1, ty se ocitly již pod spodní hranicí datovacího intervalu. Metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ je schopna spolehlivě datovat vzorky staré tisíc let a více, vzhledem k tomu, že stáří těchto vzorků bylo v obou případech necelých 300 let, je použití této metody nevhodné. Takto nízká stáří lze sice vyčíslit, mají na ně ale vysoký vliv jakékoli sebenepatrnější kontaminace z předchozích vzorků i kontaminace detritickým ^{230}Th . Proto je můžeme považovat pouze za virtuální čísla, již pod možnostmi datovací metody. U vzorku KO1 nebylo stáří vzorků spočítáno, jelikož recentní poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ byl větší než 1, což je u radionuklidů, které jsou v genetické závislosti principiálně nemožné. Tento případ bude podrobněji rozebrán v kapitole 9. Všechny naměřené a vypočítané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5.

Tab. 5. Izotopické poměry a stáří minerálů. Tučně je vyznačena excesivní hodnota poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ u reziduální fáze po vyloužení uranu, v závorkách jsou uvedena stáří s hodnotami pod možnostmi datovací metody (cca 1000 let).

Ozn.	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	2σ	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	2σ	stáří	2σ
ME2	0,9966	0,0148	0,8686	0,0747	242 845	$\pm 70 745$
ME3	1,0306	0,0531	0,987	0,138	> 203 300	-
ME4	0,9953	0,0627	0,9882	0,1444	> 203 400	-
ME6	0,9768	0,1175	1,0126	0,3538	> 117 700	-
KO1	1,3345	0,3003	4,9313	0,9314	N.A.	-
PL1	1,0277	0,019	0,0027	0,0028	(297,5)	-
GF1	1,1158	0,2699	0,0026	0,006	(280)	-
GF3	0,9903	0,0225	0,0336	0,075	3 725	± 845
JE1	1,0683	0,0115	0,0933	0,015	10 655	$\pm 1 795$
JE2	0,8641	0,0486	0,2027	0,0282	24 865	$\pm 3 885$
ZA1	1,1361	0,1617	0,5757	0,1835	101 020	$\pm 47 530$

9. DISKUZE

Hodnocení nedestruktivní alfa spektrometrie

Pro zjištění radioizotopického složení vzorku byla zvolena metoda nedestruktivní alfa spektrometrie. Ve prospěch této instrumentální metody mluvily především dlouholeté preference, rychlost analýzy, rozsah měření, ale také fakt, že příprava vzorku se obejde bez radiochemické separace. Jediné úskalí spojené s přípravou vzorků je nanášení „nekonečně tenkých“ vzorků, aby se zabránilo přílišnému rozmytí spektra. Navážka ideálního vzorku by se měla pohybovat okolo 200 μg (Jarka, 2011), většina navážek vzorků byla několikanásobně nižší, než je doporučená hodnota (viz. tab. 4.), což na druhou stranu výrazně zvyšuje nepřesnost stanovení jejich hmotnosti, a tedy i určení hmotnostních aktivit těchto vzorků. Pouze několik vzorků mělo vyšší navážku (vzorek GF2 téměř dvojnásobně). Spektra uvedená v příloze I. proto vykazují v naprosté většině diskrétní nebo jen částečně rozmytá maxima, ovšem ani částečné rozmytí nezabraňuje spolehlivě identifikovat přítomné radionuklidy. Lze tedy konstatovat, že ke zjištění obsahu radionuklidů a stanovení typu radioaktivní rovnováhy v námi zkoumaných vzorcích byla zvolena po všech směrech vhodná metoda.

Hodnocení destruktivní alfa spektrometrie

Tato metoda, která v sobě skrývá řadu dílčích kroků, byla zvolena především proto, že je na geologické sekci PřF UK rozvíjena již řadu let a ÚGMNZ vlastní nezbytné zařízení pro přípravu destruktivních preparátů. Metoda je po stránce časové i instrumentální mnohem náročnější než nedestruktivní alfa spektrometrie a v průběhu laboratorních prací byla řešena řada menších či větších komplikací. Nejprve bylo přikročeno k ověření celé metody na referenčním materiálu PU1 a poté byla vyloučena možnost kontaminace kolon pomocí sady „slepých“ vzorků. Vše je detailně popsáno v kapitolách 7.2.1. a 7.4.1. Po uspokojivých výsledcích těchto přípravných prací bylo přikročeno k rozkladu jednotlivých vzorků. První komplikací byl snižující se průtok některých kolon, pravděpodobně v důsledku zanášení sorbentu špatně loužitelným či neloužitelným balastním materiálem z jednotlivých separačních kroků, případně teplotou roztoku nalitého do kolony. Zlepšení nepřinesly ani promyvné kúry, a tak byly dvě z pěti kolon vyměněny a nahrazeny novými. Další komplikací byly vyšší hodnoty 2σ u některých vzorků, v takovém případě bylo přikročeno k doměření spektra, které v některých případech trvalo i osm dní. Výsledkem však bylo stáří s odpovídajícím rozptylem. Významnější komplikací související s chemickou separací, jež byla též objevena při výpočtu stáří, byla velice nestandardní aktivita některých spekter, která byla s největší pravděpodobností způsobena malým výtěžkem při separaci uranové, respektive thoriové frakce. Část frakce tedy zřejmě zůstala v sorbentu a byla vymyta až při promývacích krocích, jasnou odpověď na tuto otázku by zcela jistě přinesla analýza aktivity U a Th v promývacích frakcích, k těm však nikdy nebylo přikročeno, a to mimo jiné z toho důvodu, že vzorky, jejichž spektra vykazovala tyto nízké aktivity, byly separovány v samotném závěru laboratorních prací. Příčinou mohl být nedokonalý rozklad vlivem chemismu minerálu, případně se mohlo jednat o tzv. efekt ojedinělé kolony, kdy díky permanentnímu defektu kolony dochází k opakovaně k nedokonalým separacím uranové a thoriové frakce. Obě možnosti však byly eliminační metodou vyloučeny. Žádné další příčiny nebyly objeveny, ale vzhledem k tomu, že nikdy nelze vyloučit selhání lidského faktoru, bylo přikročeno k novým rozkladům. Toto rozhodnutí se ukázalo jako klíčové a nově naměřená spektra vykazovala odpovídající aktivity obou frakcí a umožnila bezproblémový výpočet stáří.

Radionuklidy a izotopické poměry v minerálech

Nejprve věnujeme pozornost izotopickému poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Oba radionuklidy jsou v genetické závislosti a poměr jejich aktivit se tedy musí po uplynutí určité doby vyrovnat. Nicméně v přírodě dochází k výrazné frakcionaci mezi těmito izotopy ^{234}U vlivem zpětného odrazu jádra při přeměně alfa (alfa recoil) ztrácí elektrony ve valenční slupce elektronového obalu a stabilizuje se v podobě snadněji loužitelného šestimocného kationtu uranu (Chabaux a kol., 2003), navíc je tímto procesem částečně narušena i mřížka hostitelské fáze, která přispívá k následnému loužení. Platí tedy, že primární pevné fáze by v důsledku zvětrání měly mít poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v každém případě nižší než 1, zatímco poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v roztoku může nabývat libovolných hodnot a měl by korespondovat s poměry $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v novotvořených sekundárních fázích, které z těchto roztoků vznikají. V rámci této diplomové práce lze vyčlenit tři skupiny s podobným izotopickým poměrem. První skupinou jsou vzorky s poměrem výrazně vyšším než jedna, patří sem všechny vzorky KO1, GF1 a ZA1, jejichž poměry se pohybují okolo hodnoty 1,11 – 1,33. Druhá skupina jsou vzorky s poměrem přibližně 1, sem patří všechny vzorky z lokality Medvědin a vzorky PL1, GF3 a JE1. Poslední skupinu tvoří vzorek JE2, jehož poměr je výrazně menší než 1.

Dalším izotopickým poměrem, který je navíc stěžejní pro výpočet stáří minerálu, je poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Vzhledem k tomu, že tyto radionuklidy jsou členy uran-rádiové rozpadové řady a jsou v přímé genetické závislosti, jejich poměr by z principu nikdy neměl být větší než 1, přesto u vzorků ME6 a KO1 byly naměřeny poměry vyšší. Vzorek KO1 bude pravděpodobně minerální reziduum, které částečně podlehl alterační a zvětrávacím procesům a ztratilo část uranu obsaženého v jeho krystalické mřížce. U vzorku ME6 je však poměr vyšší než 1 pouze v rámci nepřesnosti stanovení. V každém případě platí, že vzorek KO1 se od doby vzniku nechoval vůči svému okolí jako uzavřený systém. Vzorek KO1 vykazoval velmi vysoký poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (~4,9), a proto nemohl být datován, u vzorku ME6 byl tento poměr blízký jedné, a proto bylo přikročeno k prahovému datování. U vzorků PL2, PL3 a JE3 byl pomocí nedestruktivní alfa spektrometrie identifikován pik izotopu ^{235}U . Byla snaha stanovit poměr $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, který například Placzek a kol. (2010) využili jako ukazatel zvětrávacích procesů pro různá prostředí, řada dalších autorů například Bopp a kol. (2009) či Chernyshev a kol. (2014) využili stejný izotopový poměr jako marker jednotlivých genetických typů uranových ložisek a redukčních procesů na těchto ložiscích. Bohužel ani jeden ze vzorků nebyl doporučen pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ a nedestruktivní spektrum není pro výpočet tohoto poměru příliš vhodné, i přirozené rozmytí spektra v kombinaci s vysokým přírodní poměrem obou primordiálních radionuklidů stanovení tohoto poměru znemožňuje. Navíc přesnost alfa spektrometrie je nižší než při použití hmotnostní spektrometrie, jež je na určení poměru $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ daleko vhodnější.

Nedestruktivní spektra vzorku GF1 a JE3, částečně i ME1, 2, 3, 4, KO1, JE2 i ZA1 obsahovala excesivní energetická maxima ^{210}Po . Tedy případ, kdy aktivita tohoto izotopu není podporována izotopy mateřskými, v uranové rozpadové řadě předcházejícími. Tento radionuklid (^{210}Po) je spolu s krátkodobými izotopy polonia ^{218}Po ($T_{1/2} = 3,1$ min.), ^{214}Po ($T_{1/2} = 164$ μs .) dlouhodobým dceřiným produktem (depozitem) rozpadu ^{222}Rn . Poločas rozpadu ^{210}Po je 138 dní, je ovšem v trvalé radioaktivní rovnováze s mateřským ^{210}Pb s poločasem 22 let. Spektra obou dvou vzorků ovšem neobsahovala, nebo měla velmi málo či nedostatečně intenzivní energetická maxima všech krátkodobých radionuklidů i mateřského radonu (^{222}Rn), pouze ^{210}Po .

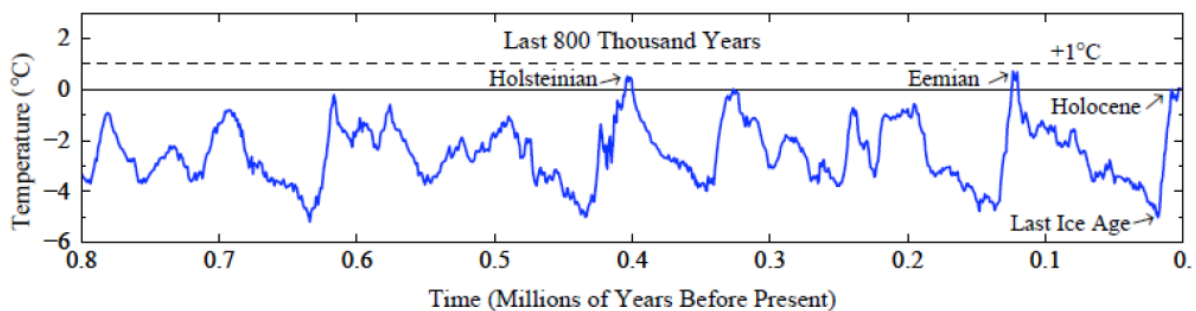
Vzhledem k charakteru minerálů, v obou případech (vzorky GF1 a JE3) to jsou náteky či krusty s matným leskem a zemitým vzhledem, by příčinou neobvyklé radionuklidové asociace mohla být uzavřená mikroporozita a příprava vzorku pro nedestruktivní měření. Pokud tyto minerály měly ve své

strukturu nezanedbatelný objem malých uzavřených pórů, je velká pravděpodobnost, že některé póry obsahovaly ^{222}Rn , který se dále rozpadal, dceřiné produkty se však díky krátkému poločasu rozpadu dále rozpadaly až na ^{210}Pb , které jako jediné má potenciál setrvat v detekovatelném množství ve vzorku až první stovky let. Ve chvíli, kdy byl vzorek rozemlet v achátové misce, byl radon uvolněn a v připraveném vzorku již další dceřiné produkty ^{222}Rn nevznikly a stávající se rozpadly dříve, než byl vzorek připraven k měření. Obecně platí, že každý radionuklid je po uplynutí deseti poločasů rozpadu neměřitelný, nejdelší poločas rozpadu má v tomto případě ^{214}Bi , který by dokázal setrvat ve vzorku v dostatečné koncentraci přibližně tři hodiny. Příprava jednoho nedestruktivního vzorku by teoreticky trvala zhruba 45 minut, praxe je ovšem taková, že se vzorky připravují v sadách a celý proces trvá několik hodin.

Nejpravděpodobnějším vysvětlením přítomnosti excesivního obsahu ^{210}Po je „skrytá“ mikroporozita, jež se projevila efektivním únikem ^{222}Rn až po rozetření minerálu. ^{210}Po je potom jediným radionuklidem dosvědčující předchozí přítomnost radonu ve vzorku. Další možností, která by mohla nastat u vzorku GF1, vzhledem k jeho nízkému stáří, je přetrvávající aktivita ^{210}Pb , které bylo inkorporováno do mřížky minerálu v době jeho vzniku a s ní spojená aktivita dceřiného ^{210}Po . Tuto možnost pozorovali a pro datování využili již Plášil a kol. (2010) v případě wiedenmanitu z Jánské žíly na lokalitě Březové hory.

Interpretace stáří minerálů z lokalit Medvědin a Jáchymov

Již v úvodu této práce bylo předesláno, že vznik sekundárních fází, jež byly analyzovány v této práci může úzce souviset s glaciálními cykly v období pleistocénu a holocénu. Právě začátek pleistocénu (1,8 mil let) je charakteristický výrazným ochlazením a rytmickým střídáním studených období (glaciálů) a teplejších období (interglaciálů) (Petránek a kol., 2016). Tyto cykly s sebou přináší výrazné změny průměrných teplot, ve kterých však lze vysledovat trend pozvolného poklesu průměrné teploty v období glaciálu a strmý nárůst teploty v úvodu interglaciálu. Tento trend je dobře patrný na obrázku č.33.



Obr. 33. Vývoj průměrné roční teploty během Pleistocénu a Holocénu (Hansen a Sato, 2012)

Glaciály jsou charakteristické svým významným zaledněním, které se vyvinulo jak v Severní Americe, tak severní a střední Evropě. Toto zalednění tvoří dva základní typy ledovců, kontinentální (pevninské) a horské. Obě skupiny mají vlastní stratigrafické členění, které spolu částečně koresponduje a je znázorněno na obrázku 34. Sedimenty, které jsou výsledkem glaciálních procesů, jsou velmi charakteristické jak z petrografického hlediska, tak z hlediska geomorfologického. Ovšem vzhledem k velkému eroznímu potenciálu ledovcových proudů často dochází k výraznému přepracování starších sedimentů a zachovávají se tak převážně sedimenty nejmladšího glaciálu. Würmské sedimenty jsou na území České republiky dobře doloženy především z Krkonoš a Šumavy (Ložek, 1973).

roky BP	kvartér		horské zalednění Alp		pevninské zalednění (Skandinávský ledovec)	
	oddělení	pododdělení	glaciály	interglaciály	glaciály	interglaciály
10 300	holocén					
130 000	pleistocén	svrchní	würm		weichsel	
			riss / würm			eem
střední		riss		saal		
		mindel / riss				holstein
		mindel		elster (halštrovský)		
		günz / mindel		cromer (několik glaciálů a interglaciálů)		
788 000	spodní	günz		bavel (několik glaciálů a interglaciálů)		
		donau / günz		menap		
1 650 000						
		donau			waal	
					eburon	

BP = before present

Obr. 34. Glaciály a interglaciály v období Plietocénu (geologie.vsb.cz)

Zde se vyskytovaly již zmíněné horské ledovce, které se dělí na dva hlavní subtypy, které ve své práci blíže popisují Hodson a Ferguson (1999). Prvním typem jsou cold-based glaciers neboli ledovce se studenou bází, které se vyznačují vysokým erozním potenciálem a schopností modelovat celá údolí. Tyto ledovce se pohybují jako jeden blok a dochází jen k minimálnímu odtávání.

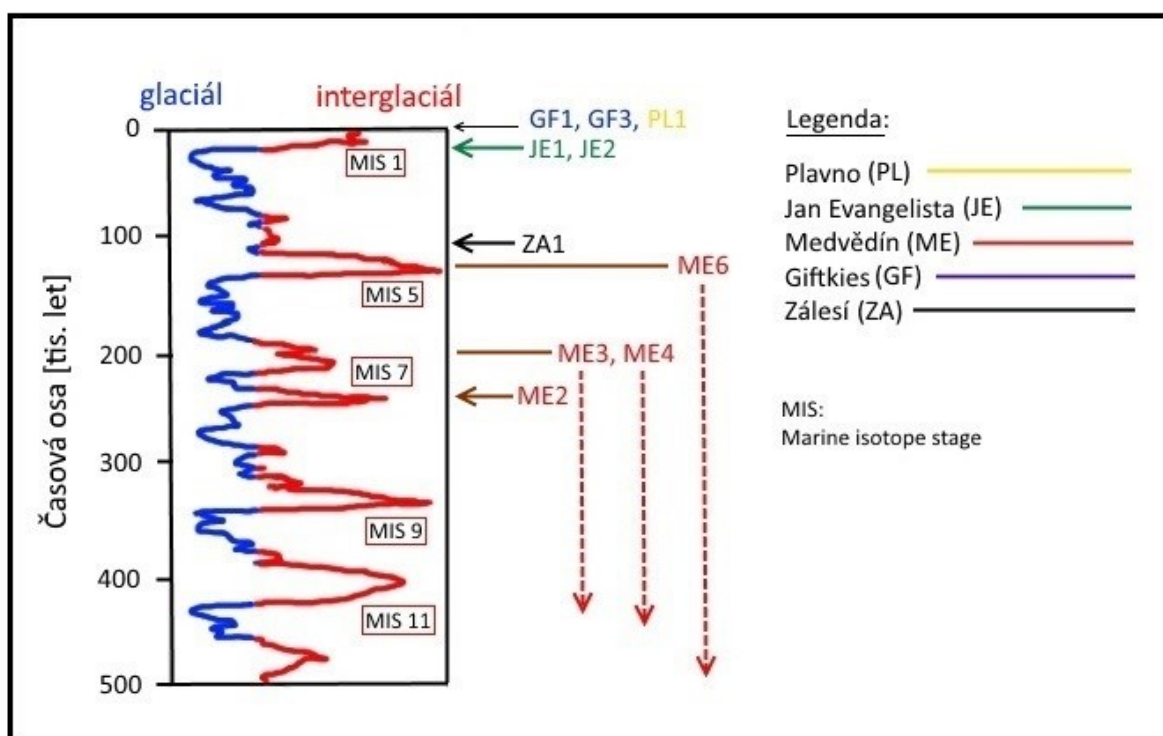
Druhým typem jsou warm-based glaciers, tedy ledovce s teplou bází. Pro tento typ ledovců je charakteristické velké množství odtávající vody, která se mísí s bazální morénou a vytváří plastické podloží, po kterém se ledovec pohybuje. Tento typ ledovců je výrazným sedimentotvorným činitelem. Právě ledovce s teplou bází tvořily horské zalednění na české straně Krkonoš (Žák, ústní sdělení). Ložisko Medvědin, které se nalézá v Krkonoších, bylo vybráno mimo jiné proto, že se nachází velmi mělce pod povrchem a systém žil, které jsou tvořeny především křemenem, jilem a mylonitem, vychází až na povrch. Z geologického hlediska má toto ložisko veškeré předpoklady k tomu, aby sekundární uranové minerály analyzované v této práci byly produktem glaciálního zvětrávání. V ideálním případě by jejich stáří mělo odpovídat začátku některého z interglaciálů, kdy je odtávání ledovců a erozní činnost nejvýznamnější. Bohužel většina vzorků z této lokality (ME3, ME4, ME6),

se nacházela blízko radioaktivní rovnováhy, a proto bylo v jejich případě prezentováno pouze minimální stáří (prahové datování, viz. kap. 8.). Na základě těchto stáří můžeme konstatovat, že vzorky ME3 a ME4 mohly vzniknout během některého z interstadiálů v průběhu risského glaciálu. V případě těchto dvou vzorků však lze nastínit i další možnost: oba vzorky se vyskytovaly v blízkosti radioaktivní rovnováhy a předpokládalo se jejich vyšší stáří, vzorek ME5 již byl v radioaktivní rovnováze a nebyl proto doporučen pro datování. Všechny tři vzorky spolu ovšem úzce souvisí, jedná se o různé generace torbernitů (viz. kap. 6.), které byly odebrány z žíly M10. Pokud budeme předpokládat jejich těsnou genetickou sukcesi a vezmeme v úvahu absolutní stáří, které ovšem nebylo prezentováno vzhledem velkému rozptylu, mohou být tyto vzorky produktem zvětrávání během interglaciálu mindel/riss. Vzorek ME6 by na základě svého minimálního stáří mohl vzniknout během interglaciálu riss/würm, který je charakteristický výrazným oteplením. Jediný vzorek z této lokality, u kterého bylo určeno absolutní stáří, je vzorek ME2, který pravděpodobně souvisí s některým z interstadiálů v průběhu risského glaciálu. V Krušných horách přímé doklady o horském zalednění chybí, přesto nalezneme řadu indicií, které tuto teorii podporují. Někteří z autorů označují údolí Plavenského potoka za karový útvar (Czudek, 2005), Jankovská (1997) ve své práci zmiňuje existenci pingů a palsů, které jsou přímým dokladem existence permafrostu. V každém případě lze ale bezpečně prohlásit, že Krušné hory se v době pleistocénu a holocénu nacházely minimálně v periglaciální oblasti, která se vyznačovala výraznou sněhovou a firnovou pokrývkou (Žák, ústní sdělení). Interpretace výsledků z Jáchymovského rudního revíru je podstatně jednodušší, jelikož u všech vzorků je určeno absolutní stáří. Vzorky JE1 a JE2 lze na základě jejich stáří s jistotou označit za produkty zvětrávání v době posledního interglaciálu, který trvá do současnosti. Tyto vzorky byly odebrány z žíly Jan Evangelista, která vychází na povrch poblíž šachty Svornost, výchoz této žíly stejně jako svah, ve kterém leží, je orientován na JV, jedná se tedy o poměrně exponovanou plochu, co se týče doby osvitů. Muselo zde tedy již od začátku interglaciálu docházet k významnému tání, které mělo za následek masivní zvětrávání. Žilná výplň je navíc z větší části tvořena karbonáty (především dolomitem) a křemenem (Bohdálek, 2010). Do období posledního interglaciálu spadají i vzorky PL1, GF1 a GF3, avšak jejich interpretace už tak jednoznačná není vzorky PL1 a GF1 vykazují velmi nízké stáří a je tedy možné, že vznikly v důsledku důlní činnosti, kdy přirozené horninové prostředí bylo porušeno a došlo k nenávratným změnám, které ovlivňují hydrologický režim či oxidačně redukční podmínky. Navíc pro oba vzorky platí, že jsou příliš mladé pro výpočet stáří metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, prezentovaná stáří musíme brát pouze jako orientační. Vzorek GF3 ovšem lze přiřadit k vzorkům JE1 a JE2, vypočtené stáří spadá do období posledního glaciálu a jeho rozptyl je malý.

Posledním vzorkem z Jáchymovského rudního revíru je vzorek ZA1, ten se svým stářím zařazuje na spodní hranici interglaciálu riss/würm, případně na začátek würmského glaciálu. Vzhledem k vyššímu rozptylu však nelze ani jednu z domněnek potvrdit či vyvrátit. Podobným tématem se na německé straně Českého masívu zabývali například Wendt a Carl (1985), kteří na lokalitě Höhenstein v severovýchodním Bavorsku datovali sérii 10-ti vzorků torbernitů, nejprve pomocí metody U/Pb, která určila průměrné stáří 137 ± 12 tisíc let a posléze metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, ta stanovila průměrné stáří 130 ± 5 tisíc let. Jiné datování provedli v jihovýchodní části Bavorska Hofmann a Eikenberg (1991) na ložisku Krunkelbach, mineralizace na tomto hydrotermálním ložisku, které je vázáno na stejnojmenný zlom, je tvořena uraninitem v asociaci s křemenem, chalcedonem, fluoritem a barytem. V přípovrchové zóně ložiska byly analyzovány vzorky uranofánu, uranociritu a As bohatého uranospáthitu, jejichž stáří se pohybovalo rozmezí $250 \pm 45 - 349 \pm 80$ tisíc let. Tím se autorům podařilo vyvrátit post-glaciální stáří (pozn: autoři mají zřejmě namysli, že analyzované vzorky nevznikly v období holocénu). Rozsáhlý výzkum v německé části Českého masívu prováděl také Dill a kol (2010), který použil sekundární uranové minerály jako jedny z ukazatelů změn paleohydrogeologického režimu v období neogénu a kvartéru. V rámci jeho práce bylo datováno několik vzorků torbernitů se stářím cca 100 tisíc let (Höhenstein) a 200 tisíc let (Wölsendorf

a Schwarzach area) a vzorek saléeitu cca 400 tisíc let (Grosschloppen). Sekundární uranové minerály využil jako nástroj pro datování klimatických změn v průběhu kvartéru i Birch a kol. (2011), který analyzoval z lokality Lake Boga v Austrálii celkem 104 sekundárních uranových minerálů, U 77 z nich bylo určeno stáří, které se pohybovalo v rozmezí 100 až 500 tisíc let, většina je však soustředěna okolo 400 tisíc let a korespondují tedy s globální interglaciální periodou (Marine isotope stage 11). Výše zmíněné práce jasně demonstrují, že studium stáří sekundárních uranových minerálů je vhodným nástrojem pro datování klimatických změn v období kvartéru. Stáří vzorků z lokalit, které jsou nedaleko Jáchymovského rudního revíru (Höhenstein, Wölsendorf) navíc částečně korespondují, což jenom nasvědčuje tomu, že metody výzkumu zvolené v této práci jsou pro dané téma vhodné.

Pro lepší představu jsou stáří vzorků uvedena, v obrázku 35., ze kterého je dobře patrné, že spadají do období teplotních maxim, která panovala v období středního a svrchního pleistocénu a holocénu.



Obr. 35. Časové zařazení minerálů v období středního a svrchního pleistocénu a holocénu. (převzato a upraveno z McManus 2004)

Interpretace výsledků z lokality Kokonín

Z této lokality není doloženo žádné horské zalednění či jeho nepřímé důkazy. Přesto však byl vzorek z této lokality analyzován, jelikož mineralogický výskyt zdokumentovaný na této lokalitě Goliášem a kol. (2016) je do jisté míry analogem supergenní zóny rudního ložiska, navíc je vázán na kokonínský zlom, který je významnou hydraulicky vodivou strukturou. Předpokládalo se zde tedy výrazné zvětrávání a výskyt sekundárních uranových minerálů. Bohužel bylo zjištěno, že vzorek KO1 se s největší pravděpodobností opakovaně účastnil zvětrávacích procesů, které narušily jeho izotopické složení, a to se projevilo především v poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, jehož hodnota $\sim 4,9$ znemožnila určení stáří tohoto minerálu.

Doporučení dalšího datování

Pokud budou výsledky této práce předmětem dalšího zkoumání, bylo by z důvodu spolehlivého pokrytí většího časového intervalu rozumné rozšířit spektrum datovacích metod. Pro velmi mladé vzorky je možné využít metodu ^{210}Pb , kterou blíže popisuje Adamová (1995). I přesto, že se tato metoda používá zejména pro stanovení stáří půd či rašelin, lze ji stejně dobře aplikovat i pro minerály. Dosah této metody je cca 150 let. Další metodou vhodnou především pro karbonáty je datování pomocí ^{14}C , ta jistým způsobem vykryvá časovou mezeru mezi již zmíněnými datovacími metodami. Někteří autoři, například Roberts (2014), tvrdí, že není vhodná pro vzorky mladší 150-ti let a to především z důvodu kontaminace atmosféry izotopicky „starším“ uhlíkem. Dovolují si ovšem tvrdit, že v prostředí důlních děl by tento fenomén neměl hrát roli. Metoda je schopná datovat vzorky staré až 45 tisíc let. Určitá negativa však tato metoda přeci jen má, příprava vzorků v laboratoři je poměrně náročný a zdlouhavý proces a je zapotřebí větší množství analytu (většinou 1-10 g). V případě této práce by tak mohly být datovány i vzorky, které pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ doporučeny nebyly z obav z jejich nízkého stáří. Poslední doporučení se týká vzorků, které byly ve stavu radioaktivní rovnováhy, ty by bylo možné datovat metodou U-Pb či termoluminiscenční metodou, v obou případech je však zapotřebí odpovídající analytické zázemí.

10. ZÁVĚR

Jedná se již o druhou práci, která se zabývá datování sekundárních uranových minerálů na území České republiky, toto studium, jak vyplývá z předchozí kapitoly bylo šířeji uplatněno řadou autorů na německé straně Českého masívu a je důležitým nástrojem pro výzkum kvartéru, například při studiu paleohydrogeologických změn, či zvětrávacích a supergenických procesů. Mnoho autorů se zabývá problematikou zalednění na území České republiky, klasickým petrologickým studiem sedimentů, či geomorfologických ukazatelů, případně dalších metod jako je například datování pomocí ^{10}Be . Nyní lze s jistotou říci, že další vhodnou metodou je i radiometrické datování pomocí $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Tuto metodu lze kromě sekundárních uranových minerálů, dobře uplatnit i při datování krasových útvarů. Metoda má samozřejmě svá omezení, co se týče časového rozsahu, lze ji však bezpečně použít pro období středního a svrchního pleistocénu a holocénu. Data získaná v rámci této diplomové práce měla mimo jiné potvrdit či vyvrátit, zdali analyzované minerály jsou produkty glaciálního zvětrávání. Tuto spojitost lze s velkou pravděpodobností vyslovit u vzorků GF3, JE1 a JE3, všechny by měly být produkty posledního interglaciálu. Podobně lze přistupovat i ke vzorku ZA1, ten by vzhledem k svému stáří mohl být produktem zvětrávání v období interglaciálu riss/würm. Méně jisté je zařazení vzorků PL1 a GF1, vzhledem k jejich stáří by se mohlo jednat o produkty antropogenní činnosti, toto stáří však leží mimo datovací možnosti páru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ a je zatíženo velkou nepřesností. V tomto případě se jedná o nově nastolenou hypotézu, jejíž objasnění si vyžádá rozsáhlejší studium. Další problematice zařazení nastalo u vzorků ME3, ME4 a ME6, ty se sice nacházely uvnitř datovacího intervalu, avšak velmi blízko jeho horního hranice. Kvůli vyššímu stáří a vysokému rozptylu bylo přikročeno k tzv. prahovému datování, to udává minimální stáří minerálů, do této skupiny by zařazen i vzorek ME2, který sice byl datován absolutně, ovšem vykazoval vyšší stáří s mírně zvýšeným rozptylem, interpretace je obtížná, jisté však je, že všechny spadají do období středního pleistocénu a nabízí se možnost, že se jedná o produkty zvětrávání některého z interstadiálů uvnitř risského glaciálu.

Výsledky získané tímto výzkumem potvrdily, že datovací metoda $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ je velmi účinným nástrojem ke studiu geneze supergenické uranové mineralizace a umožní jistě i v budoucnu rozkrývat další kvartérní děje související se zvětrávacími procesy na ložiskách uranu, jimiž je Česká republika tak mimořádně bohatá.

11. POUŽITÁ LITERATURA

Adamová M., 1994. Principy a metodika datování sedimentů akumulovaných od počátku průmyslové revoluce pomocí ^{210}Pb . *Geos. Res. Rep.*, Vol. 28: 9-10.

Arapov J. A., 1984. Československá ložiska uranu. SNTL, Praha, 365 str.

Birch W. D., Mills S. J., Maas R., Hellstrom J. C., 2011. A chronology for Late Quaternary weathering in the Murray Basin, southeastern Australia: evidence from $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating of secondary uranium phosphates in the Lake Boga and Wycheproof granites, Victoria. *Austr. Jour. Of Earth Sci.*, Vol. 58: 835 - 845.

Bohdálek P., 2010. Důl Svornost a jeho význam pro světové kulturní dědictví. *2nd Conference on Cultural Heritage of Krušné hory Mts Jáchymov (Česká republika)*, 6.-7.10. 2010.

Bopp, C. J., Lundstrom, C. C., Johnson, T. M., Glessner, J. J., 2009. Variations in $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in uranium ore deposits: Isotopic signatures of the U reduction process? *Geology*, Vol: 37/7: 611-614.

Crespo M. T., 2012. A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources. *App. Rad. and Isot.*, Vol. 70: 210-215.

Constantin S., Bogar A., Sauritoen., Lundbery J., 2006. Holocen and Pleistocen climate in the submediterranean continental environment: speleothem research from Poleva cave (Southern Carpathians, Romania). *PALEO.*, Vol. 243: 322-338.

Czudek T., 2005. *Vývoj reliéfu krajiny České republiky v kvartéru*. Moravské zemské muzeum, Brno, 238 str.

Čermáková Z., Bezdička P., Němec I., Hradilová J., Šrein V., Blažek J., Hradil D., 2015. Naturally irradiated fluorite as a historic violet pigment: Raman spectroscopic and X-ray diffraction study. *Jour. Of Raman Spect.*, Vol. 46/2: 236-243.

Černík T., Goliáš V., 2014. Radioaktivita granitoidů Krkonošsko-jizerského plutonu: Statistické zhodnocení archivních údajů. *Geos. Res. Rep.*, Vol. 47: 103-106.

Dadák V., Novak F., 1965. Tin containing andradite from Plavno Mine in the Krušné Hory Mts, Czechoslovakia. *Mineral. Mag.* Vol. 35: 379-385.

Dickin A. P., 1995. *Radiogenic isotope geology*. Cambridge University Press, Cambridge, 490 str.

Dill H. G., Gerdes A., Weber B., 2010. Age and mineralogy of supergene uranium minerals—tools to unravel geomorphological and palaeohydrological processes in granitic terrains (Bohemian Massif, SE Germany). *Geomorphology*, Vol. 117/1: 44-65.

Fanta M., 2013. *Izotopický poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ve vodách v blízkosti ložiskových akumulací uranu*. MS bakalářská práce, ÚGMNZ PřF UK. 24 str., 1 příloha.

Fanta M., 2016. *Datování vývirů radioaktivních minerálních vod v krkonošsko-jizerském krystaliniku metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$* . MS diplomová práce, ÚGMNZ PřF UK. 41 str.

Feigl M., 2003. *Aplikace nové metody pro alfaspektrometrické stanovení obsahu a izotopického složení uranu v hutních struskách, uranem barvených sklech a produktem jejich alterace*. MS diplomová práce, ÚGMNZ PřF UK, Praha, 44 str., 7 příl.

García-Toraño E., 2006. Current status of alpha-particle spektrometry. *Applied Rad. and Isot.*, Vol. 64: 1273-1280.

Goliáš V., Gereltsetseg T., Kohn P., Šálek O., Plášil J., Škoda R., Soumar J., 2016. Construction of new houses on uranium vein outcrop: case study from Czech Republic. *Nukleonika*, Vol. 61/3: 343-349.

Hallstadius L., 1984. The method for the electrodeposition of actinides. *Nucl. Instr. And Met. In Phy. Res.*, Vol. 233: 266-267.

Hansen J.E., Sato M., 2012. Paleoclimate Implications for Human-Made Climate Change. In: Berger A., Mesinger F., Sijacki D. *Climate Change*. Springer, Vienna.

Hloušek J., Plášil J., Sejkora J., Škácha P., 2014. News and new minerals from Jáchymov, Czech Republic (2003-2014). *Bull. of min.-petro. Dep. of Nat. Museum of Prague.*, Vol. 22/2: 155-181.

Hodson A. J., Ferguson R. I., 1999. Fluvial suspended sediment transport from cold and warm-based glaciers in Svalbard. *Earth Sur. Proces. And Land.*, Vol. 24/11: 957-974.

Hofmann B., Eikenberg J., 1991. The Krunkelbach uranium deposit, Schwarzwald, Germany; correlation of radiometric ages (U-Pb, U-Xe-Kr, K-Ar, ^{230}Th - ^{234}U). *Economic Geology*, Vol. 86/5: 1031 – 1049.

Holmgren K., Lauritzen S. E., Possnert G., 1994. $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and C^{14} dating of Late Pleistocen stalagmite in Lobatse II cave, Botswana. *Quaternary Geochr.*, Vol. 13: 111-119.

- Horák V., 2000. Jáchymovské hornictví a jáchymovské doly. *Minerál.*, Vol. 8/3: 163-186.
- Chabaux F., Riotte J. and Dequincey O., 2003. U-Th-Ra Fractionation During Weathering and River Transport.. In: Uranium-Series Geochemistry. Ed: Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C., Turner S.P. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52. The Mineralogical Society of America, Washington DC. str. 533-576.
- Chernyshev, I. V., Golubev, V. N., Chugaev, A. V., Baranova, A. N., 2014. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratio variations in minerals from hydrothermal uranium deposits. *Geochemistry International*, Vol: 52/12: 1013-1029.
- Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z., 2011. Geologická minulost České Republiky. Academia, Praha, 436 str.
- Chvátal M., 2005. *Úvod do systematické mineralogie*. Poštovní vydavatelství Praha – Malešice, 171 str.
- Jankovská V., 1997. Počáteční vývoj rašelinišť České a Slovenské republiky a kryogenní jevy – fakta a úvahy. *Flora a vegetacia rašelinišťa*, Nitra (Slovenská republika), 8.-10.9. 1997, 5 1-54.
- Jarka P., 2011. *Datování minerálů uran-polymetalické mineralizace Jánské žíly, Příbram-Březové Hory, ČR, metodou alfaspektrometrického stanovení radioaktivních nerovnováh izotopových párů uranové rozpadové řady (odborná část). Radioaktivita v přírodě a její využití v geologických vědách (didaktická část)*. MS rigorózní práce, ÚGMNZ PřF UK, Praha, 52 str., 8 příloh.
- Jelínek E., Goliáš V., Pittauerová D., Fejgl M., Ettler V., Procházka R., 2003. *Antropogenní analogy, studium metalurgických strusek a skel barvených uranem jako analogů pro sklovité nosiče odpadů*. Technická zpráva, SÚRAO, Praha, 18 str.
- Kadlec J., Pruner P., Venhodová D., Hercmanovská H., Nowicki T., 2000. Stáří a geneze sedimentů Ochozké jeskyně. *Geol. výzkum. Mor. A Slez. v roce 1999*, 19-24.
- Kaufman A., 1993. An evaluation of several methods for determining $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ages in impure carbonates. *Geoch. Et Cosmo. Acta*, Vol. 57/10: 2303-2317.
- Kaufman A., Broecker W. S., 1965. Comparison of Th-230 and C-14 ages for carbonate materials from lakes Lahontan and Bonneville. *Jour. Geophys. Res.*, Vol. 70/16: 4039-4054.
- Khlapin, V. G., 1926. Doklady Akademii Nauka SSSR . Vol. 178.

Klomínský J., Schovánek P., Jarchovský T., Sulovský P., Toužimský M., 2007. Kontakt Tanvaldského a Libereckého granitu u Jablonce nad Nisou. *Geos. Res. Rep.*, Vol. 40: 24-29.

Kolektiv, 2003. *Rudné a uranové hornictví České Republiky*. DIAMO, Stráž pod Ralskem, 647 str.

Ku T. L., Knauss K. G., Mathieu G. G., 1977. Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Res.*, Vol. 24/11: 1005-1017.

Legierski J., 1973. Model ages and isotopic composition of ore leads of the Bohemian Massif. *Jour. of the Czech Geol. Soc.*, Vol. 18/1: 1-23.

Loudová Z., 2015. *Metody identifikace odlehlých pozorování*. MS diplomová práce, KMA FAV ZČU, Plzeň, 85 str., 4 přílohy.

Ložek V., 1973. *Příroda ve čtvrtohorách*. Academia, Praha, 372 str.

Majer V., 1981. *Základy jaderné chemie*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 612 str.

Marheine D., Kachlík V., Patočka F., Maluski H., 1999. Palaeozoic Polyphase Tectonothermal Record in the Krkonoše-Jizera Crystalline Unit (West Sudetes, Czech Republic). *Geolines.*, Vol. 8: 45-46.

McManus J. F., 2004. Paleoclimate: A great grand-daddy of ice cores. *Natur*, Vol. 429: 611-612.

Ondruš P., Veselovský F., Hloušek J., Skála R., Vavřín I., Frýda J., Čejka J., Gabašová A., 1997. Secondary minerals of Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *Jour. of the Czech Geol. Soc.*, Vol. 42/4: 3-69.

Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., 2003a. Geology and hydrothermal vein system of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. *Jour. of the Czech Geol. Soc.*, Vol. 48/3-4: 3-18.

Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavřín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M., 2003b. Primary minerals of the Jáchymov ore district. *Jour. of the Czech Geol. Soc.*, Vol. 48/3-4, 19-147.

Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Drábek M., Dobeš P., Malý K., Hloušek J., Sejkora J., 2003c. Ore-forming processes and mineral paragenesis of the Jáchymov ore district. *Jour. of the Czech Geol. Soc.*, Vol. 48/3-4: 157-192.

Osmond J. K., Dabous A. A., Dawood Y. H., 1999. U series age and origin of secondary uranium deposits Central Eastern Desert, Egypt. *Economic Geology*, Vol. 94: 273-280.

Pauliš P., Babka K., Sejkora J., Škácha P., 2016. *Uranové minerály ČR a jejich nejvýznamnější naleziště*. Kuttna, Kutná Hora, 557 str.

Pauliš P., Sejkora J., Urban M., Nesrsta M., Vrtiška L., Malíková R., Pour O., Laufek F., 2016. Uranová supergenní mineralizace s fosfuranylitem z Abertam, Krušné hory (Česká republika). *Bull of min.-petro. Dep. Of Nat. Museum of Prague.*, Vol. 24/1: 46-55.

Peng X., Min M., Qiao H., Wang J., Fayek M., 2016. Uranium-Series Disequilibria in the Groundwater of the Shihongtan Sandstone-Hosted Uranium Deposit, NW China. *Minerals.*, Vol. 6/1: 3-15.

Petránek J., Březina J., Břízová E., Cháb J., Loun J., Zelenka P., 2016. *Encyklopedie geologie*. Česká geologická služba, Praha, 352 str.

PLACZEK, Ch. J., LINHOFF B., RECIPUTI L. R., HEIKOOP J., 2010. Mass independent $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ fractionation and weathering processes. In: *Recent advances in geochemistry geology*, Denver (Colorado), 3rd November, 2010, Vol. 42/5: 538.

Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škoda R., Goliáš V., 2009. Supergene mineralization of the Medvědin uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. *Jour. Of Geoscience*, Vol. 54: 15-56.

Plášil J., Čejka J., Sejkora J., Škácha P., Goliáš V., Jarka P., Laufek F., Jehlička J., Němec I., Strnad L., 2010. Widenmannite, a rare uranyl lead carbonate: occurrence, formation and characterization. *Mineralogical Magazine*, 74, 97-110.

Plášil J., Škácha P., Horák V., 2014a. Kdo byl kdo (III) – the great personalities i names of new minerals from Jáchymov. *Bull of min.-petro. Dep. Of Nat. Museum of Prague.*, Vol. 22/2: 182-191.

Plášil J., Hloušek J., Kasatkin A. V., Škoda R., Novák M., Čejka J., 2014b. Geschieberite, $\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, a new uranyl sulfate mineral from Jáchymov. *Mineralogical Magazine*, Vol. 79/1: 205-216.

Plášil J., Škácha P., Sejkora J., Kampf A. R., Škoda R., Čejka J., Hloušek J., Kasatkin A. V., Pavlíček R., Babka K., 2017. Plavnoite, a new K–Mn member of the zippeite group from Jáchymov, Czech Republic. *Euro. Jour. Of Min.* Vol. 29/1: 117-128.

Richards D.A., Dorale J.A., 2003. Uranium-series Chronology and Environmental Applications of Speleothems. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Vol. 52: 407-450.

Roberts N., 2014. *The Holocene an environmental history, third edition*. John Wiley and Sons, Chichester, UK, 351 str.

Scholten J. C., Botz R., Mangini A., Paetsch H., Stoffers P., Vokelsang E., 1990. High resolution $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$ stratigraphy of sediments from high-latitude areas (Norwegian Sea, Fram Strait). *Earth and Plan. Sci. Lett.*, Vol. 101: 54-62.

Seifert T., Sandmann D., 2005. Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic vein-type deposits: Implications for host minerals from the Freiberg district, Eastern Erzgebirge, Germany. *Ore Geology Reviews*, Vol. 28: 1-31.

Sejkora J., Čejka J., Bureš B., 2004. Nález vzácného karbonátu uranylu (ruthefordinu) v jáchymovském rudním revíru. *Bull. of min.-petro. Dep. Of Nat. Museum of Prague.*, Vol. 12: 163-166.

Sill C.W., 1977. Determination of thorium and uranium isotopes in ores and mill tailings by alpha spectrometry. *Analytical Chemistry*, Vol. 49/4: 618-621.

Šáro Š., 1983. *Detekcia a spektrometria žiarenia alfa a beta*. Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatury, Bratislava, 300 str.

Štemprok M., Pivec E., Langerová A., 2005. The petrogenesis of a wolframite-bearing greisen in the Vykmánov granite stock, Western Krušné hory pluton (Czech Republic). *Bull. Of Geoscience*, Vol. 80/3: 163-184.

Štemprok M., Seifert T., Holub F. V., Chlupáčová M., Dolejš D., Novák J., Pivec E., Lang M., 2008. Petrology and geochemistry of Variscan dykes from the Jáchymov (Joachimsthal) ore district, Czech Republic. *Jour. Of Geo.*, Vol. 53: 65-104.

Urbanec Z., Čejka J., 1980. Thermal and Infrared Spectrum Analyses of Uranopilite. *Thermal Analysis*, Vol. 2: 359-364.

Veselý T., 1982. Malá uranová ložiska krystalinka Českého masivu, III. část: Oblast severozápadních a severních Čech. *Geol. Hydrometal. Uranu*, Vol. 6/3: 3-46.

Wendt I., Carl C., 1985. U/Pb dating of discordant 0.1 Ma old secondary U minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 73/2: 278-284.

Winchester J.A., Patočka F., Kachlík V., Melzer M., Nawakowski C., Crowley Q. G., Floyd P. A., 2003. Palaeozoic Polyphase Tectonothermal Record in the Krkonoše-Jizera Crystalline Unit (West Sudetes, Czech Republic), *Geologica Carpathica*, Vol. 54/5: 267-280.

Žák K., Hercmanová H., Světlík I., Živor R., Janáčková I., Zelenka P., Bosák P., 2009. Mlčechvostský slepenec – datování a geochemie karbonátového tmelu slepence. *Geos. Res. Rep.*, Vol. 42: 79-81.

Internetové zdroje:

www.mindat.org 15.11.2016

www.jachymov-joachimsthal.cz 11.12.2016

www.antonine-education.co.uk 5.1.2017

www.astronuklfyzika.cz 7.4.2017

www.stratigraphy.org 13.4.2017

www.geologie.vsb.cz 23.4.2017