

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

**Uran-polymetalická mineralizace Jánské žíly,
Příbram-Březové Hory, ČR:
Alfa-spektrometrické stanovení radionuklidů.**

Diplomová práce

Petr Jarka



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

Praha 2007

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že předkládanou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením svého školitele Mgr. Viktora Goliáše Ph.D. a použil jsem k vypracování pouze pramenů, které řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Praze dne 31.8.2007

Petr Jarka v.r.

.....

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce pojednává o distribuci a determinaci přírodních radionuklidů v primární i sekundární mineralizaci Jánské žíly, která se nachází na uran-polymetalickém ložisku Březových Hor patřícího do příbramského polymetalického revíru.

Mineralizace této žíly je velice pestrá hlavně u sekundárních uranových, Pb a U-Pb fází, z nichž některé pochází dokonce přímo ze současnosti nebo jen z doby nedávno minulé.

Předmětem výzkumu bylo stanovení obsahu radioizotopů ve vzorcích minerálů primární i sekundární mineralizace pomocí metod nedestruktivní a destruktivní alfa spektrometrie. Na principu radioaktivních nerovnováh a poměru izotopů $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ bylo prováděno datování vytipovaných minerálů sekundárních fází.

Metoda nedestruktivní alfa spektrometrie byla vybrána pro svou jednoduchost jako vhodná pro kvalitativní analýzu velkého souboru vzorku. Při kvantifikaci výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie byly spočteny aktivity a koncentrace radioizotopů souboru vzorků, poměry izotopů $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ a $^{210}\text{Po}/^{226}\text{Ra}$. Metoda byla verifikována na referenčních materiálech CRM 129-A (oxid uranu) a BL-5 (uranová ruda).

Koncentrace uranu a uranových ekvivalentů dceřiných radionuklidů se ve zkoumaných minerálech pohybují v širokém rozmezí 0,0066 % U (galenit) po 82,8 % U (uraninit). Mnoho sekundárních minerálů není v radioaktivní rovnováze ($\text{U}>\text{Ra}$), opačný případ ($\text{Ra}>\text{U}$) se vyskytl pouze v jediném případě (amorfní Mn-oxidy).

Ze souboru nedestruktivně měřených vzorků byla vybrána skupina deseti sekundárních minerálů uranu pro další zpracování metodou destruktivní alfa spektrometrie a následnému datování stáří metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Při destruktivní alfa spektrometrii byla použita separace uranové a thoriové frakce pomocí chromatografického extrakčního činidla UTEVA[®] za použití vnitřního standardu izotopů $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$. Metoda byla optimalizována a verifikována na rovnovážném standardu HU-1 (Harwell uraninite). Vypočítaná stáří sekundárních minerálů uranu se pohybují v širokém rozmezí 6,2 ($\pm 0,9$) ka pro lodevit až po 199,4 ($\pm 46,1$) ka pro kasolit. Tři vzorky byly v radioaktivní rovnováze (stáří nejméně nad 155 ka).

Zajímavý je výskyt minerálů s neobvyklou izotopickou asociací. Minerál jarosit koncentruje přednostně dceřiné izotopy rozpadové řady ^{235}U (^{227}Ac a ^{223}Ra). Mladý minerál beudantit koncentruje izotopy ^{230}Th a ^{210}Po . Z izotopového páru $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ bylo vyčísleno jeho stáří 69,3 ($\pm 16,1$) roků a aktivita ^{210}Po indikuje stáří 108,1 ($\pm 9,0$) let. Metodou ^{210}Pb bylo rovněž vyčísleno stáří mladého widenmannitu na 115,9 ($\pm 15,6$) let.

SUMMARY

The thesis deals with distribution and determination of natural radionuclides occurred in primary and secondary mineralization of Jánská vein, which represents the part of uranium – polymetallic deposit of Březové Hory, Příbram polymetallic district.

Mineralization of the vein is very variable, especially that of secondary U, Pb and U-Pb phases presence. Moreover, some of the phases have the origin in present or recently passed times.

The aim of the investigation was to determine the contents of radioisotopes in the primary and secondary mineralization with the help of non-destructive and destructive methods of alpha spectrometry. The dating of secondary mineral phases was provided on the basis of radioactive disequilibrium of $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ radionuclides.

Non-destructive alpha spectrometry was selected for its simplicity as a method eligible for qualitative analyses of the enormous number of samples. During the quantification of the results of non-destructive alpha spectrometry, the activities, radioisotopic concentrations and isotopic ratios of $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ and $^{210}\text{Po}/^{226}\text{Ra}$ were calculated. The method applied on the whole set of samples was verified by reference materials CRM 129-A (uranium oxide) and BL-5 (uranium ore).

Uranium and uranium equivalent concentrations of its daughter products in studied minerals range from 0,0066 % U (galenite) to 82,8 % U (uraninite). Most of the secondary minerals is not in radioactive equilibrium ($\text{U} > \text{Ra}$), on the contrary $\text{Ra} > \text{U}$ occurred in one case only (amorphous Mn oxides).

Group of ten secondary U-minerals was selected from the set of samples studied by non-destructive method. These samples were set out for other measurements using destructive alpha spectrometry and consequently for dating by $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ isotopic method.

Separation of uranium and thorium fraction by UTEVA[®] sorbent together with the application of internal standard of $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$ isotopes was used for destructive alpha spectrometry. The method was optimized and verified on the standard HU-1 (Harwell uraninite) in radioactive equilibrium. Wide range of calculated ages of secondary uranium minerals occurs, e.g. 6,2 ($\pm 0,9$) ka for lodovite and 199,4 ($\pm 46,1$) ka for kasolite. Three of the samples were in radioactive equilibrium (minimal age over 155 ka). The occurrence of minerals with abnormal isotopic association is very interesting. The mineral jarosite contain daughter isotopes of desintegration series of ^{235}U (^{227}Ac and ^{223}Ra) as a priority. ^{230}Th and ^{210}Po isotopes were identified in young mineral beudantite. Its age was dated on 69,3 ($\pm 16,1$) years by the isotopic pair $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$, the activity of ^{210}Po indicates the age of 108,1 ($\pm 9,0$) years. Also the age of young widenmannite was calculated on 115,9 ($\pm 15,6$) years using ^{210}Pb method.

OBSAH:

1. ÚVOD.....	1
2. ALFA SPEKTROMETRICKÉ METODY STANOVENÍ PŘIROZENÝCH RADIONUKLIDŮ V GEOLOGICKÝCH MATERIÁLECH	2
2.1. Současný stav alfa-spektrometrie	2
2.1.1. Přeměna alfa	2
2.1.2. Princip alfa-spektrometrie.....	3
2.1.3. Použití alfa spektrometrie v geologických vědách.....	3
3. ZKOUMANÁ LOKALITA A STUDOVANÉ VZORKY	5
3.1. Geologie Jánské žíly	5
3.2. Charakteristika zkoumaných vzorků	5
3.2.1. Odběr vzorků	5
3.2.2. Primární fáze	6
3.2.3. Sekundární fáze	6
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	8
4.1. Aparatura	8
4.2. Použité standardy a referenční materiály	9
4.2.1. Standardy	9
4.2.2. Referenční materiály	11
4.3. Nedestruktivní α-spektrometrie	14
4.3.1. Výběr vzorků	14
4.3.2. Příprava vzorků	14
4.3.3. Podmínky měření	14
4.4. Kvalitativní hodnocení výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie	14
4.5. Kvantitativní hodnocení výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie	16
4.5.1. Koefficient citlivosti	16
4.5.1.1. Stanovení koncentrace uranu na okně ^{238}U	17
4.5.2 Vliv emanace na vyhodnocení vzorku	20
4.5.3 Použité standardy a referenční materiály	22
4.5.3.1. Standard PUI	22
4.5.3.2. Opakovaná měření vybraného vzorku standardu PUI.....	22
4.5.3.3. Standard $\text{UO}_{2,22}$	23
4.6. Destruktivní alfa spektrometrie	24
4.6.1. Výběr vzorků pro destruktivní alfa spektrometrii	24
5. VÝSLEDKY STANOVENÍ AKTIVIT RADIONUKLIDŮ A STÁŘÍ VZORKŮ	27
5.1. Výsledky nedestruktivní alfa spektrometrie kvalitativní	27
5.1.1. Hodnocení spekter získaných metodou nedestruktivní alfa spektrometrie	28
5.2. Výsledky nedestruktivní alfa spektrometrie kvantitativní	30
5.3. Mladé vzorky s obsahem ^{210}Po	34
5.3.1. Výpočet modelového stáří ^{210}Pb	34
5.4. Vyhodnocení vzorků s neobvyklou asociací radionuklidů	35
5.5. Výsledky destruktivní alfa spektrometrie	37
5.5.1. Separace standardu HU1 a výpočet poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	37
5.5.2. Výpočet stáří metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	38

6. DISKUSE	40
7. ZÁVĚR	43
8. LITERATURA	44

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

- Obrázek 1: Schéma tunelového efektu při průniku α částice potenciálovou bariérou.
- Obrázek 2: Časová rozmezí použití různých izotopových párů k datování
- Obrázek 3: Blokové schéma zapojení aparatury.
- Obrázek 4: Model čárového spektra rovnovážného uranu s přírodním izotopickým poměrem.
- Obrázek 5: Alfa spektrum standardu PU1 ve stavu radioaktivní rovnováhy.
- Obrázek 6: Alfa spektrum standardu $UO_{2,22}$ ve stavu radioaktivní nerovnováhy.
- Obrázek 7: Přehled naměřených koncentrací uranu u referenčního materiálu BL5 s deklarovaným obsahem 7,09%.
- Obrázek 8: Přehled naměřených koncentrací uranu u referenčního materiálu CRM 129-A s deklarovaným obsahem 84,77%.
- Obrázek 9: Alfa spektrum vzorku kasolitu ve stavu radioaktivní rovnováhy.
- Obrázek 10: Alfa spektrum zeuneritu ve stavu radioaktivní nerovnováhy.
- Obrázek 11: Vymezení ROI pro ^{214}Po a grafické znázornění velikosti FWHM.
- Obrázek 12: Graf závislosti FWHM ^{214}Po na účinnosti detekce (koeficientu citlivosti).
- Obrázek 13: Graf závislosti stripping koeficientu α pro okno ^{238}U na FWHM píku ^{214}Po naměřené na řadě standardů PU1.
- Obrázek 14: Graf závislosti stripping koeficientu α pro okno ^{210}Po na FWHM píku ^{214}Po naměřené na řadě standardů PU1.
- Obrázek 15: Graf závislosti FWHM ^{238}U na FWHM ^{214}Po .
- Obrázek 16: Přehled naměřených koncentrací uranu opakovaného měření u standardu PU1 s deklarovaným obsahem uranu 71,47%.
- Obrázek 17: Graf závislosti FWHM ^{238}U na účinnosti detekce (koeficient citlivosti).
- Obrázek 18: Separovaný standard HU1 ze zkušební série měřený metodou destruktivní alfa spektrometrie, uranová frakce.
- Obrázek 19: Separovaný standard HU1 ze zkušební série měřený metodou destruktivní alfa spektrometrie, thoriová frakce.
- Obrázek 20: Hmotnostní aktivity izotopů ^{226}Ra a ^{210}Po ve vzájemném poměru u souboru vzorků měřených metodou nedestruktivní alfa spektrometrie..
- Obrázek 21: Hmotnostní aktivity izotopů ^{238}U a ^{226}Ra ve vzájemném poměru u souboru vzorků měřených metodou nedestruktivní alfa spektrometrie.
- Obrázek 22: Spektrum widdenmannitu pořízené metodou nedestruktivní alfa spektrometrie.
- Obrázek 23: Spektrum beudantitu pořízené metodou nedestruktivní alfa spektrometrie.
- Obrázek 24: Spektrum jarositu pořízené metodou nedestruktivní alfa spektrometrie.
- Tabulka 1: Použité standardy pro nedestruktivní alfa spektrometrii.
- Tabulka 2: Použité referenční materiály.
- Tabulka 3: Výsledky měření referenčního materiálu BL5.
- Tabulka 4: Výsledky měření referenčního materiálu CRM 129-A.
- Tabulka 5: Rovnovážný standard PU1.
- Tabulka 6: Opakované měření standardu PU1.
- Tabulka 7: Standard $UO_{2,22}$.
- Tabulka 8: Přehled vzorků pro destruktivní alfa spektrometrii.
- Tabulka 9: Kvalitativní vyhodnocení spekter získaných metodou nedestruktivní alfa spektrometrie.
- Tabulka 10: Kvantifikace výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie.
- Tabulka 11: Vstupní hodnoty a výsledky výpočtu krajního členu uraninitu, jeho hmotnostní aktivity ^{210}Pb a hmotnostní aktivity čistého radiogenního olova.
- Tabulka 12: Naměřené hodnoty a výsledky výpočtu modelového stáří ^{210}Pb u widdenmannitu a beudantitu.

- Tabulka 13: Výsledky nedestruktivní alfa spektrometrie u minerálů se zvláštní asociací izotopů.
Tabulka 14: Kvantifikace výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie minerálu beudantitu.
Tabulka 15: Tabulka standardů pro destruktivní alfa spektrometrii.
Tabulka 16: Tabulka výsledků stanovení stáří metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.
Tabulka 17: Schéma sukcese primární a sekundární mineralizace Jánské žíly.

SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha č.I: Příprava vzorků pro měření metodou nedestruktivní alfa spektrometrie.
Příloha č.II: Vývoj pozadí alfa-detektoru v průběhu měření.
Příloha č.III: Tabulka naměřených hodnot pozadí detektoru.
Příloha č.IV: Příprava vzorků pro měření metodou destruktivní alfa spektrometrie.

PODĚKOVÁNÍ

Autor této DP by rád a s potěšením poděkoval svému školiteli Mgr. Viktoru Goliášovi Ph.D. za trpělivost a pomoc při realizaci této práce. Dále bych chtěl poděkovat Pavlu Škáchovi a Jakubu „Horrráku“ Plášilovi za sběr a separaci vzorků pro měření, Mgr. Tomáši Ondovčínovi za pomoc s matematickým fitováním spekter, Mgr. Radku Procházkovi za výpočetní podporu při řešení problému výpočtu stáří, Marii Fayadové za technickou pomoc při laboratorních galejích a také všem ostatním za morální podporu a utěšování, že to určitě zvládnou.

V neposlední řadě chci vyjádřit veliké díky GAAV, která uvolněním finančních prostředků umožnila realizaci projektu **„Přerozdělení radioaktivních prvků a izotopů olova při společném zvětrávání polymetalické a uranové mineralizace Jánské žíly, Příbram – Březové Hory, ČR; č. projektu: KJB 301110602“** a přispěla tak ke zdaru celé práce.

1. ÚVOD

Tato diplomová práce je součástí výzkumného projektu „Přerozdělení radioaktivních prvků a izotopů olova při společném zvětrávání polymetalické a uranové mineralizace Jánské žíly, Příbram – Březové Hory, ČR“, zpracovávaného ve spolupráci s Pavlem Škáchou a dalšími, jehož záměrem je výzkum distribuce radionuklidů v primární a sekundární mineralizaci Jánské žíly, polymetalického ložiska Březových Hor patřícího do příbramského polymetalického revíru.

Mineralizace tohoto ložiska je velice pestrá hlavně v případě sekundárních fází, u kterých lze předpokládat různě vysoké stáří a z nichž některé mohou být recentního původu jako důsledek rozsáhlých důlních prací v oblasti.

Stanovení přirozených radionuklidů je prováděno pomocí metody nedestruktivní alfa spektrometrie, kdy lze z dosažených výsledků zjistit distribuci radioizotopů v minerálech, radioaktivní rovnováhy, jejich aktivitu a u některých vzorků sekundární mineralizace, zejména v případě nerovnovážných mladších fází, také určení jejich stáří pomocí různých metod, využívajících radioaktivních nerovnováh mezi radionuklidy uranové rozpadové řady způsobených geochemickými ději při alteraci starých a krystalizaci nových minerálních fází.

Cílem této diplomové práce je zjištění radioizotopického složení minerálních fází primární a sekundární mineralizace, procentuálního zastoupení radionuklidů a datování sekundárních minerálních fází. Podobný výzkum ještě nebyl v ČR prováděn. Nyní se naskytá jedinečná možnost provést podrobný radioanalytický výzkum a datování zvětrávacích procesů této uran-polymetalické mineralizace v zóně hypergeneze.

2. ALFA SPEKTROMETRICKÉ METODY STANOVENÍ PŘIROZENÝCH RADIONUKLIDŮ V GEOLOGICKÝCH MATERIÁLECH

2.1. Současný stav alfa spektrometrie

2.1.1. Přeměna alfa

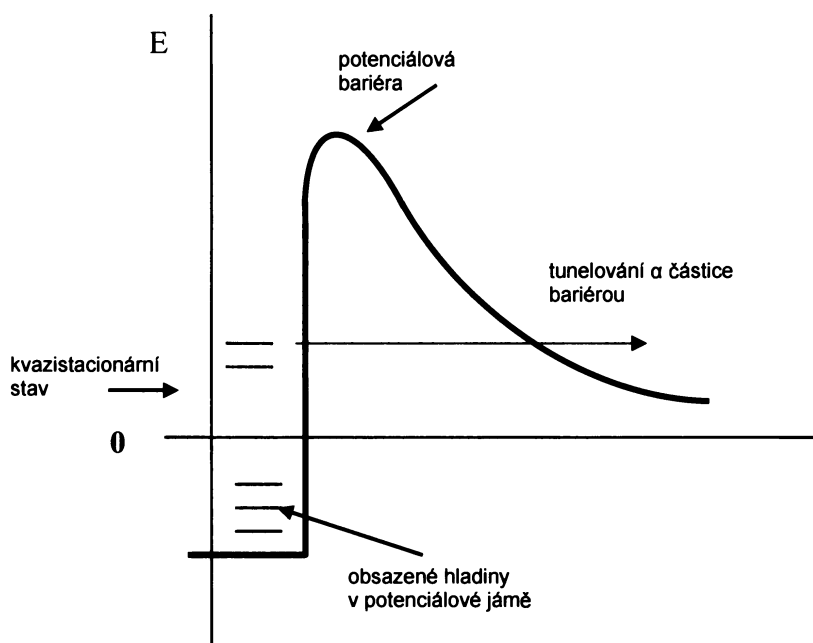
Při této přeměně emituje jádro rozpadajícího se radionuklidu kladně nabitou částici α obsahující dva protony a dva neutrony, která odpovídá jádru Helia.

např.: $^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn} + ^4\text{He} (\alpha)$

Přeměna α se vyskytuje převážně u přirozených i umělých radionuklidů těžších prvků, kdy se v jejich jádrech projevuje silné odpuzování protonů. Základní stav neumožní jádru emitovat volné nukleony, protože se nacházejí na hladinách se zápornou energií (tzv. potenciálová jáma). Pokud v jádře dojde ke spojení dvou protonů a dvou neutronů v částici α , dochází ke vzniku tzv. kvazistacionárního stavu, ve kterém má částice α v důsledku uvolněné vazebné energie větší kladnou energii. I tato energie je však nedostatečná pro překonání potenciálové bariéry, neboť např. u ^{226}Ra by byla potřeba energie větší než 23 MeV, avšak energie emitované α částice při rozpadu ^{226}Ra je výrazně nižší, cca 4,8 MeV. Pokud by α částice musela překonat potenciálovou bariéru, pak by také její energie musela být o hodně vyšší než ve skutečnosti je. Přesto k emisi dochází. Kvantová mechanika existenci alfa přeměny vysvětluje vlnovým charakterem α částice, který umožňuje její průnik potenciálovou bariérou z kvazistacionárního stavu i tehdy, kdy: $E_\alpha < B$

Dochází tak k tzv. tunelovému efektu, kdy se částice „protuneluje“ potenciálovou bariérou a opustí jádro s mnohem menší energií, než by jinak k překonání bariéry potřebovala.

Tyto podmínky platí u jader s hmotnostním číslem větším než 140. Při rozpadu α také dochází díky ochuzení jádra o $2p^+$ a $2n^0$ ke změně poměru protonů a neutronů, čímž dochází k posunu směrem ke stabilitě.



Obrázek 1: Schéma tunelového efektu při průniku α částice potenciálovou bariérou.

U lehčích jader má α částice i v kvazistacionárním stavu velmi nízkou energii, leží hluboko v potenciálové jámě a pravděpodobnost jejího průniku bariérou je mizivá (Hála, 1998).

Rychlost alfa záření dosahuje maximálně jen 10% rychlosti světla. Vzhledem k relativně velkým rozměrům heliových jader je průchodnost alfa záření hmotou silně omezena. Doběh alfa částic ve vzduchu je řádově v cm, v minerálech a horninách z nich složených jde jen o setiny mm. Alfa částice mají velmi silnou ionizační schopnost. Uvádí se, že jediná alfa částice, která ve vzduchu urazí dráhu 1 cm, vytvoří asi 10 000 iontových párů. (<http://www.geoinformatics.upol.cz>)

2.1.2. Princip alfa spektrometrie

Alfa-spektrometrie je radiometrická metoda jež se používá k detekci energií emitovaných alfa částic. Emitované záření α má pro každý radionuklid (α -zářič) svojí specifickou energii, jejíž změřením je umožněno poměrně přesné určení izotopu ve vzorku. Na rozdíl od emise gama má každý radionuklid pouze jednu emisní alfa linii, případně blízký dublet.

Zařízení umožňující detekci alfa záření musí být svou konstrukcí přizpůsobené všem specifickým, jež měření alfa částic představuje. Patří k tomu např. konstrukce detektoru, kdy je potřeba vzít v potaz malou propustnost alfa částice hmotou. S tím souvisí i příprava vzorků, často rozhodující je pro optimální výsledek co nejtenčí nanesení vrstvy vzorku na disk (nekonečně tenké vrstvy).

Detektor a vzorek se nejčastěji umísťují do vakuované komory proti sobě. Ve vakuu se výrazně zvýší dolet částice, neboť se sníží počet jejích srážek s okolními molekulami vzduchu, které degradují její energii a dochází tak k rozmytí výsledného spektra.

Předzesílený signál z detektoru je dále vyhodnocován multikanálovým analyzátozem, který je nastaven na měření určitého rozsahu energií. Tento rozsah je pak dále dělen na různý počet stejně velkých kanálů. Pokud částice alfa narazí do detektoru, její energie je změřena a následný impuls je přiřazen do odpovídajícího kanálu. Vzniká tak spektrum energií, podle kterého lze zjistit nejen izotopické složení zkoumaného vzorku, ale např. i aktivitu, či lze alfa spektrometrii použít i k datování stáří metodou poměrů aktivit různých izotopů. V minulosti se k detekci emisí alfa částic často používaly také ionizační komory, proporcionální či scintilační detektory (Majer, 1981)

V současnosti se k detekci alfa záření používají nejčastěji polovodičové detektory (Ivanovich et al., 1992). Jejich princip je založen na funkci křemíkové či germaniové diody (typu n – p nebo p – n) s napětím přiloženým v závěrném směru. V polovodiči dochází ke vzniku ochuzené vrstvičky, ve které se nenachází ani volné elektrony, ani tzv. „díry“, o elektrony ochuzené atomy. Nabitě částice při interakci s hmotou ztrácejí energii coulombovskými interakcemi s jádry a elektrony absorbujících materiálů. Podstatná je interakce s elektrony, protože tím dochází k jejich excitaci z valenčního orbitalu do vodivostního pásu a následné tvorbě páru elektron – „díra“. Elektron směřuje ke kladnému pólu, zatímco atom ochuzený o valenční elektron („díra“) k zápornému. Tento proces způsobí krátkodobé zvýšení vodivosti absorbujícího materiálu a následný proudový impuls zesílený nízkošumovým zesilovačem (ORTEC, 1994). Zesílené impulsy, které mají pro každý radionuklid charakteristickou energii jsou v multikanálovém analyzátozem zařazeny do příslušného energetického kanálu. Vzniká tak charakteristické spektrum.

2.1.3. Použití alfa spektrometrie v geologických vědách

Alfa spektrometrické metody mají v geologických vědách široké pole využití. Používají se jak na stanovení obsahů radionuklidů v nejrůznějších druzích geologických materiálů, tak pro datování různými typy izotopů a izotopových párů v případech radioaktivního disequilibria.

Jako příklady lze uvést alfa spektrometrický výzkum radioaktivních nerovnováh (destruktivní alfa spektrometrie) spodně proterozoických křemenných konglomerátů zrudněných Au-U mineralizací těžných na Witwatersrandu (Carl a Meyer 1984). Ti zjistili vznik nerovnováhy při loužení a navětrání konglomerátového materiálu při povrchu způsobené částečným vyloužením uranu.

V dalším případě Sill (1977) analyzoval destruktivně alfa spektrometricky rudy a produkty úpravárenského procesu z různých lokalit. Tento autor optimalizoval chemické procedury pro determinaci různých radionuklidů (izotopy uranu, ^{230}Th , ^{231}Pa , ^{228}Th) a porovnal výsledky s gama spektrometrickým stanovením.

Zatímco chemické procedury umožňují oddělení měřených radionuklidů z celkového vzorku a výsledná data jsou relativně snadno interpretovatelná, je metoda nedestruktivní alfa spektrometrie z tohoto úhlu pohledu popelkou. Složitá interpretace relativně komplexních a statistickými chybami zatížených spekter není jednoduchá. Velmi delikátní je zejména příprava „nekonečně tenkých“ vzorků ze suspenze analyzovaného materiálu.

Na výhody této metody a možnosti jejího užití v případě kvalitativního rozboru uranových a thoriových rudních vzorků upozorňuje Moučka (1968).

Z jiného konce uchopili problematiku nedestruktivní alfa spektrometrie Killeen a Carmichael (1976). Tito autoři použili naopak nekonečně tlusté vzorky uranových rud, kde experimentální spektra byla tvořena „schody“ přibývajících s klesající energií radionuklidů. Jako první se však pokusili matematicky modelovat tvary těchto spekter a fitovat do experimentálních dat. Tento způsob jim umožnil odhalit radioaktivní nerovnováhu v analyzovaných vzorcích.

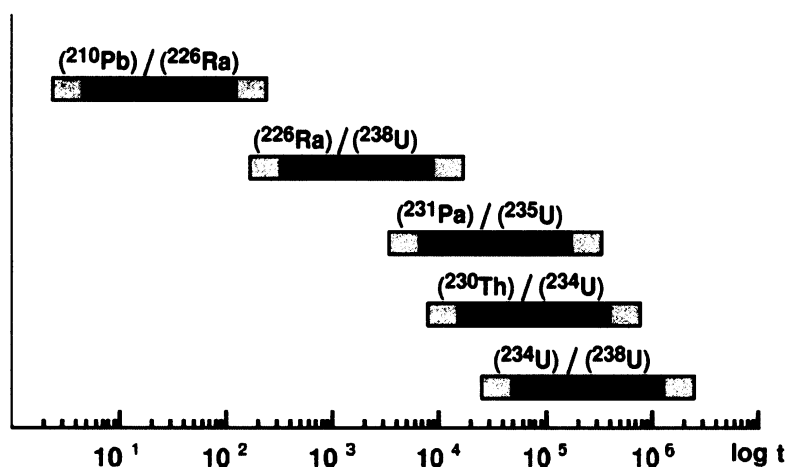
Problematiku nedestruktivní alfa spektrometrie oživil ve své diplomové práci Fejgl (2003). Tento autor znovu potvrdil vhodnost nasazení a robustnost této metody v případě bohatších (rudních) vzorků jako kvalitativní a rychlé analytiky. Nastínil směry dalšího řešení a cest, které byly v předkládané práci dále rozvinuty zejména z hlediska možnosti kvantitativního hodnocení naměřených spekter a verifikace pomocí mezinárodních referenčních materiálů.

Datování nerovnováh uranové rozpadové řady

Metody datování pomocí nerovnováh dceřiných radionuklidů uranové řady jsou v geologických vědách široce rozšířeny. Jsou aplikovány v oblasti výzkumů mořských a organogenních sedimentů, mladých vulkanitů a zejména speleothém (Bourdon ed. 2003).

Použití různých radionuklidů a jejich párů pro datování ve své bakalářské práci vhodným způsobem shrnul Zahradník (2005), kdy upozornil na nejpoužívanější z nich a uvedl příklady z geologické praxe. V rozpadové řadě uranu lze vymezit několik izotopových párů, které pokrývají velmi široký časový interval (obrázek 2) od datování $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ v řádech desítek a prvních dvou stovek let až po pár $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ dosahující intervalu až 2×10^6 let.

Jedním z nejpoužívanějších izotopových párů je $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Těmito izotopy byly datovány nejrozličnější, obvykle karbonátové materiály: jeskynní sintry (speleotémy), mladé kalcitové hydrotermální žíly a další kvartérní precipitáty (Richards a Dorale 2003). Tato metoda je však velmi dobře použitelná i pro uranové sekundární minerály.



Obrázek 2: Časová rozmezí, použití různých izotopových párů k datování. Sestaveno podle Richards, Dorale (2003). Převzato ze: Zahradník (2005)

Datováním uranových sekundárních minerálů metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ z několika švédských lokalit se zabývali Löfvendahl a Holm (1981). Zjistili různá stáří fází, od nižších než 10 000 let až po rovnovážné vzorky (více než 300 000 let) a vyloužení uranu při

povrchu. Zabývali se rovněž časovou korelací zalednění a fází rozvoje sekundární mineralizace, signifikantní souvislosti však nenalezli.

Nikoli alfa spektrometricky, nýbrž metodou (U+Th)-⁴He byly datovány vzorky goethitů a limonitů z devíti lokalit ve Schwarzwaldu, Harzu a Duryňska. Byly stanoveny stáří od permských (primárních minerálů) až po kvartérní (u novotvořených limonitů) (Lippolt et al. 1998).

Moderně jsou izotopy ²³⁰Th a ²³⁴U stanovovány pomocí hmotnostní spektrometrie s termální ionizací (TIMS), která má v běžných případech nižší analytické chyby stanovení a tudíž dosáhne i časově „dále“, ale neobejde se rovněž bez předchozí chemické separace radionuklidů (Bourdon ed. 2003). Přístroj pro měření těchto radionuklidů však v ČR prozatím k dispozici není. Alfa spektrometrie však poskytuje rovněž velmi dobré údaje s neporovnatelně nižšími přístrojovými nároky.

3. ZKOUMANÁ LOKALITA A STUDOVANÉ VZORKY

3.1. Geologie Jánské žíly

Březohorský rudní revír je situován ve vzdáleném exokontaktu středočeského plutonického komplexu. Rudní žíly zde pronikají jednak kambrickým a také proterozoickým horninovým pásmem (Bambas 1990). Kambrické pásmo hornin, kde je koncentrováno největší množství žil, je tvořeno převážně drobnými, pískovci a slepenci. Sedimenty prorážejí hojně diabasové žíly, které mají mocnost až několik desítek metrů, a které jsou často sledovány mladšími rudními žilami vystupujícími po stejných trhlinách (Bambas 1990). Revír je možné rozdělit na 3 menší ložiska: centrální březohorské, černojské a bohutínské.

Centrální březohorské ložisko bylo důlními díly otevřeno do hloubek až přes 1,5 km. Jánská žíla je situovaná v kambrickém pásmu hornin v centrálním březohorském ložisku mezi doly Anna a Vojtěch. Směrně byla vysledována až na délku 200 metrů. Byla dobývána v intervalu od 1. až na 18. patro, kde žíla ztrácí mocnost a neobsahuje již žádné ekonomicky významné zrudnění. Její výplň se skládá převážně z křemene, barytu a karbonátů, rudní výplň charakterizuje galenit, sfalerit, ušlechtilé stříbrné rudy, pyrit a uraninit. Okolí žíly je často slabě hydrotermálně postížené, je patrné vybělení hornin a místy výrazná hematitizace, zvláště v jižních úsecích dnes přístupné části žíly na 1. i 2. patře.

(Škácha 2007)

Polymetalické zrudnění Pb-Zn-Cu lze klást do doby chladnutí plutonických mas a postorogenní hydrotermální aktivity. Zrudnění oblasti je vázáno na poruchové zóny a v některých případech sleduje i průběh žilných vulkanitů. Oblast je význačná mineralogicky pestrým složením rudních žil i velkým množstvím sekundární mineralizace. Uranové minerály poskytly radiometrické údaje o stáří mineralizace 250 – 290 mil. let, což odpovídá permu. (Chlupáč, 2002)

3.2. Charakteristika zkoumaných vzorků (Škácha 2007)

3.2.1. Odběr vzorků

Vzorky pro výzkum byly získány jednak ze starých sběrů, jednak ze záchranného odběru uskutečněného na Jánské žíle (důl Prokop, Březové Hory).

Archivní vzorky byly získány z minerálů uložených ve sbírkách Hornického muzea v Příbrami, Národního muzea v Praze, Mineralogického muzea Přírodovědecké fakulty UK, pavilonu Františka Pošepného (sbírky VŠB v Ostravě) a soukromých sbírek. Dále byly vzorkovány přístupné části Jánské žíly na úrovni 1. a 2. patra s laskavým svolením o.z. DIAMO SUL (Příbram). Vzhledem k tomu že se jednalo o technicky náročné akce, byl odběr vzorků proveden na etapy. Byla provedena radiometrická revize chodeb na úrovni 1. patra, poté na úrovni 2. patra centrálního březohorského ložiska. Byly zkoumány hlavně sledné chodby po Jánské žíle a jejich blízké okolí a přístupné dobývky. Vyhledávání radioaktivních vzorků bylo prováděno terénním radiometrickým přístrojem RP11 se scintilační sondou RS 107. Po prohlédnutí vzorků pod binokulární lupou a předběžné identifikaci fází byla místa, odkud pocházely zajímavé vzorky, opakovaně navštívena a bylo odebráno větší množství materiálu.

Při návštěvách důlních děl byla hlavní pozornost soustředěna na výskyty uraninitu a polymetalického zrudnění, kde byl předpoklad vzniku zajímavých sekundárních fází. Samotný odběr vzorků byl prováděn Pavlem Škáchou, Jakubem Plášilem, Mgr. Viktorem Goliášem Ph.D. a dalšími. Po sběru byla provedena separace a přesná mineralogická identifikace metodou práškové RTG difrakce. Pro výzkum byly separovány a vybrány pokud možno monominerální fáze.

3.2.2. Primární fáze

Uraninit je převládajícím minerálem uranového zrudnění. Vytváří černé až 2 cm mocné výplně žilek, méně často ledvinité agregáty s typickým polokovovým leskem.

Studiem vzorků bylo zjištěno, že část uraninitu z Jánské žíly obsahuje galenit, který byl nejprve považován za radiogenní. Tyto vzorky pocházejí z rudního sloupu, který je soustředěn okolo Jánské šachty a který byl v minulosti intenzivně dobýván na polymetalické zrudnění. Následným výzkumem na ICP-MS, bylo však ověřeno že Pb v dispergovaném galenitu není radiogenního původu. Studiem na elektronové mikrosondě bylo zjištěno, že se galenit vyskytuje v zónách a velikost jednotlivých galenitových zrn se pohybuje okolo několika μm . Dále byly zkoumány menší výskyty uraninitu z rudního sloupu v jižní části Jánské žíly, kde uranové zrudnění doprovází pouze rudy Cu a galenit zde nebyl zjištěn ani historicky dobýván. Tyto uraninity již neobsahují galenit, který by byl detekovatelný elektronovou mikrosondou a neprojevuje se ani v RTG záznamu. Avšak při pokusu o stanovení chemického stáří se opět projevil výrazný obsah neradiogenního olova (Škácha 2007).

Galenit je nejčastějším rudním minerálem. Vytváří hrubě zrnité i jemnozrné agregáty soustředěné do až několik cm mocných žilek. Přestože je galenit jedním z nejhojnějších minerálů na celém březohorském ložisku, krystaly tvořil spíše výjimečně a to platí i pro Jánskou žílu. Mladší generace galenitu se vyskytuje společně s uranovým zrudněním a po puklinách je často prorůstána práškovitými agregáty anglesitu. Přestože je značná část galenitu starší než uraninit je zcela zřejmé, že na Jánské žíle je i mladší polymetalická složka, kterou představuje také tento mikroskopický galenit. Podle chemických analýz je zřejmé, že tato generace galenitu neobsahuje téměř žádné Ag.

3.2.3. Sekundární fáze

Amorfni U-Pb oxidy se vyskytují ve formě tzv. gummitů ve společnosti uraninitu jako až několik cm velké kusové agregáty žluté až oranžové barvy s lasturnatým lomem a skelným leskem. Místy byly nalezeny i U-Pb oxidy vzniklé recentními pochody na puklinách galenitové žiloviny na 2. patře. Podle provedených chemických analýz je patrné, že některé U-Pb oxidy obsahují někdy až x procent vanadu. Doposud nebyl popsán žádný samostatný vanadový minerál z březohorského ložiska, ale nově byl zjištěn pravděpodobně carnotit v materiálu údajně pocházejícího z haldy Jánské šachty (sbírky HM Příbram).

Anglesit vytváří převážně recentní práškovité agregáty žluté až nazelenalé barvy, které vznikají v řádu několika měsíců v okolí uranového a polymetalického zrudnění (vlastní pozorování in situ). Vzácněji byly zjištěny práškovité agregáty vzniklé recentně na puklinách galenitu a až 0,5 mm velké dokonale vyvinuté čiré lesklé pseudokubické krystaly v dutinách galenitové žiloviny (Škácha 2007).

Autunit a metaautunit se vyskytují na trhlinách rozvětralého uraninitu společně s pyritem ve formě kulovitých agregátů až 0.5 mm velkých tvořených z dokonale vyvinutých tabulkovitých krystalů žlutozelené barvy. Byly nalezeny pouze na rudním sloupu v jižní části Jánské žíly na úrovni 2. patra. Ačkoliv jde celkově o poměrně hojný sekundární uranový minerál, vyskytuje se v revíru velmi vzácně a staršími autory nebyl zjištěn.

Beudantit byl nalezen ve formě světle hnědých měkkých drobných až 0,5 mm velkých práškových agregátů se sametově lesklým povrchem na puklinách a v dutinách křemenné žiloviny na 1. patře Jánské žíly. Asociuje s plumbojarositem, od kterého není makroskopicky rozeznatelný, metalodévitem a metazeuneritem.

Cerisit se vyskytuje velmi hojně ve formě až 2,5 cm velkých sloupcovitých až tabulkovitých krystalů šedé až tmavě hnědé barvy se silným leskem v dutinách limonitizované žiloviny. Mladší generace vytváří drobné lesklé krystaly v společnosti uranového zrudnění. Agregáty cerusitu jsou křehké a mají lasturnatý lom. Při hledání příčin hnědého fantomového zabarvení některých krystalů bylo studiem elektronovou mikrosoudou (anal. J. Sejkora) zjištěno, že krystaly jsou chemicky zcela homogenní.

Jarosit vytváří hojné měkké mazlavé povlaky na stěnách důlních chodeb, které jsou pravděpodobně recentního stáří. Na jižním rudním sloupu byly také nalezeny jarosity se zvýšenou radioaktivitou.

Kasolit se vyskytl na Jánské žíle v několika formách. Starší generace vytváří kusové agregáty žluté barvy ve společnosti widemannitu typicky gummitového charakteru. Tento typ představuje in situ vzniklý produkt alterace uraninitu. Dále asociuje s pyromorfitem a cerusitem. Mladší generace byla zjištěna na 2. patře ve formě dobře vyvinutých radiálně paprscitých agregátů zelené barvy vyskytující se v doprovodu galenitu, sfaleritu, markazitu, pyritu a uraninitu (Škácha a Sejkora 2001). Kasolit vytváří masy o velikosti až 2x2x1 cm složené z nepravidelně srůstajících radiálně paprscitých agregátů o velikosti 2-4 mm, tyto agregáty jsou neprůhledné a mají olivově zelenou až kanárkově žlutou barvu. Agregáty kasolitu jsou značně kompaktní a vykazují tvrdost podle Mohse cca 4 – 5; na jednotlivé krystaly se rozpadají až po vynaložení relativně značného mechanického tlaku. Dále byly nově nalezeny bohaté výskyty žlutých radiálně paprscitých a tabulkovitých krystalů v dutinách křemenné žiloviny, případně jako povlaky na puklinách horniny v jejím okolí nebo samostatné žilky v asociaci s cerusitem a pyromorfitem. Patří k nejhojnějším uranovým minerálům na lokalitě. Zajímavé jsou zejména vzorky na kterých se společně vyskytují perfektně krystalované kasolity, které narůstají na krystalovaný pyrit (lokalita. 2J2).

Masuyit byl nalezen velmi vzácně ve formě jehlicovitých, rovnoběžně srostlých krystalů narostlých v tenkých kůrách na volném zvětralém kameni v základce Jánské žíly na 1. patře dolu Prokop. Podložka je tvořena ze zcela přeměněného uraninitu. Masuyit má červenooranžovou barvu, světle oranžový vryp, je křehký a měkký.

Metalodévit byl zjištěn poměrně vzácně na jediném místě na úrovni 1. patra v asociaci s metazeuneritem. Vytváří vzácně drobné tabulkovité krystaly a agregáty těchto krystalů do velikosti až 0,2 mm světle žluté barvy, častěji kulovité agregáty do velikosti až 1 mm na trhlínách sfaleritové žíly v blízkosti žíly uraninitu. Často byly také nelezeny dvojčatné srostlice. Asociuje s metazeuneritem a vzniká působením vodních roztoků na uraninit, pyrit a sfalerit.

Podle výsledků RTG difrakce bylo zjištěno, že plně hydratovaná fáze je za atmosférických podmínek nestabilní a postupnou dehydratací z ní vzniká přechodná fáze a další dehydratací pak fáze, která je známa jako metalodévit. Projevuje se to hlavě ve ztrojení bazální difrakce. Na získání RTG záznamu byl použit vzorek, který byl exponován cca 6 měsíců při teplotách okolo 25 °C. RTG záznam již odpovídá publikovaným datům pro metalodévit.

Metatorbernit se vyskytuje jako málo mocné zelené povlaky na limonitu (Ondruš a Hyršl 1989).

Zeunerit a metazeunerit se vyskytl ve formě dokonale vyvinutých drobných krystalů sytě zelené barvy narostlých na trhlínách pyritu ve společnosti uraninitu, seskupených do srostlic, častěji vytváří

kulovité agregáty ve společnosti metalodévit. Podle pozorování in situ je možné říci, že metazeunerit vzniká v místech s vyššími koncentracemi uranu než metalodévit.

Mn oxidy byly zjištěny velmi hojně v silně přeměněných částech žíly jako až několik mm mocné povlaky a krápníky černé barvy. Často se také vyskytl jako skelně lesklé povlaky narostlé recentně na stěnách chodeb. Jako zdroj manganu je uvažován siderit a nebo okolní horniny. Chemickou analýzou byl zjištěn místy podstatný obsah Pb. Takové složení odpovídá jediné známé fázi a to minerálu coronaditu, RTG difrakcí však nebyl potvrzen.

Pyromorfit je typickým produktem oxidace galenitu. Byl nalezen poměrně hojně na Jánské žíle převážně ve formě atypických kanárkově žlutých a světle zelených jehlicovitých krystalech do velikosti 0,5 mm, které skládají až 2 cm dlouhé krápníkovité agregáty. Na stejném místě byly zjištěny i pseudomorfozy pyromorfitu po cerusitu ve formě až 3 mm velkých dutých trojčatných srostlic složených ze žlutých až bílých jehlicovitých krystalů. Obecně lze říci, že výskyty pyromorfitu doprovázejí výskyty cerusitu i sekundárních minerálů uranu. Byl nalezen na 1. i 2. patře (lokality 1J1, 1J2, 2J1). Vyskytuje se typicky v místech, kde je žíla silně rozložená vlivem proudění descendentních meteorických roztoků. Ze starých nálezů pocházejí velmi dobře omezené soudečkovité krystaly pyromorfitu z úrovně 7. patra dolu Anna (sbírky hornického muzea Příbram). Podle provedených chemických analýz (anal. J. Sejkora) je patrné že krystaly pyromorfitu jsou zonální a kromě klasického pyromorfitu se vyskytuje ještě Ca – pyromorfit. Normální pyromorfit lze vyjádřit chem. vzorcem $(\text{Pb}_{4,98}, \text{Ca}_{0,37})_5(\text{Cl}_{0,90}(\text{PO}_4)_{2,98})$ a Ca – pyromorfit $(\text{Pb}_{4,58}, \text{Ca}_{0,37}, \text{Zn}_{0,01})_5 \sum 4,96(\text{Cl}_{0,83}(\text{PO}_4)_{2,99})$.

Widenmannit je vzácný trikarbonát uranylu a olova, který se na Jánské žíle vyskytuje v několika typech. Starší typ asociuje s kasolitem a vytváří kusové agregáty až do velikosti 1 cm šedé a béžové barvy gummitového charakteru, nebo práškovité agregáty na ploše až několika cm² béžové barvy ve směsi s kasolitem a v asociaci s cerusitem a pyromorfitem. Mladší typ byl zjištěn na 2. patře Jánské žíly ve formě recentně vzniklých sloupcovitých krystalů světle žlutozelené barvy do velikosti až 0,15 mm, vyskytujících se na puklinách uraninitu a polymetalické žiloviny.

Zinkzippeit vytváří nepravidelně polokulovité agregáty o velikosti 0,2 - 0,8 mm a jejich náhodné shluky na ploše až 2 x 5 mm, je oranžově žlutý až oranžový a pod binokulárním mikroskopem vykazuje zřetelně krystalický charakter. Agregáty mají zemité až rozptýleně skelný lesk a nevykazují fluorescenci v krátko- ani dlouhovlnném UV záření. Jednotlivé krystaly zink-zippeitu jsou zpravidla jen nedokonale vyvinuté, sloupečkovité až čočkovité (obr. 2 a 3); jejich velikost se pohybuje v rozmezí 10 - 40 μm a náhodně srůstají do bohatých krystalických agregátů (Sejkora et al. 2003). Kulovité agregáty jsou velmi křehké a měkké a narůstají na úlomky hydrotermálně slabě metamorfované droby, která je proniknutá tenkou žilkou sfaleritu.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Aparatura

Pro stanovení radionuklidů a jejich spekter byla použita aparatura sestavena z těchto součástí: Polovodičový detektor Canberra PIPS 450 mm², předzesilovač Ortec 142A a multikanálový analyzátor Canberra series 10 plus.

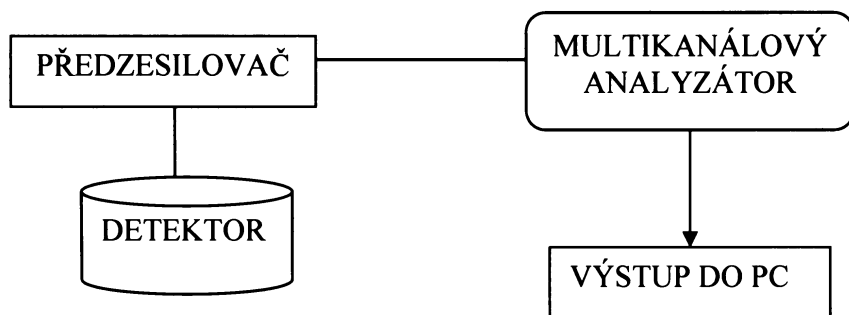
Detekce α-spekter byla prováděna pomocí polovodičového detektoru Canberra PIPS umístěného v podtlakové komoře konstruované Ivo Hlásenským. Komora byla vakuována membránovou vývěvou VM40D firmy Lavat Chotutice.

Multikanálový analyzátor Canberra series 10 plus byl nastaven na tyto parametry:

- ▶ paměť: 1st quarter memory = prvních 1024 kanálů z 4096 možných
- ▶ amplitudové zesílení: Amp gain – nastavena hodnota 45,0 +/- 1 tak, aby zvolená paměť (1024 kanálů) odpovídala rozsahu energií přirozených emisí α -částic (2-10 MeV)
- ▶ polarita vstupních pulsů: kladná = Input positive
- ▶ proudový impuls: rychlý = TC – fast
- ▶ dolní diskriminační hladina: SCA:LLD – 2,2% slouží k odstranění nízkoenergetického šumu, nastavena na 2,2% rozsahu
- ▶ horní diskriminační hladina: SCA:ULD – 110% nastavena na 110% rozsahu
- ▶ počet kanálů AD převodníku: ADC gain – 1024 kanálů
- ▶ napětí detektoru: HVPS 40V

Kalibrace a kontrola kalibrace byla prováděna pomocí α -zářiče ^{241}Am – ^{239}Pu emitující α -částice o energiích 5,485 MeV pro ^{241}Am a 5,156 MeV pro ^{239}Pu (Radionuclide – Handbook for Laboratory Workers in Spectrometry, Radiation Protection and Medicine, 2003). Pík odpovídající energii 5,156 MeV se nachází na kanále číslo 520 (+/- 1), energii 5,485 MeV odpovídá kanál 554 (+/- 1) ze zvoleného rozsahu 1024 kanálů. Analyzátor Canberra series 10 plus je vybaven programem pro výpočet kalibrační rovnice dle zadaných parametrů. Pomocí tohoto programu byla kalibrace spočtena takto: $E [\text{keV}] = (\text{CH\#} * 9,794) + 54,06$

Data z analyzátoru byly převedeny pomocí programu CanbPlus (Mgr. Petr Nakládal) ve formě textového souboru do PC a zpracována do finální podoby v programu MS Excel.



Obrázek 3: Blokové schéma zapojení aparatury.

4.2. Použité standardy a referenční materiály pro alfa nedestruktivní

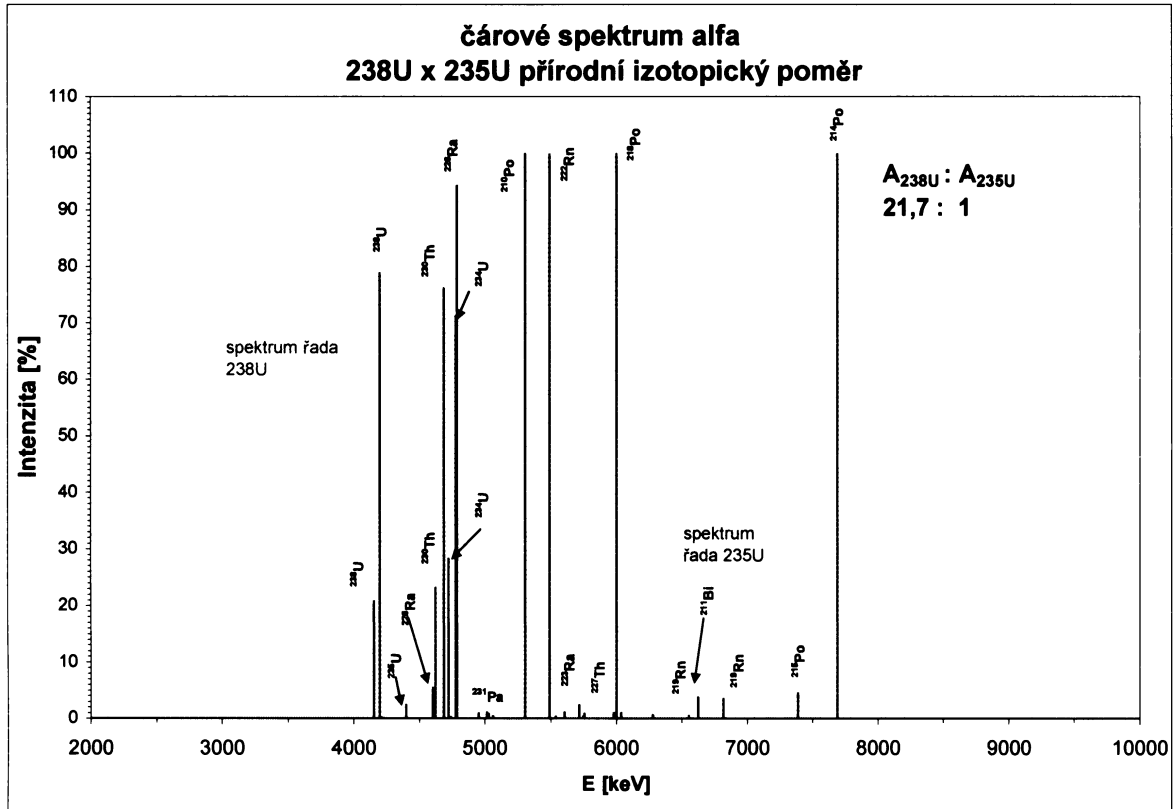
4.2.1. Standardy

Pro stanovení radionuklidů pomocí nedestruktivní alfa spektrometrie byly použity standardy ve stavu radiochemické rovnováhy, tak i nerovnovážné.

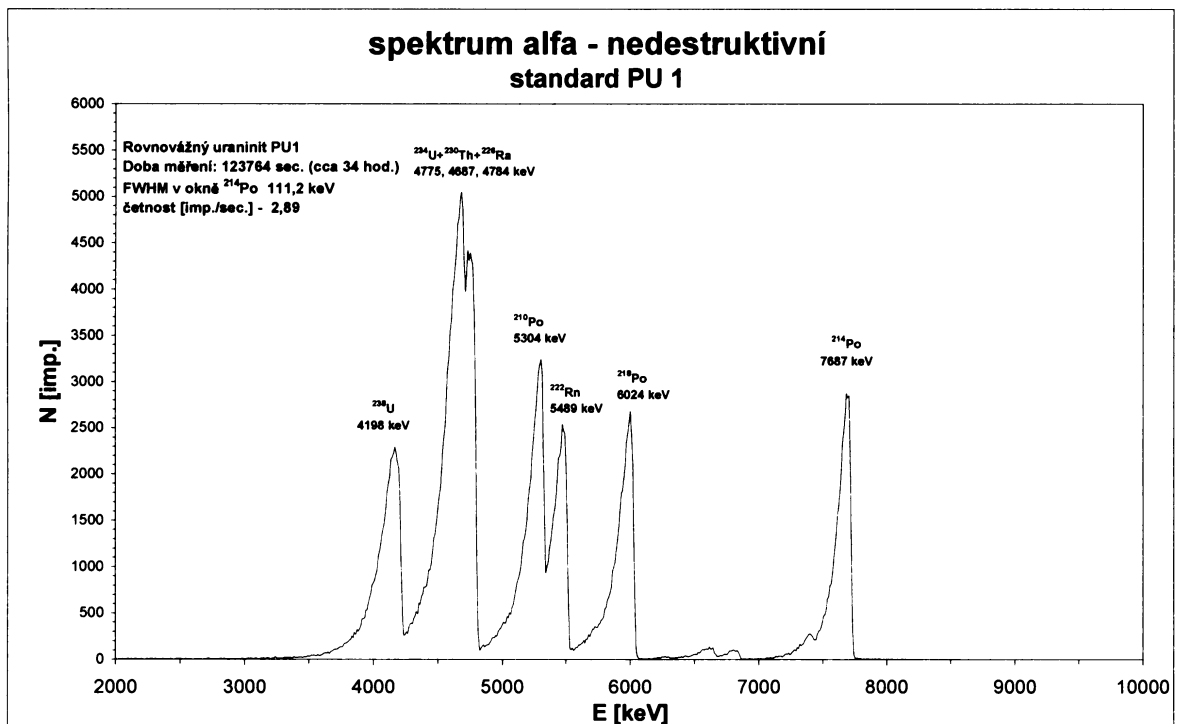
Jako hlavní standard ve stavu radioaktivní rovnováhy byl použit PU1. Jedná se o separovaný uraninit z příbramského uranového ložiska s přírodním izotopickým poměrem a s obsahem uranu 71,47% (analyzován volumetricky Fejglem 2003). U tohoto standardu byl gama spektrometricky stanoven koeficient emanace, který je blízký nule: $K_{em} = -0,57 (\pm 1,01\% [2 \text{ sigma}])$

Tabulka 1: Použité standardy pro nedestruktivní alfa spektrometrii.

označení	charakteristika	původ	obsah U	počet připravených vzorků	poznámka
PU-1	uraninitový koncentrát	Příbram, jáma 16	71,47%	14	rovnovážný
UO2.22	U-nat. oxid	VZUP Mníšek	81,54%	8	nerovnovážný

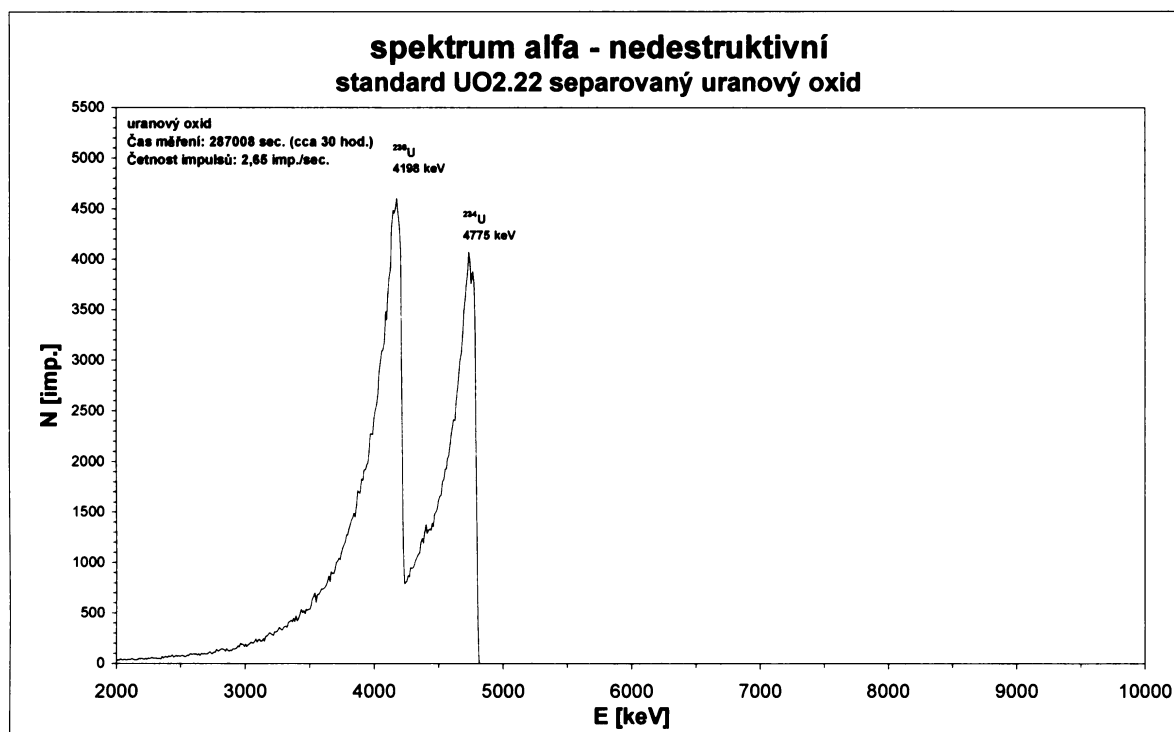


Obrázek 4: Model čárového spektra rovnovážného uranu s přírodním izotopickým poměrem. Na ose Y je vyjádřena relativní intenzita emisí alfa částic v %, poměr aktivit řady $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ je zachován. Intenzity emisních linií převzaty z Wahl 2003.



Obrázek 5: Alfa spektrum standardu PU1 (uraninit) ve stavu radioaktivní rovnováhy. Zleva vidíme energetický pík ^{238}U (4198 keV), složený pík $^{230}\text{Th} + ^{234}\text{U} + ^{226}\text{Ra}$ (4687, 4775 a 4784 keV), pík ^{210}Po (5304 keV), dále ^{222}Rn (5489 keV), ^{218}Po (6024 keV) a zcela vpravo je pík ^{214}Po (7687 keV). Mezi píky ^{218}Po a ^{214}Po jsou viditelné nízké zaoblené píky ^{211}Bi a ^{219}Rn rozpadové řady ^{235}U .

Jako standard ve stavu radioaktivní nerovnováhy (neobsahuje dceřiné radionuklidy za ^{234}U) byl použit oxid uranu o vzorci $\text{UO}_{2,22}$ s přírodním izotopickým poměrem a s obsahem uranu 81,54% (analyzován volumetricky Fejglem 2003). Typické spektrum je uvedeno na obrázku 6.



Obrázek 6: Alfa spektrum standardu $\text{UO}_{2,22}$ ve stavu radioaktivní nerovnováhy. Hodnota FWHM na okně ^{238}U je $225,8 (\pm 4,3)$ keV.

4.2.2. Referenční materiály

Byla prováděna řada měření potenciálně použitelných referenčních materiálů. V prvním sledu byl vybrán soubor 5-ti referenčních materiálů: CRM 6-A, proterozoický uraninit s certifikovaným obsahem U 57,59%, CUP-2 uranový chemický koncentrát s obsahem U 75,42%, UTS-4 což je úpravárenský odpad po vyloužení uranu s obsahem pouze U 1010 $\mu\text{g/g}$ a certifikovanými obsahy některých dceřiných radionuklidů (^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po), CRM 129-A nerovnovážný oxid uranu (U_3O_8) s obsahem U 84,77% a BL5, uranová ruda obsahující 7,09%.

Ze všech materiálů byly připraveny série vzorků a měřeny nedestruktivní alfa spektrometrií. Při nanášení vzorků na disk se tvořila u materiálu UTS-4 a CRM 6-A bílá sraženina, která vznikala v důsledku krystalizace rozpustných solí obsažených v těchto referenčních materiálech. Velké množství solí negativně zkreslovalo výsledky stanovení radionuklidů, zhoršovalo energetické rozlišení získaných spekter a znesnadňovalo nanášení vzorků na disk. V případě referenčního materiálu CUP-2 deklarovaného jako chemický uranový koncentrát byla konstatována přítomnost relativně velkého množství necertifikovaných rozpadových produktů (zejména ^{226}Ra).

Z těchto důvodů bylo upuštěno od použití u materiálů CRM 6-A, UTS-4 a CUP-2. Nejlepších možných výsledků dosáhl rovnovážný BL5 a nerovnovážný CRM 129-A, kterých pak bylo použito k verifikaci použité metody.

Jako referenční materiál pro verifikaci standardu PU1 byl použit preparát BL5 (uranová ruda v radioaktivní rovnováze) s certifikovaným obsahem U 7,09%. Naměřené hodnoty koncentrací uranu byly ve všech případech pod výrobcem deklarovanou hodnotou a koncentrace 7,09% nebyla překročena ani při započítání neurčitosti stanovení (1 sigma). Možné vysvětlení tohoto jevu je rozdělení fází polyminerálního materiálu (mletá U-ruda) při přípravě vzorků a jeho nanášení v suspenzi.

Jemnozrný podíl je ochuzen o fáze s vyšší objemovou hmotností a obsahy uranu v tomto případě vycházejí systematicky nižší než deklarovaná hodnota (průměr ze šesti vzorků je $5,73 \pm 0,56$ %). Výsledky měření a grafické znázornění jsou uvedeny v tabulce 3 a na obrázku 7.

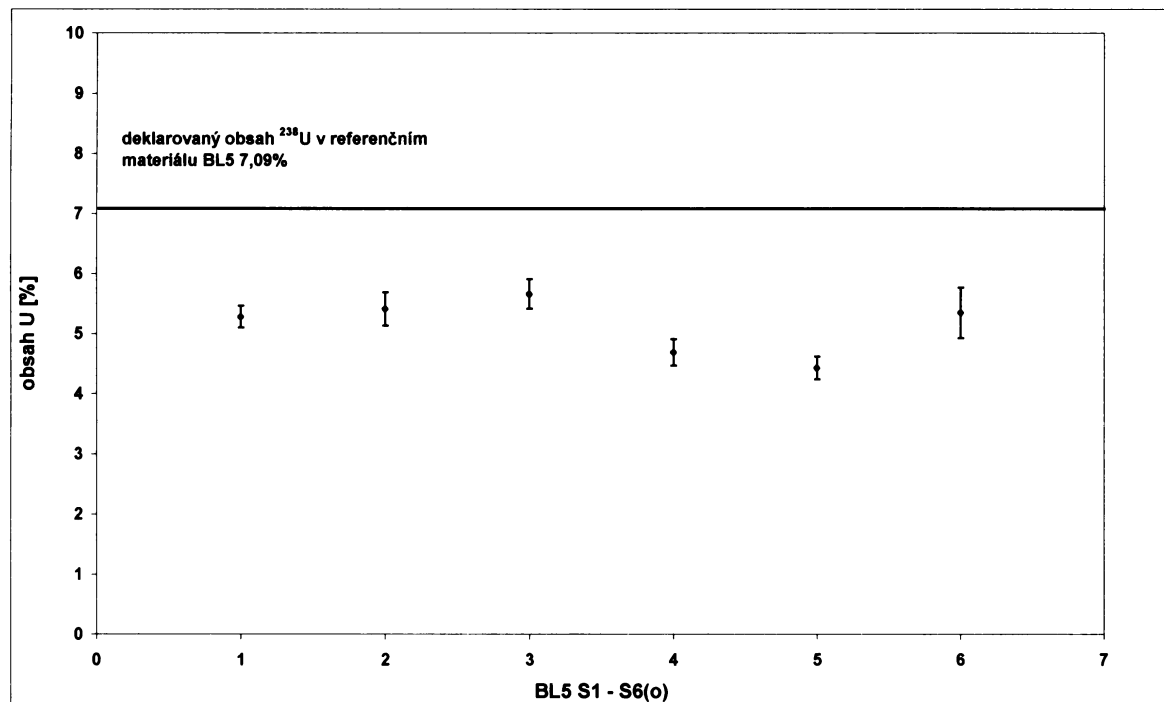
Tabulka 2: Referenční materiály použité pro verifikaci nedestruktivní alfa spektrometrie.

referenční materiál	charakteristika	původ	obsah U	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	počet připravených vzorků	poznámka
BL-5	U-ruda	Beaverlodge, Fay mine	7,09%	857 Bq/g	866 Bq/g	6	rovnovážný
CRM 129-A	U-nat. oxide, isotopický	NLO Inc., Cincinnati	84,77%	---	---	9	nerovnovážený

Tabulka 3: Výsledky měření referenčního materiálu BL5. Za názvem vzorku je hodnota FWHM píku ²¹⁴Po s neurčitostí stanovení [keV], následuje hodnota FWHM píku ²³⁸U s neurčitostí stanovení [keV], dále navážka s vyčíslenou neurčitostí vážení [mg], v dalším sloupci je uvedena koncentrace uranu na okně ²³⁸U [%U] s neurčitostí stanovení [%U], poslední dva sloupce prezentují koncentrace ekvivalentu uranu [%eU] ²²⁶Ra na okně ²¹⁴Po s neurčitostí stanovení [%eU]. Velikost neurčitosti je 1 sigma. Grafické vyjádření výsledků měření BL5 ukazuje obrázek 7. Pro přepočítání koncentrací eU [%] na aktivitu [Bq/g] lze použít vztah:

$$A_{[Bq/g]} = eU[\%] * 123,5$$

REFERENČNÍ MATERIÁL BL5										
VZOREK	FWHM ²¹⁴ Po	neurčitost FWHM [keV]	FWHM ²³⁸ U	neurčitost FWHM [keV]	navážka [mg]	neurčitost navážky [mg]	koncentrace na okně ²³⁸ U [%U]	sigma [%eU]	koncentrace ²²⁶ Ra na okně ²¹⁴ Po [%eU]	sigma [%eU]
BL5_S1	201,00	10,09	168,20	7,59	0,672	0,0098	6,90	0,22	5,75	0,15
BL5_S2	102,40	10,53	136,40	13,11	0,302	0,0098	5,36	0,28	3,86	0,20
BL5_S3	127,40	10,94	145,10	10,38	0,356	0,0089	5,93	0,26	4,42	0,18
BL5_S4	148,70	8,57	168,90	6,27	0,394	0,0089	5,33	0,24	5,13	0,19
BL5_S5	166,00	12,04	185,40	12,96	0,294	0,0049	5,36	0,21	5,25	0,17
BL5_S6(O)	116,90	31,70	152,00	6,94	0,182	0,0089	5,51	0,43	5,22	0,37
průměr	143,73	13,98	159,33	9,54	0,367	0,0085	5,73	0,27	4,94	0,21
směrodatná odchylka	32,90	---	16,49	---	0,151	---	0,56	---	0,62	---

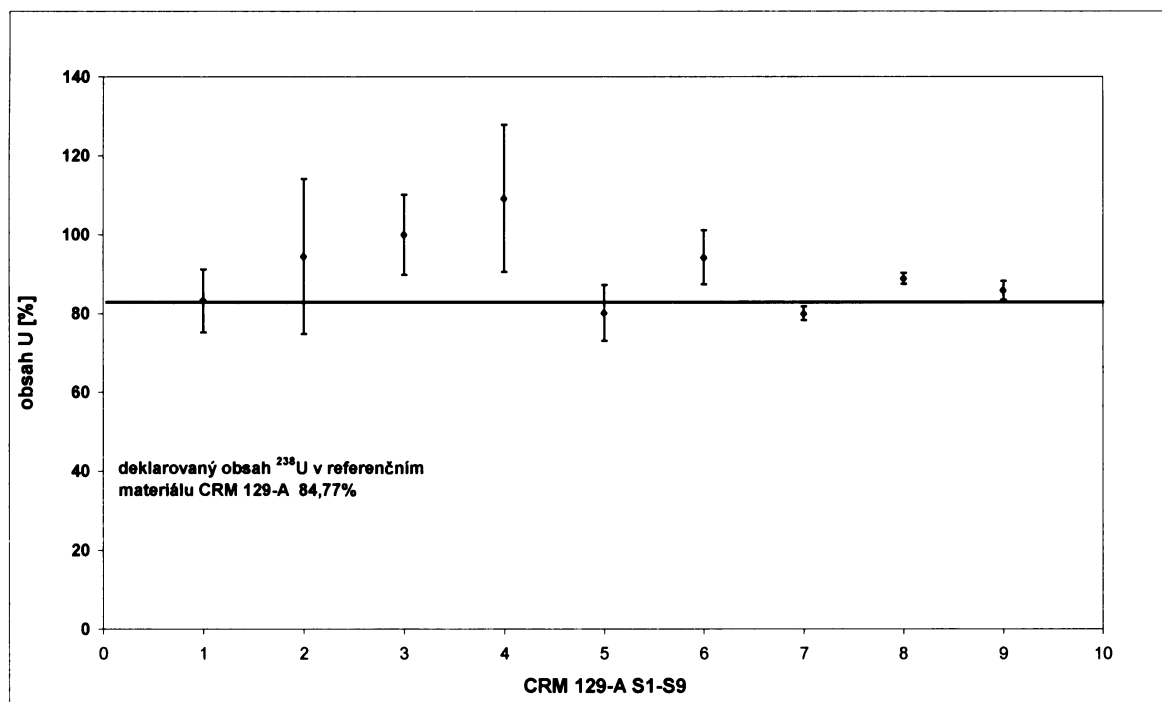


Obrázek 7: Přehled naměřených koncentrací uranu u referenčního materiálu BL5 s deklarovaným obsahem 7,09%. Výsledky měření na energetické linii ²³⁸U. Chybové úsečky vyjadřují velikost 1 sigma.

Jako další referenční materiál pro verifikaci metody byl měřen preparát CRM 129-A s certifikovaným obsahem 84,77% U (tabulka 2). Jedná se o chemicky separovaný oxid uranu o ideálním vzorci U_3O_8 . Z hlediska radiochemické rovnováhy je materiál v nerovnovážném stavu. Naměřené koncentrace uranu se pohybují v hodnotách od 79,99 ($\pm 1,75$) [%U] do 109,18 ($\pm 18,71$) [%U], neurčitost stanovení je v rámci 1 sigma (tabulka 4, obrázek 8). Průměrná koncentrace uranu devíti vzorků stanovená na okně ^{238}U vychází 90,64 ($\pm 9,22$) %.

Tabulka 4: Výsledky měření referenčního materiálu CRM 129-A. Za názvem vzorku je hodnota FWHM píku ^{238}U s neurčitostí stanovení [keV], dále navážka s vyčíslenou neurčitostí vážení [mg], v dalším sloupci je uvedena koncentrace uranu na okně ^{238}U [%U] s neurčitostí stanovení [%U]. Velikost neurčitosti stanovení je 1 sigma. Grafické vyjádření výsledků měření CRM 129-A ukazuje obrázek 8. Pro přepočet koncentrací eU [%] na aktivitu [Bq/g] lze použít vztah: $A_{[Bq/g]} = eU[\%] \cdot 123,5$

REFERENČNÍ MATERIÁL 129 - A						
VZOREK	FWHM ^{238}U	neurčitost FWHM [keV]	navážka [mg]	neurčitost navážky [mg]	koncentrace uranu na okně ^{238}U [%]	sigma [%U]
CRM 129-A_S1	275,92	35,20	0,100	0,0080	83,22	7,96
CRM 129-A_S2	197,95	8,57	0,050	0,0098	94,43	19,67
CRM 129-A_S3	176,04	5,08	0,054	0,0049	100,01	10,16
CRM 129-A_S4	157,73	13,84	0,054	0,0089	109,18	18,71
CRM 129-A_S5	210,82	6,03	0,112	0,0089	80,12	7,06
CRM 129-A_S6	188,6	10,14	0,076	0,0049	94,22	6,86
CRM 129-A_S7	263,66	3,49	0,344	0,0049	79,99	1,75
CRM 129-A_S8	292,97	7,27	0,328	0,0040	88,83	1,44
CRM 129-A_S9	288,47	4,68	0,276	0,0049	85,80	2,36
průměr	228,02	10,48	0,15	0,01	90,64	8,44
směrodatná odchylka	49,26	---	0,12	---	9,22	---



Obrázek 8: Přehled naměřených koncentrací uranu u referenčního materiálu CRM 129-A s deklarovaným obsahem 84,77%. Měřeno na energetické linii ^{238}U . Chybové úsečky vyjadřují velikost 1 sigma.

4.3. Nedestruktivní alfa spektrometrie

Tato metoda měření umožňuje velice jednoduše identifikaci všech alfa zářičů ve vzorku bez nutnosti předchozí chemické separace, což je její nespornou výhodou. Díky nenáročnosti metody lze provádět měření na velkém souboru vzorků, u kterých potřebujeme např. orientační posouzení stupně radiochemických rovnováh. Podle výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie lze pak vzorky po kvalitativním vyhodnocení rozřadit do skupin s podobnými radiochemickými charakteristikami a postoupit případně jejich užší výběr k dalšímu zpracování (destruktivní alfa spektrometrie).

4.3.1. Výběr vzorků

Sběr a separace vzorků z Jánské žíly byla prováděna Pavlem Škáchou, Jakubem Plášílem, Mgr. Viktorem Goliášem Ph.D. a dalšími. Po separaci byla Pavlem Škáchou a Jakubem Plášílem provedena jejich mineralogická identifikace pomocí práškové RTG difrakce na zařízení XpertPro. Po identifikaci a posouzení pak byly vhodné vzorky vybrány pro měření metodou nedestruktivní alfa spektrometrie.

4.3.2. Příprava vzorků

Vzorky byly po rozetření v alkoholu naneseny na podložní sklíčka (vysušená alkoholová suspenze) pro účely práškové RTG difrakce. Preparáty pro nedestruktivní α -spektrometrii byly připravovány z těchto vzorků dle modifikovaných metod aplikovaných v diplomové práci Michala Feigla. Modifikovaná metoda přípravy vzorků pro nedestruktivní spektrometrii je uvedena v příloze č.I.

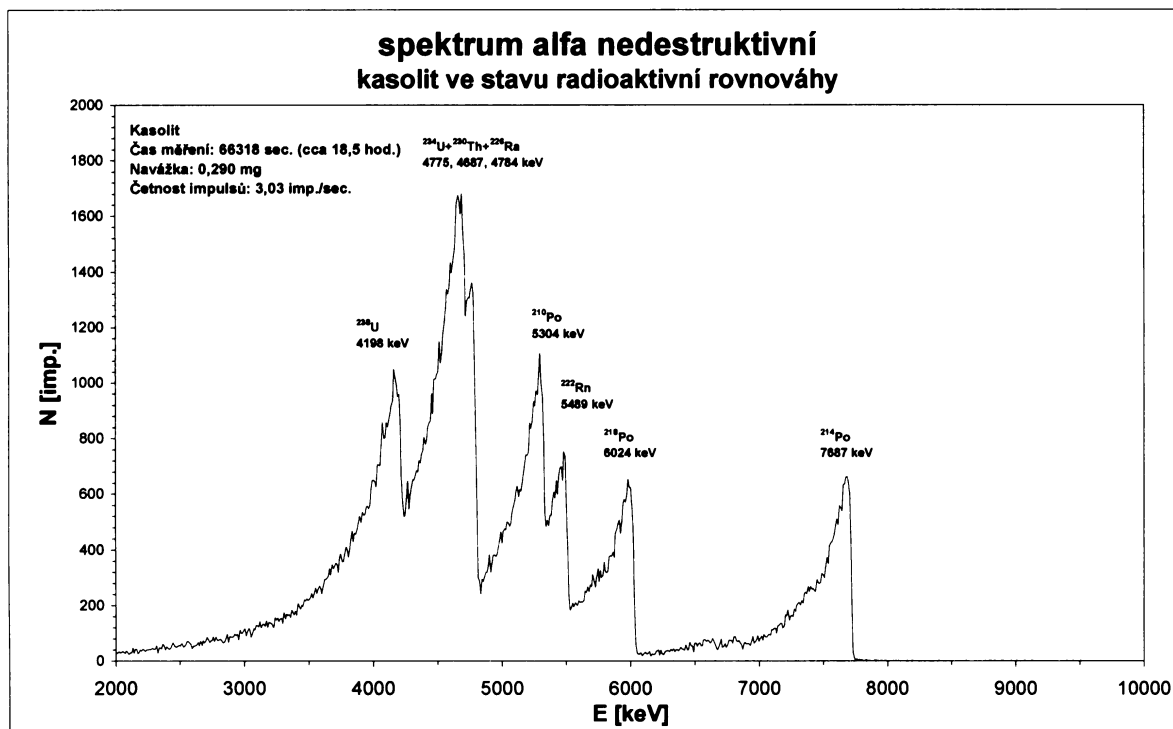
4.3.3. Podmínky měření

Průměrná doba měření vzorků i standardů byla v rozmezí 12 - 24 hod. Pokud aktivita vzorku byla nízká, doba měření se po vizuální kontrole přiměřeně prodloužila. U některých nízkoaktivních vzorků činila doba měření až 96 hod.

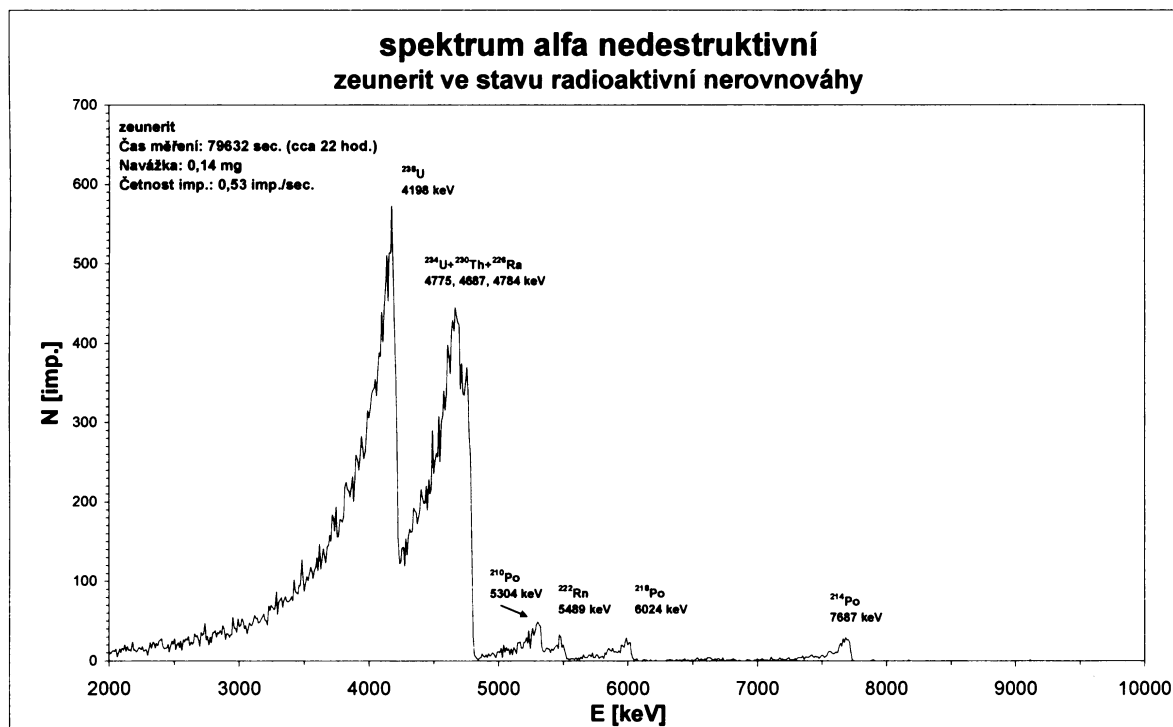
Souběžně s měřením vzorků byla prováděna kontrola pozadí detektoru. Tato měření se prováděla periodicky v intervalech přibližně po měsíci a doba měření byla cca 48 – 72 hod. Graf vývoje hodnot pozadí je uveden v příloze č.II.

4.4. Kvalitativní hodnocení vzorků nedestruktivní alfa spektrometrie

Kvalitativní hodnocení spekter bylo prováděno vizuálně, hodnocena přítomnost hlavních radionuklidů (^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Po , ^{214}Po) a odhadem posouzena radioaktivní rovnováha či nerovnováha. Celý soubor vzorků byl pak zpracován do tabulky (kap. 5.1.) a každý vzorek byl v textu samostatně zhodnocen. Velice důležité pro další postup byly výsledná spektra mladších fází nacházejících se v radioaktivní nerovnováze, především uranových sekundárních minerálů, které byly vybrány pro další měření metodou destruktivní alfa spektrometrie a datování pomocí izotopového páru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Vzorky v rovnovážném stavu totiž nelze použít pro měření stáří pomocí metody $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, proto byly dále hodnoceny již jen kvantitativně z hlediska koncentrací a aktivit přítomných radionuklidů. Při zpracování spekter byly nalezeny minerální fáze vyznačující se zvýšenou aktivitou neobvyklých asociací radionuklidů, např. beudantit, který neobsahuje iniciální uran, ale pouze dceřiné ^{230}Th , u jarositu byly nalezeny ve zvýšené míře rozpadové produkty řady ^{235}U . Příklady rovnovážného a nerovnovážného spektra dvou uranových sekundárních minerálů jsou uvedeny na obrázcích 9 a 10.

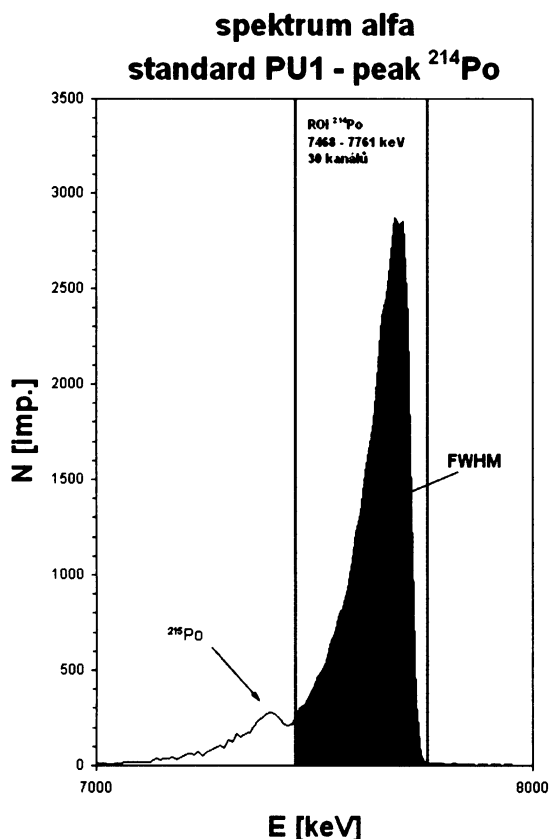


Obrázek 9: Alfa spektrum vzorku kasolitu ve stavu radioaktivní rovnováhy. Přítomné píky uranu i dceřiných rozpadových produktů mají vizuálně přibližně stejnou výšku.



Obrázek 10: Alfa spektrum zeuneritu ve stavu radioaktivní nerovnováhy. Převládají energetické píky obou izotopů uranu, dceřiné radionuklidy jsou zastoupeny minoritně. Tento vzorek byl datován metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

4.5. Kvantitativní hodnocení vzorků nedestruktivní alfa spektrometrie



Při experimentech kvantitativního hodnocení naměřených spektrálních dat byly nejprve prováděny pokusy o aplikaci programů pro vyhodnocení naměřených spekter metodou fitování píků pomocí analytických funkcí (Bortels a Collaers 1987, Bortels et al 1995, Bland 1998), kdy je tvar energetického maxima aproximován exponenciálně modifikovanou gaussovskou křivkou. Takové experimenty byly prováděny pomocí software Fityk (opensource na www.unipress.waw.pl/fityk autora Marcina Wojdyra z Ústavu vysokých tlaků polské akademie věd). Další pokusy o vyhodnocování fitováním byly činěny pomocí demo verze programu InterWinner (ORTEC) a zejména pomocí freeware programu WinALPHA (Noy et al. 2004).

Obrázek 11: Vymezení ROI pro izotop ^{214}Po a grafické znázornění velikosti FWHM. Šířku okna je potřeba zvolit tak, aby energetické píky jiných radionuklidů (v tomto případě ^{215}Po) nezasahovaly do vymezené oblasti.

Tyto experimenty se ukázaly být slepou uličkou z důvodu vysokého FWHM a tím i přílišného rozmytí naměřených spekter. Velká část vzorků

má špatnou statistiku a velmi vysoké chyby stanovení. V krajním případě lze výše uvedených metod použít maximálně pro pík ^{214}Po .

Nejvíce problémů činilo fitování komplikovaného multipletu $^{234}\text{U}+^{230}\text{Th}+^{226}\text{Ra}$, kde výpočetní algoritmus kolaboval. Pro nedestruktivní spektra je zřejmě použití pomocí fitování velmi omezeno a musela být hledána jiná, robustnější metoda jejich vyhodnocení.

Proto bylo přistoupeno k vyhodnocování spekter pomocí výpočtů četností energetických oken, výpočtu empirických koeficientů citlivosti a aplikaci empirických stripping koeficientů, umožňujících odečíst vliv chvostů degradovaných energií.

4.5.1. Koeficient citlivosti

Koeficient citlivosti byl stanoven na souboru 14-ti vzorků standardu PU1. Tento koeficient byl určen z plochy píku v okně ^{214}Po , pro které byla stanovena šířka 30 kanálů (293,8 keV). Vymezení energetického okna (ROI) je znázorněno na obrázku 10.

Princip výpočtu aktivity vzorku z naměřených intenzit:

Základní rovnicí je:

$$I = A \cdot a \tag{1}$$

kde:

Idetekovaná intenzita (četnost) na okně [imp./s]

Aaktivita vzorku [Bq]

akoeficient citlivosti [imp./s/Bq]

úpravou po odečtení pozadí (u vyšších aktivit můžeme zanedbat) lze vyčíslit koeficient citlivosti:

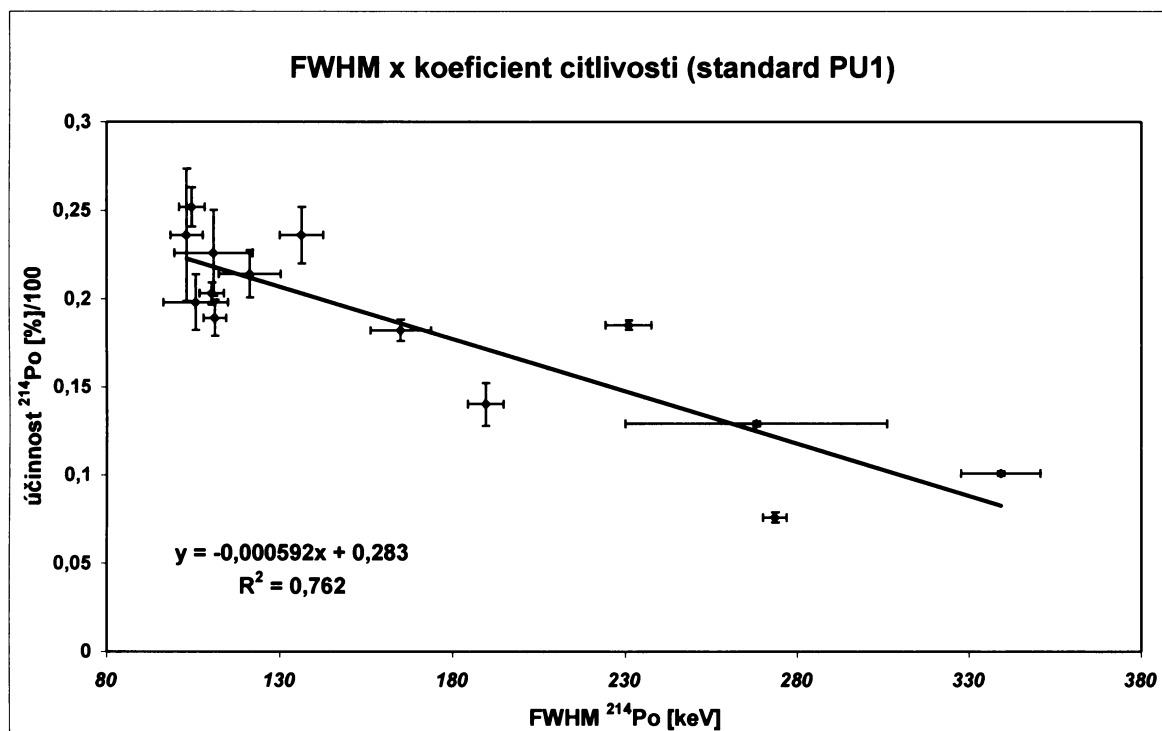
$$a = \frac{I_{214Po} - n_b}{A_{214Po}} \quad (2)$$

a koeficient citlivosti [imp./s/Bq]
 I_{214Po} naměřená četnost (intenzita) [imp./s]
 A_{214Po} skutečná aktivita [Bq]
 n_b četnost impulsů pozadí [imp./s]

Koeficient citlivosti však není nikdy konstantní, jeho velikost je závislá na velikosti FWHM:

$$a = f(FWHM) \quad (3)$$

Pro zjištění průběhu této závislosti byla připravena a měřena řada vzorků standardu PU1 s různým FWHM. Pro výpočet FWHM a chyby jeho stanovení byla použita metoda podle Fejgla (2003). Ze zjištěné závislosti byla spočtena regresní rovnice, podle které lze koeficient citlivosti vyčíslit u reálných vzorků (obrázek 12).



Obrázek 12: Graf závislosti FWHM ²¹⁴Po na účinnosti detekce (koeficientu citlivosti).

Regresní rovnice závislosti FWHM ²¹⁴Po na účinnosti detekce. Tato regrese stanovená na řadě rovnovážných standardů PU1 má parametry:

$$y = -0,000592x + 0,283 \quad \text{s hodnotou spolehlivosti: } R^2 = 0,762 \quad (4)$$

4.5.1.1. Stanovení koncentrace uranu na okně ²³⁸U

U vzorků s přítomností jak U tak Ra je na energetickém okně ²³⁸U přítomno také velké množství impulsů v podobě chvostu degradovaných energií. V tomto případě byl aplikován výpočet typu stripping, kdy je příspěvek těchto degradovaných energií matematicky odečten.

Je zřejmé, že v případě radioaktivní rovnováhy bude počet impulsů na okně ^{214}Po i na okně ^{238}U stejný pouze v případě pokud nebude docházet k degradaci energie emitovaných alfa částic. Druhou podmínkou je, že koeficient emanace je blízký nule (viz níže).

Tedy:

$$I_{238U} = I_{214Po} \quad (5)$$

V případě, že do okna ^{238}U přispívají degradované energie dostáváme intenzitu vyšší (označme ji \bar{I} s pruhem). Výše příspěvku degradovaných energií je úměrná aktivitě izotopů vyšších energií (především ^{226}Ra a jeho rozpadové produkty) a je také závislá na FWHM spektra. Příspěvek degradovaných energií lze odečíst pomocí stripping koeficientu α .

Tedy:

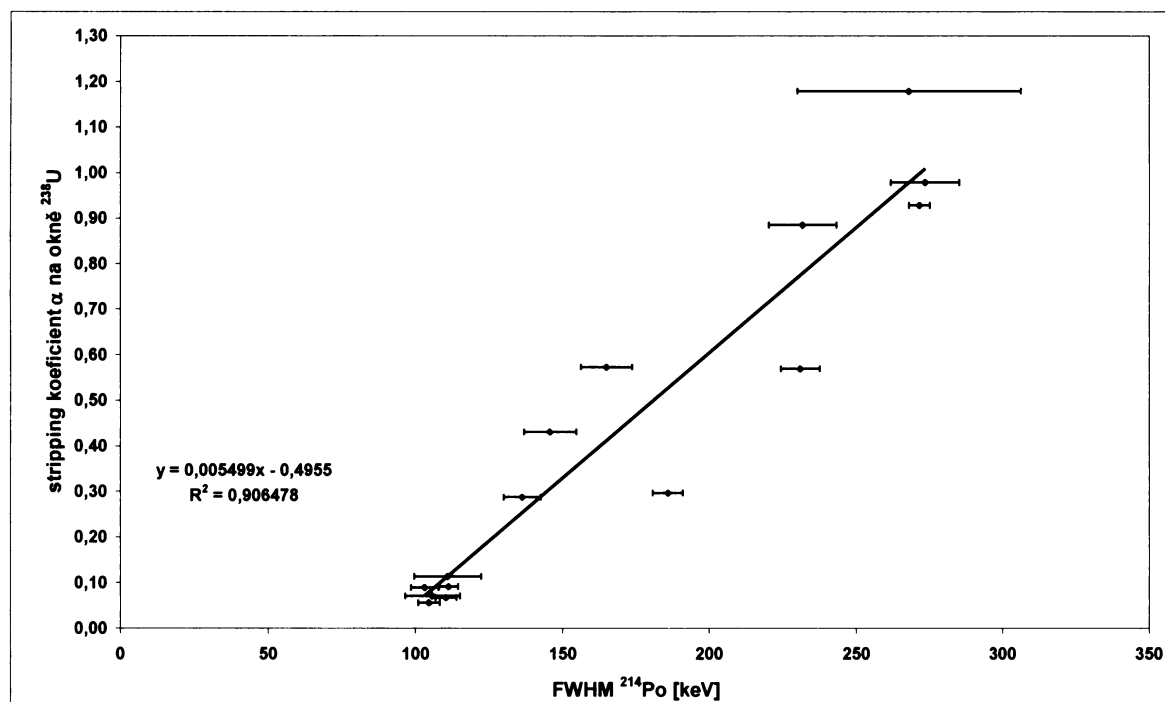
$$\bar{I}_{238U} = I_{238U} + I_{214Po} \cdot \alpha \quad (6)$$

při zohlednění rovnice (5) a úpravou lze získat koeficienty α :

$$\alpha = \frac{\left(\bar{I}_{238U} - I_{214Po} \right)}{I_{214Po}} \quad (7)$$

přičemž:

$$\alpha = f(\text{FWHM}) \quad (8)$$



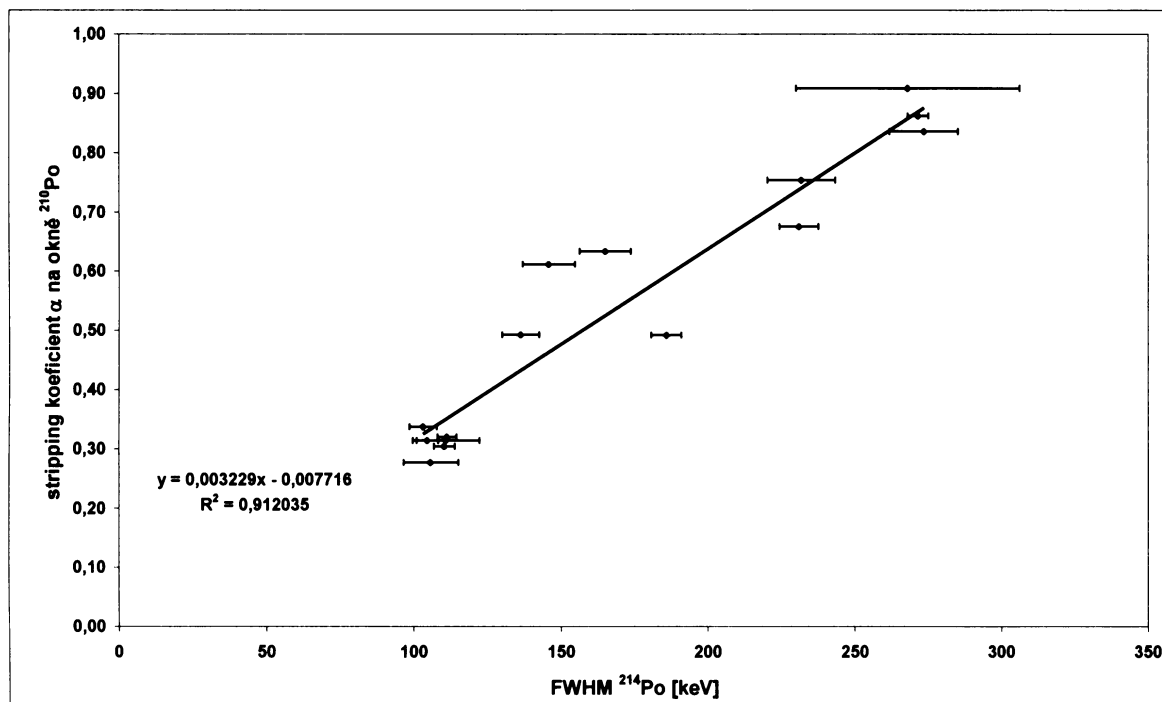
Obrázek 13: Graf závislosti stripping koeficientu α pro okno ^{238}U na FWHM píku ^{214}Po naměřeného na řadě rovnovážných standardů PU1.

Při znalosti stripping koeficientu α lze pro ROI ^{238}U použít stejný koeficient citlivosti jako pro ROI ^{214}Po (rovnice 2). Z řady rovnovážných standardů PU1 o různém FWHM byl vypočítán stripping koeficient α a sestavena regresní závislost obou veličin (obrázek 13).

Regresní rovnice závislosti stripping koeficientu α pro okno ^{238}U na FWHM píku ^{214}Po . Tato regrese stanovena na řadě rovnovážných standardů PU1 má parametry:

$$y = 0,005499x - 0,4955 \quad \text{s hodnotou spolehlivosti: } R^2 = 0,906478 \quad (9)$$

Stejným způsobem byl stripping koeficient α určen také pro energetické okno ^{210}Po .



Obrázek 14: Graf závislosti stripping koeficientu α pro okno ^{210}Po na FWHM píku ^{214}Po naměřeného na řadě rovnovážných standardů PU1.

Regresní rovnice závislosti stripping koeficientu α pro okno ^{210}Po na FWHM píku ^{214}Po . Tato regrese stanovena na řadě rovnovážných standardů PU1 má parametry:

$$y = 0,003229x - 0,007716 \quad \text{s hodnotou spolehlivosti: } R^2 = 0,912035 \quad (10)$$

U vzorků v radioaktivní nerovnováze i pro vzorky v radioaktivní rovnováze nebo v mírné nerovnováze byla zkoumána možnost stanovení konstanty citlivosti pomocí FWHM píku ^{238}U . Protože na rozdíl od vzorků v rovnováze není radionuklid ^{214}Po přítomen nebo jeho množství neumožňuje stanovení FWHM a přesnější přiřazení konstanty citlivosti, byla tato možnost hledána jako alternativa.

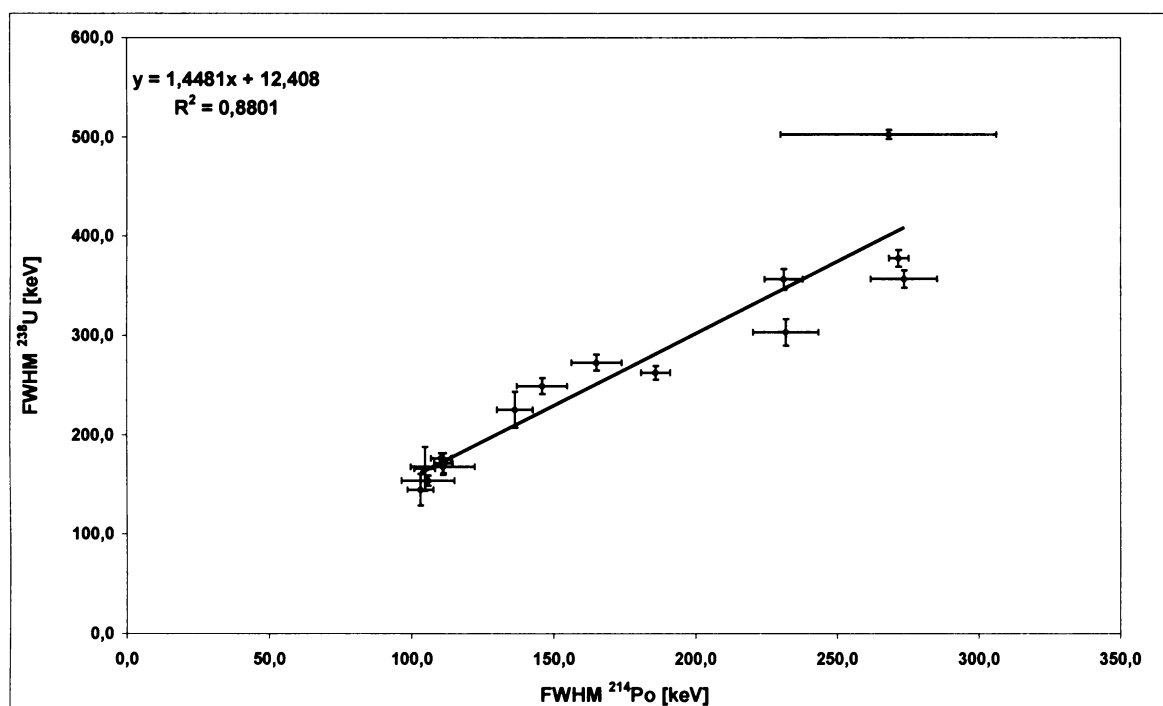
Zatímco emise alfa částic u píku ^{238}U probíhá ve dvou energetických hladinách 4198 keV (rel. intenzita 79%) a 4151 keV (rel. intenzita 20,9%), je emise alfa částice u nuklidu ^{214}Po monoenergetická 7686 keV (rel. intenzita 99,99%). Proto lze předpokládat, že pík ^{238}U bude mít FWHM poněkud vyšší.

Byl proveden výpočet FWHM ^{214}Po a ^{238}U na souboru 14-ti vzorků standardu PU1 a zkoumána možná závislost, která by umožnila její stanovení u radioaktivně nerovnovážných vzorků, kde je aktivita ^{214}Po velmi nízká.

Byly použity dvě metody výpočtu FWHM píku ^{238}U . Při první bylo jako báze píku bráno sedlo, kde na svah složeného píku nasazuje pík ^{238}U . Z tohoto nulového bodu je počítáno FWHM, které však nevystihuje plně skutečný charakter píku. Avšak poměr mezi FWHM ^{214}Po a ^{238}U neukázal v tomto případě průkaznou závislost.

Jako druhé metody bylo použito určení FWHM píku ^{238}U od nulové hladiny opět na stejném souboru rovnovážného standardu PU1. U vypočtených hodnot FWHM píků ^{238}U a ^{214}Po byla nalezena vzájemná závislost (obrázek 15).

Výsledky výpočtů byly uspokojivé a ověřily správnost postupu. Nyní bylo přistoupeno ke kvantifikaci spekter naměřených metodou nedestruktivní alfa spektrometrie. Na vzorky rovnovážné, či v blízkosti rovnováhy byl aplikován koeficient citlivosti určený na základě stanovení FWHM ^{214}Po . V případě nerovnovážných vzorků, kdy nebylo možné určit FWHM ^{214}Po bylo určeno FWHM ^{238}U (a citlivost pro okno ^{238}U na základě tohoto FWHM). Citlivost pro ostatní radionuklidy byla odvozena z FWHM ^{214}Po vyčísleného nepřímo za použití regresní rovnice (rovnice 11)



Obrázek 15: Graf závislosti FWHM ^{238}U na FWHM ^{214}Po . Naměřeno na sadě rovnovážných standardů PU1. FWHM píku ^{238}U bylo určováno od nulové hladiny. Chybové úsečky vyjadřují velikost 1 sigma.

Regresní rovnice závislosti FWHM ^{238}U na FWHM ^{214}Po . Tato regrese stanovena na řadě rovnovážných standardů PU1 má parametry:

$$y = 1,4481x + 12,408 \quad \text{s hodnotou spolehlivosti: } R^2 = 0,8801 \quad (11)$$

4.5.2. Vliv emanace na vyhodnocení vzorků

U některých vzorků bylo z kvalitativního hodnocení patrné, že jsou ve zdánlivě nerovnováze, kdy ^{226}Ra bylo v rovnováze s U, ale další rozpadové produkty řady (^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Po) se nacházely v nerovnovážném stavu. Je to způsobeno zvýšenou emencí vzorku. Při rozpadu ^{226}Ra vzniká ^{222}Rn , plyný prvek s krátkým poločasem rozpadu (3,82 dne), který, pokud je vzorek dostatečně porézní, uniká do prostoru a jeho dceřiné produkty vznikají mimo vzorek. Koeficient emanace je pak závislý na porositě vzorku. Čím více je materiál porézní, tím více ^{222}Rn uniká mimo vzorek a tím je také větší tato zdánlivá nerovnováha.

Kritérium pro zjištění zda jde o vzorek ve stavu radioaktivní nerovnováhy či o zvýšený koeficient emanace je poměr mezi píkem ^{214}Po a píky dceřiných produktů řady ^{235}U (^{211}Bi , ^{215}Po , ^{219}Rn), který je při vizuálním hodnocení spekter patrný.

Byl proveden pokus vyjádřit možnou matematickou závislost, ale ta nebyla v tomto případě prokázána a výsledky byly hodnoceny jako nepoužitelné. Vysvětlením mohou být relativně nízké četnosti impulsů v energetických oknech rozpadových produktů řady ^{235}U .

Z tohoto důvodu nebyl dále koeficient emanace u vzorků kvantitativně hodnocen. Lze připustit, že v případě některých poréznějších vzorků může mít negativní vliv na stanovení ^{226}Ra na okně ^{214}Po .

Neurčitost stanovení

Při kvantifikaci výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie se vyskytují neurčitosti dvou druhů. První z nich je neurčitost měření četnosti impulsů na energetickém okně. Tu lze vyjádřit jako odmocninu z počtu naměřených impulsů (známá jako counting error). Je závislá na aktivitě měřeného vzorku a na době měření. V našem případě se typicky pohybuje v rozmezí 1 % v případě vysokoaktivních minerálů (uraninit) až po 30 % v případě nejméně aktivních vzorků, kdy se již výrazně projevuje vliv pozadí detektoru.

Druhou neurčitostí, podstatně se projevující ve výsledných koncentracích je chyba vážení vzorku. Ta se pohybuje v rozmezí 0,4 až 20,4 %, nejčastěji však v rozmezí 3 – 5 %. Extrémním případem je preparát minerálu masuyitu, kde z důvodu malého množství vzorku byla navážka pouze 16 μg a vyčíslená neurčitost vážení pak dosáhla 77,4 %.

Při nízkých navážkách hodnota neurčitosti roste, spektra mají však vysoké rozlišení (nízké FWHM). V případě vysokých navážek je neurčitost vážení nízká, spektra jsou však vlivem degradovaných energií rozmytá, což znesnadňuje jejich vyhodnocení. Je tedy nutno mezi oběma faktory nalézt kompromis, který leží u navážek mezi 200 – 300 μg .

Pro stanovené výsledné neurčitosti měření je použit součet obou, přičemž vyšší je v obvyklých případech neurčitost vážení.

Tabulka 5: Rovnovážný standard PU1. V tabulce jsou uvedeny FWHM píků na ROI ^{238}U a ^{214}Po s neurčitostí stanovení [keV] a koeficient citlivosti (účinnost detekce).

STANDARD PU1					
vzorek	FWHM ^{214}Po [keV]	neurčitost FWHM [keV]	FWHM ^{238}U [keV]	neurčitost FWHM [keV]	koeficient citlivosti
HU1_S1	165,0	8,75	151,6	2,82	0,182
HU1_S2	145,9	8,90	153,36	5,71	0,214
HU1_S3	136,3	6,33	165,79	4,92	0,236
HU1_S4	185,9	5,18	173,77	5,83	0,140
HU1_S5	111,0	11,34	146,91	7,85	0,226
HU1_S6	105,7	9,32	146,01	6,24	0,198
HU1_S7	103,1	4,67	120,52	6,15	0,236
HU1_S8	111,2	3,25	141,41	4,38	0,189
HU1_S9	104,6	3,63	141,34	6,48	0,252
HU1_S10	110,3	3,49	161,17	41,62	0,203
HU1_S11	231,0	6,63	153,7	4,64	0,185
HU1_S12	268,1	38,09	170,55	5,07	0,129
HU1_S13	271,6	3,50	145,0	4,72	0,102
HU1_S14	273,5	11,70	158,67	3,33	0,076
průměr	165,9	8,91	152,13	7,84	0,183
směrodatná odchylka	65,2	---	13,28	---	0,051

4.5.3. Použité standardy

Aby mohlo být vyhodnocení provedeno s co nejvyšší přesností a správností, bylo nutné provést opakovaná měření standardů, výsledky pro ověření aplikovat na referenčních materiálech a poté provést výpočet aktivit a obsahů radionuklidů na souboru zkoumaných vzorků.

4.5.3.1. Standard PUI

Tento materiál byl vybrán za hlavní standard, který se nachází ve stavu radioaktivní rovnováhy. Bylo stanoveno FWHM ^{238}U a ^{214}Po a vypočítán koeficient citlivosti (účinnost detekce). U standardu PUI byl gama spektrometricky zjištěn také koeficient emanace, jehož hodnota je blízká nule:

$$K_{em} = -0,57 (\pm 1,01\% [2 \text{ sigma}])$$

4.5.3.2. Opakovaná měření vybraného vzorku standardu PUI

Pro zjištění přesnosti měření byl opakovaně proměřován vybraný vzorek standardu PUI. Poté byl proveden výpočet FWHM na oknech ^{238}U a ^{214}Po . Vypočtené FWHM pak bylo použito k výpočtu koncentrace uranu na okně ^{238}U . Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 6. Grafické znázornění výsledků je uvedeno na obrázku 16.

Tabulka 6: Opakované měření standardu PUI (stejný disk). V tabulce je uvedeno FWHM píku ^{214}Po a neurčitost stanovení FWHM [keV], obsah uranu [%U], neurčitost stanovení obsahu uranu [%U], obsah ekvivalentu uranu [%eU] na okně ^{214}Po s neurčitostí stanovení [%eU]. Získaná data jsou zprůměrovaná a je u nich vypočtena směrodatná odchylka. Velikost neurčitosti je vyjádřena 1 sigma. Pro přepočítání koncentrací eU [%] na aktivitu [Bq/g] lze použít vztah: $A_{[Bq/g]} = eU[\%] * 123,5$

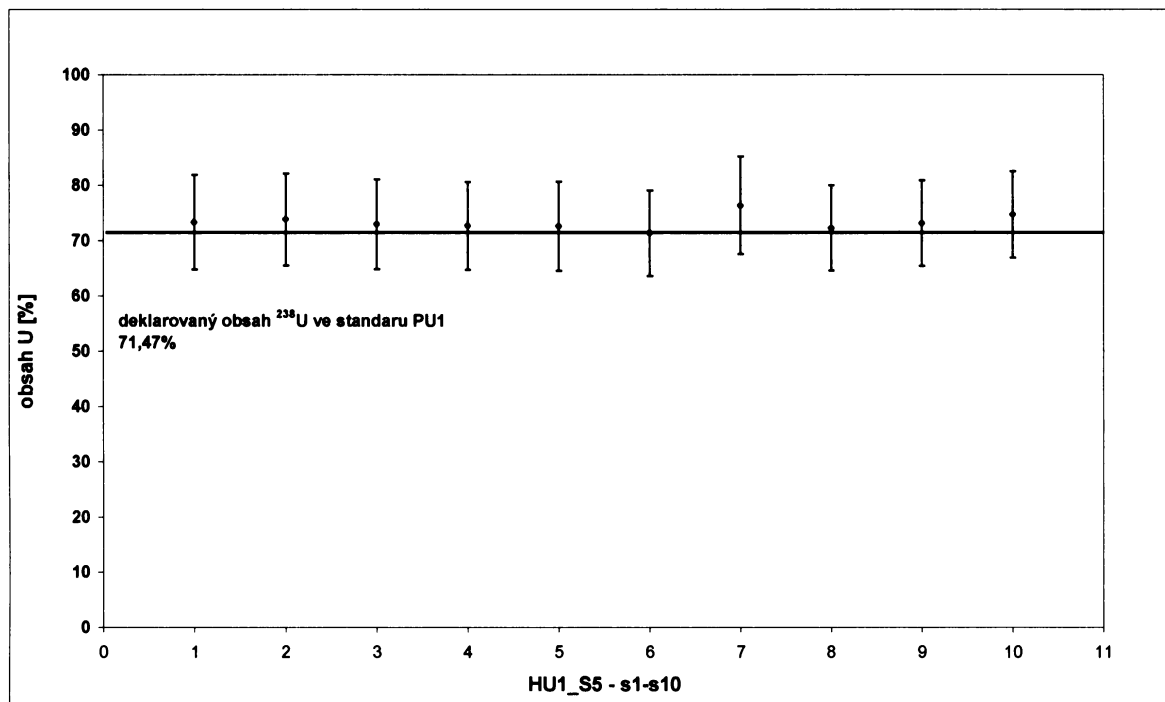
vzorek	FWHM ^{214}Po	neurčitost FWHM [%]	obsah U na okně ^{238}U [%]	sigma [%]	obsah eU na okně ^{214}Po [%]	sigma [%]
HU1S5_1	113,24	5,98	73,33	8,55	73,00	8,14
HU1S5_2	89,24	6,14	73,84	8,35	66,29	7,36
HU1S5_3	105,26	12,48	72,96	8,16	72,28	7,83
HU1S5_4	104,51	15,86	72,67	7,94	72,29	7,68
HU1S5_5	105,19	5,64	72,60	8,04	73,14	7,85
HU1S5_6	105,61	5,96	71,35	7,76	70,71	7,49
HU1S5_7	104,60	3,74	76,39	8,81	72,07	8,04
HU1S5_8	105,28	4,36	72,30	7,70	72,11	7,51
HU1S5_9	104,56	7,79	73,15	7,74	71,24	7,39
HU1S5_10	101,82	9,77	74,74	7,83	71,71	7,39
průměr	103,9	7,77	73,33	8,09	71,48	7,67
směrodatná odchylka	6,62	---	1,33	---	1,86	---

Tabulka 7: Standard $\text{UO}_{2,22}$. V tabulce jsou uvedeny FWHM píků na ROI ^{238}U s neurčitostmi stanovení a koeficient citlivosti (účinnost detekce) s neurčitostí stanovení. Velikost neurčitosti stanovení koeficientu citlivosti je 1 sigma.

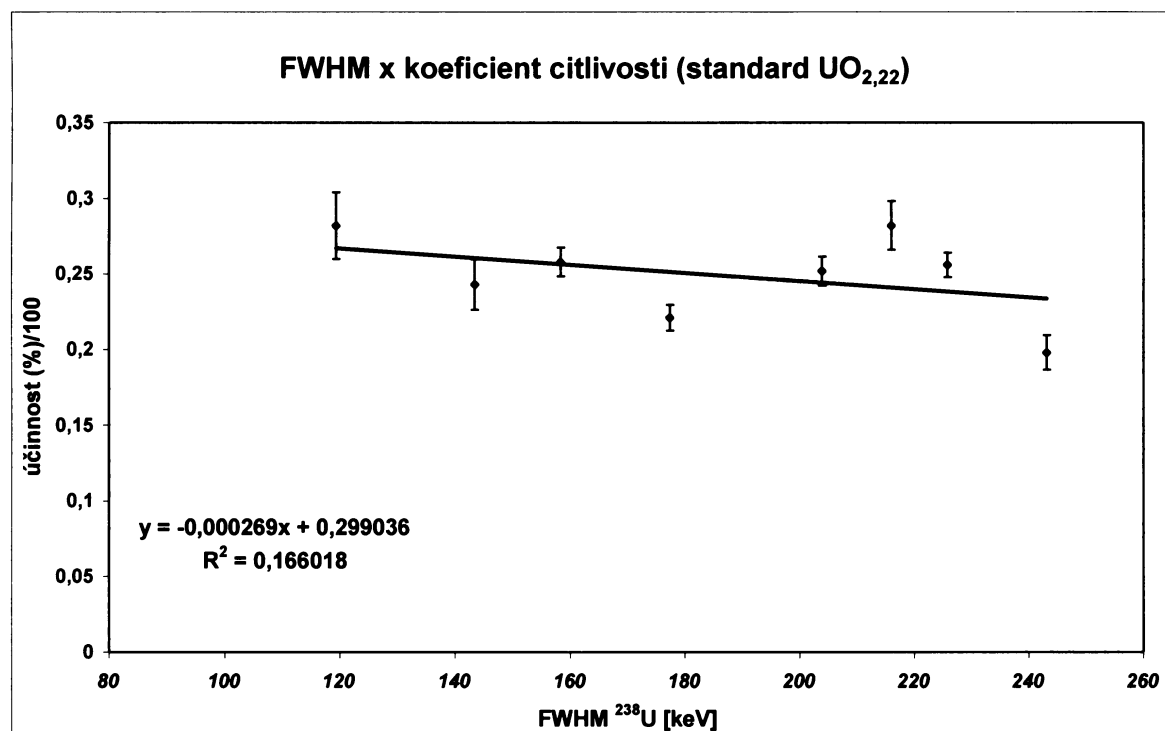
STANDARD $\text{UO}_{2,22}$				
vzorek	FWHM ^{238}U [keV]	neurčitost FWHM [keV]	koeficient citlivosti	sigma koeficientu citlivosti
$\text{UO}_{2,22}$ S1	216,05	3,83	0,282	0,0108
$\text{UO}_{2,22}$ S2	203,97	2,99	0,252	0,0075
$\text{UO}_{2,22}$ S3	225,78	4,31	0,256	0,0110
$\text{UO}_{2,22}$ S4	143,46	16,92	0,243	0,0411
$\text{UO}_{2,22}$ S5	119,38	10,49	0,282	0,0296
$\text{UO}_{2,22}$ S6	158,38	6,04	0,258	0,0156
$\text{UO}_{2,22}$ S7	243,12	8,27	0,198	0,0164
$\text{UO}_{2,22}$ S8	177,40	3,77	0,221	0,0083
průměr	185,94	7,08	0,25	0,02
směrodatná odchylka	40,55	---	0,03	---

4.5.3.3. Standard $UO_{2,22}$

Tento materiál byl vybrán za hlavní standard pro měření vzorků, které se nachází ve stavu radioaktivní nerovnováhy. U standardu bylo stanoveno FWHM ^{238}U a vypočítán koeficient citlivosti (účinnost detekce). Výpočty koeficientu citlivosti s chybou stanovení jsou uvedeny v tabulce 7.



Obrázek 16: Přehled naměřených koncentrací uranu opakovaného měření u standardu PU1 s deklarovaným obsahem uranu 71,47%. Měřeno na energetické linii ^{238}U . Velikost chybových úseček je jedna sigma.



Obrázek 17: Graf závislosti FWHM ^{238}U na účinnosti detekce (koeficient citlivosti) u nerovnovážného standardu $UO_{2,22}$.

Regresní rovnice závislosti FWHM ^{238}U na koeficientu citlivosti. Tato regrese stanovena na řadě nerovnovážných standardů $\text{UO}_{2,22}$ má parametry:

$$y = -0,000269x + 0,299036 \quad \text{s hodnotou spolehlivosti: } R^2 = 0,166018 \quad (12)$$

4.6. Destruktivní alfa spektrometrie

Tato metoda umožňuje přesnější stanovení aktivit některých specifických radionuklidů ve studovaných vzorcích, neboť způsob přípravy (separace pomocí specifického sorbentu, elektrodepozice) umožní na disku vytvořit tenkou homogenní vrstvičku se vzorkem, což významně snižuje FWHM (angl. Full Width at Half Maximum – šířka píku v polovině jeho výšky). Tím se velice usnadní stanovení oken ROI (angl. Region of Interest – oblast zájmu), neboť energetická spektra zkoumaných radionuklidů díky sníženým množstvím pulsů degradovaných energií nepřesahují vymezená okna a lze tedy dosáhnout přesnějších výsledků při statistickém vyhodnocení. Toto je nespornou výhodou této metody.

Další velkou výhodou této metody je, že při separaci dojde k odstranění interferujících radionuklidů, jejichž energetická spektra mohou zasahovat do vymezených oken (ROI), což může při statistickém vyhodnocení významně zvýšit chybu a tím zhoršit celkový výsledek.

Nevýhoda metody spočívá hlavně ve vysoké náročnosti při přípravě vzorků, která obnáší velké množství dílčích kroků chemického separačního postupu, je časově i materiálně náročná a vyžaduje vysokou přesnost práce.

Tabulka 8: Přehled vzorků pro destruktivní alfa spektrometrii a jejich ředění. V tabulce je zleva: označení vzorků, minerál, způsob chemického rozkladu, obsah uranu (u hodnot označených hvězdičkou jde o přibližnou koncentraci), navážka vzorku (u vzorku masuytu a metaautunitu byl celý vzorek spotřebován pro nedestruktivní alfu, proto byl proveden pouze kyselinový oplach z disku po změření, u vzorků metatorbernit a zeuneritu bylo rozpuštěno pouze nevažitelné množství; u těchto vzorků byl obsah uranu odvozen z chemického vzorce minerálu), koncentrace uranu přepočtená na mg/l, aktivita Bq/ml a objem roztoku v ml o aktivitě 1 Bq. U vzorků s malou (neznámou) navážkou je v posledním sloupci uveden objem k separaci s dávkou vnitřního standardu 0,5 Bq, u vzorků označených ve sloupci navážka písmenem M byl dávkován vnitřní standard o aktivitě 0,25 Bq. Pro přepočet koncentrace uranu [mg/ml] na objemovou aktivitu [Bq/ml] lze použít vztah: $A_{[\text{Bq/ml}]} = U_{[\text{mg/ml}]} * 12,35$

vzorek	minerál	rozklad	obsah uranu [%]	navážka [mg]	koncentrace uranu [mg/l]	aktivita [Bq/ml]	množství s aktivitou 1 Bq [ml]	množství s aktivitou 0,5 Bq a méně [ml]
1J2_2	kasolit	HF+HClO4	33,97	1,138	15,46	0,191	5,24	-
2J2_3B	kasolit	HF+HClO4	32,19	6,433	102,93	1,271	0,787	-
1J2_5	widenmanit	HF+HClO4	25,94	20,82	216,0	2,668	0,375	-
J_6	metatorbernit	HNO3	*48	M	-	-	-	25,0
2J2_10A	kasolit	HF+HClO4	*40	1,892	30,27	0,374	2,675	-
1J1_1	metalodevit	HNO3	*45	0,192	3,46	0,0427	23,43	11,715
1J1_5	zeunerit	HNO3	*45	0,202	3,64	0,0449	22,27	11,135
1J1_7	zeunerit	HNO3	*45	M	-	-	-	25,0
2J6_1	metaautunit	HNO3	*48	M	-	-	-	25,0
1J3_1	masuyt	HNO3	*62	M	-	-	-	25,0

4.6.1. Výběr vzorků pro destruktivní alfa spektrometrii

Výběr vzorků pro měření metodou destruktivní alfa spektrometrie byl proveden na základě kvalitativního vyhodnocení výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie (kap. 4.4.), která svou jednoduchostí a relativní nenáročností umožňuje rychlé posouzení obsahu celého souboru radionuklidů obsažených ve vzorku. Hlavními kritérii výběru byla přítomnost uranu a zároveň radiochemické nerovnováhy typu $\text{U} > \text{Ra}$, která dává předpoklad pro možnost určení stáří vzorku metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Na základě posouzení dle výše uvedených kritérií byl vybrán tento soubor vzorků:
**3x kasolit (1J2_2; 2J2_3B; 2J2_10A), 2x zeunerit (1J1_5; 1J1_7), lodevit (1J1_1),
widenmannit (1J2_5), metaautunit (2J5_1), masuyit (1J3_1) a metatorbernit (J_6)**

4.6.2. Příprava vzorků pro destruktivní alfa spektrometrii

Po výběru vhodných vzorků byl proveden jejich chemický rozklad. Podle chemismu vzorku byl proveden jeho rozklad buď pomocí HF + HClO₄ (silikátové minerály), nebo HNO₃ (oxidy, karbonáty, sulfáty, fosfáty, arsenáty). V dalším kroku byla v získaných roztocích metodou ICP-MS stanovena hmotnostní koncentrace uranu, aby bylo možno provést dávkování vnitřního standardu ²³²U/²²⁸Th. (tabulka 8). Po těchto krocích bylo přistoupeno k samotné přípravě vzorků pro měření destruktivní alfa spektrometrií.

Separace uranové a thoriové frakce byla prováděna pomocí chromatografického extrakčního činidla UTEVA[®] (firma Eichrom Technologies). Byla použita metodika separace U a Th podle Horwitze (1993), Maxwella (1998) a interní předpis SÚRO (Stanovení izotopů uranu ve spadech, metodika B). Uvedené analytické předpisy však pro svá specifika nevykazovaly parametry potřebné pro náš konkrétní případ, proto bylo přikročeno k jejich modifikaci, lépe vyhovující řešení daného úkolu.

V první sérii pokusů byly výsledky separace velice neuspokojivé. Podařilo se oddělit od sebe thoriovou i uranovou frakci, avšak získané frakce obsahovaly stále příměsi nežádoucích prvků (uranová frakce příměs thoria a naopak). V dalším kole pokusů byla provedena separace dílčích frakcí dle jednotlivých dávek promývacích činidel a u každé frakce zvlášť bylo změřeno alfa spektrum. Tímto bylo zjištěno, kdy přesně dochází k oddělení frakcí a tento přechod byl v dalších fázích pokusů eliminován (odpadní frakce). Po této úpravě bylo dosaženo o poznání lepších výsledků, avšak ještě ne zcela optimálních. V další sérii bylo přistoupeno ke změně koncentrací a objemů promývacích roztoků. V osmé sérii se povedlo získat čisté frakce již bez nežádoucích příměsí.

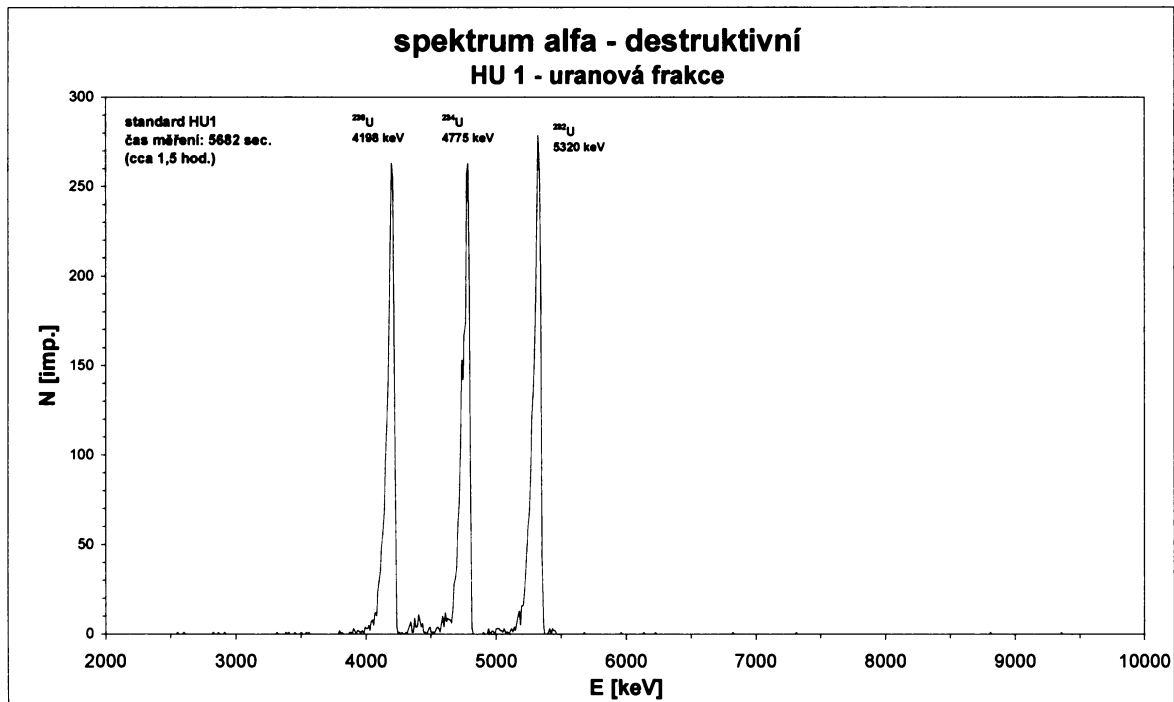
Nyní bylo možno přistoupit k provedení ověřovací série. Jako zkušební vzorek pro optimalizaci metody separace byl použit standard HU1 (Harwell uraninite, rovnovážný uraninit distribuovaný jako roztok v HNO₃) a vnitřní standard ²³²U/²²⁸Th. Aktivita vzorku HU1 byla dávkována 0,995 Bq/ml., vnitřní standard ²³²U pak dávkován na aktivitu 1 Bq/ml.

Výsledky ověřovací série potvrdily vhodnost úpravy postupu separace a ačkoliv docházelo ke slabým průnikům izotopů uranu do thoriové frakce bylo přesto přistoupeno k samotné aplikaci na výše uvedených vzorcích. Jako reparační krok byl malý podíl uranu z thoriové frakce matematicky odečten. Dalším krokem byl výpočet množství potřebného rozloženého vzorku pro samotnou separaci a měření. Vzorek pro separaci byl dávkován o přibližné aktivitě 1 Bq, aby tak jeho aktivita byla podobná s aktivitou vnitřního standardu. U vzorků slabě aktivních byl dávkován vnitřní standard o aktivitě 0,5 či 0,25 Bq (tabulka 8).

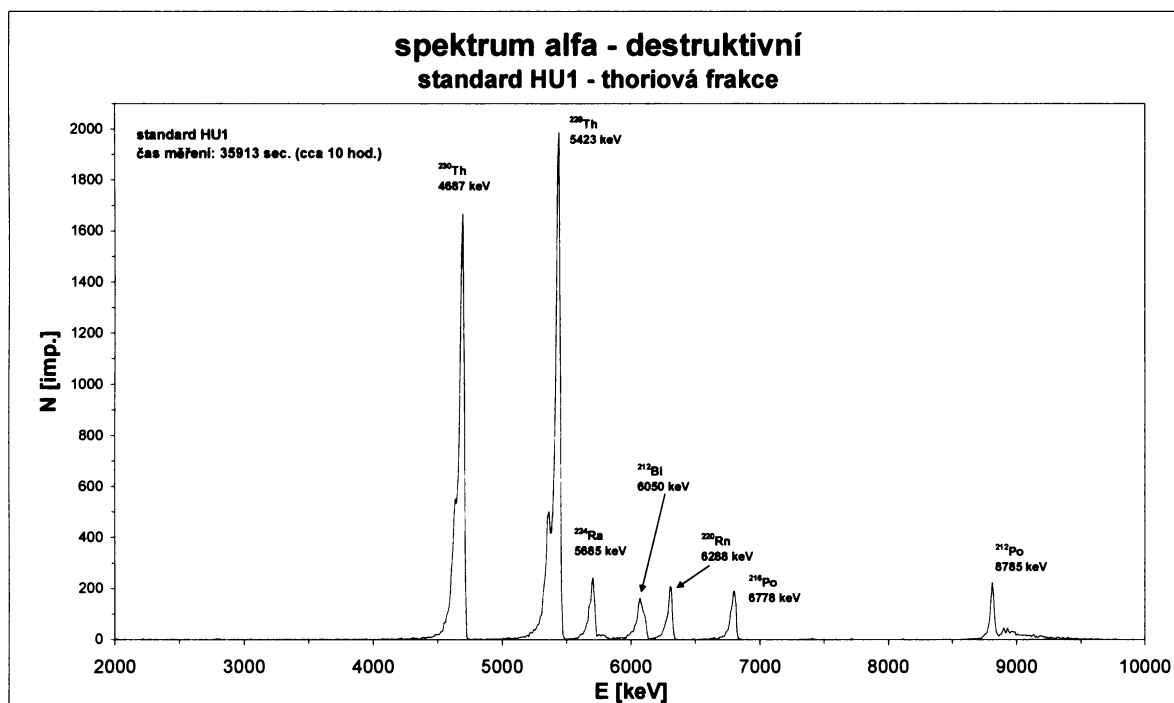
Po separaci byla provedena elektrodepozice získaných frakcí na nosiče. Při elektrolýze bylo použito rozdílného proudu pro každou frakci zvlášť z důvodu uspokojivých výtěžků. Pro frakci obsahující Thorium probíhala elektrodepozice při konstantním proudu 0,9 A po dobu 1 hod., pro uranovou frakci bylo použito konstantního proudu 0,6 A po dobu 1 hod. Tyto hodnoty byly stanoveny experimentálně při měření zkušební série standardu HU-1 (Harwell uraninite).

Pro elektrodepozici je důležitá hodnota proudu na jednotku plochy [A/cm²]. Pro uranovou frakci činí 0,22 A/cm², pro thoriovou frakci 0,34 A/cm². Tyto hodnoty byly získány vydělením exponované plochy disku (průměr aktivní plochy disku je 1,845 cm) při elektrodepozici proudem platným pro jednotlivé frakce.

Podrobný postup přípravy vzorků pro destruktivní alfa spektrometrii je uveden v příloze č.IV.



Obrázek 18: Separovaný standard HU1 ze zkušební série měřený metodou destruktivní alfa spektrometrie, uranová frakce. Energetické píky izotopů ^{238}U , ^{234}U a ^{232}U . Malý pík mezi izotopy ^{238}U a ^{234}U je energetické maximum izotopu ^{235}U .



Obrázek 19: Separovaný standard HU1 ze zkušební série měřený metodou destruktivní alfa spektrometrie, thoriová frakce. Energetické píky izotopů ^{230}Th a ^{228}Th . Ve spektru je možno vidět i energetická maxima krátkodobých rozpadových produktů ^{228}Th .

5. VÝSLEDKY STANOVENÍ AKTIVIT RADIONUKLIDŮ A STÁŘÍ VZORKŮ

5.1. Kvalitativní vyhodnocení výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie

Kvalitativní vyhodnocení bylo provedeno vizuálním zhodnocením naměřených spekter, kdy byla provedena identifikace jednotlivých radionuklidů.

Tabulka 9: Kvalitativní vyhodnocení spekter získaných metodou nedestruktivní alfa spektrometrie. Slovní zhodnocení výsledků je uvedeno v textu (kap. 5.1.1)

VZOREK	minerál	přítomné radionuklidy a radioaktivní rovnováha	poznámka
1J1_1	lodevit	nerovnovážný U, Ra → 0	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ datování
1J1_5	zeunerit	nerovnováha, U >> Ra	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ datování
1J1_7	zeunerit	nerovnovážný U, Ra → 0	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ datování
1J1_8	beudantit	^{230}Th >> ^{210}Po > ^{226}Ra , uran není přítomen	
1J1_9	galenit	U=Ra? nelze přesně stanovit, nízký koeficient emanace	slabě aktivní vzorek
1J1_10	ilmonit	U=Ra, radioaktivní rovnováha, nízký koeficient emanace	
1J2_1B	goethit + kasolít	U=Ra, radioaktivní rovnováha, nízký koeficient emanace	
1J2_2	kasolít	U=Ra?, radioaktivní rovnováha?	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ datování
1J2_5	widenmannit	U=Ra?, radioaktivní rovnováha?, vysoký koef. emanace	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ datování
1J3_1	masuyit	nerovnováha?, U >> Ra ?	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ datování
1J4_2	Mn-oxidy	Ra, U→0, zvýšený koeficient emanace	
1J5_1	pyromorfit	U=Ra, radioaktivní rovnováha	
1J5_2	pyromorfit	U=Ra, radioaktivní rovnováha, nízký koeficient emanace	
2J1_1	cerusit	U=Ra? nelze přesně stanovit	velice nízká aktivita vzorku
2J1_3	pyromorfit	U=Ra, radioaktivní rovnováha	
2J1_4	pyromorfit	U=Ra, zvýšené množství ^{210}Po ?	
2J1_5	Mn-oxidy	U=Ra, radioaktivní rovnováha	
2J2_1	widenmannit	nerovnovážný U >> ^{210}Po , Ra → 0	
2J2_2	anglesit	U=Ra, radioaktivní rovnováha	slabě aktivní vzorek
2J2_3B	kasolít	U=Ra, radioaktivní rovnováha	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ datování
2J2_10A	kasolít	nerovnováha U > Ra?, vysoký koeficient emanace?	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ datování
2J2_11	U-Pb oxid (amorf.)	nerovnovážný U, Ra → 0	
2J2_12	galenit	U=Ra? nelze přesně stanovit	velice nízká aktivita vzorku
2J2_13	cerusit	U=Ra? nelze přesně stanovit	velice nízká aktivita vzorku
2J4_1	kasolít	U=Ra, radioaktivní rovnováha	
2J5_1	metaautunit	nerovnovážný U, Ra → 0	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ datování
2J5_3	Mn-oxidy	nerovnovážný U >> Ra, vysoký koeficient emanace?	
2J5_4	Mn-oxidy	Ra >> U, zvýšený koeficient emanace?	
2J5_5	uranové černé	U=Ra, radioaktivní rovnováha?, vysoký koef. emanace?	
2J5_6	Jarosit	^{227}Th , ^{223}Ra , ^{219}Rn , ^{215}Po a ^{211}Bi > ^{210}Po > ^{226}Ra	mateřský nuklid: ^{227}Ac (není a zářič)
2J5_7	Jarosit	^{227}Th , ^{223}Ra , ^{219}Rn , ^{215}Po a ^{211}Bi > ^{210}Po = ^{226}Ra	mateřský nuklid: ^{227}Ac (není a zářič)
2J5_8	uraninit	U=Ra, radioaktivní rovnováha	
2J5_9	Mn-oxidy	U=Ra, radioaktivní rovnováha	
2J5_10	uraninit	U=Ra, radioaktivní rovnováha	
8J1	uraninit	U=Ra, radioaktivní rovnováha	
J_6	metatorbernit	nerovnovážný U >> Ra	vybrán pro $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ datování
J_9	zinkzippelit	nerovnovážný U, Ra → 0	
J1	uraninit	U=Ra, radioaktivní rovnováha	

Z vyhodnocených spekter minerálů byl vybrán soubor vzorků vhodných pro další zpracování pomocí metody destruktivní alfa spektrometrie. Výsledky kvalitativního hodnocení spekter jsou uvedeny v tabulce 9.

5.1.1. Hodnocení spekter získaných metodou nedestruktivní alfa spektrometrie

Tato kapitola je věnována podrobnému vyhodnocení alfa spekter jednotlivých vzorků.

1J1_1 - lodevit - ve spektru jsou přítomny pouze energetické píky ^{238}U a ^{234}U (?), vizuálně prakticky nelze zjistit přítomnost ^{230}Th díky jeho podobné energii s izotopem ^{234}U . Obsah ^{226}Ra je blízký 0. Vzorek se nachází ve stavu radioaktivní nerovnováhy z čehož lze usuzovat na jeho nedávný vznik. Byl proto určen pro zpracování metodou destruktivní alfa spektrometrie a k datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

1J1_5 – zeunerit – ve spektru dominují izotopy ^{238}U a ^{234}U . Je přítomno v malém množství ^{230}Th , lze tak soudit podle obsahu dceřiných izotopů této rozpadové řady. Obsah ^{226}Ra je nízký, ale ne blízký nule. Z vizuálního hodnocení lze usuzovat na vzorek nevelkého stáří. Tento vzorek je též vhodný pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

1J1_7 – zeunerit – vykazuje podobné spektrum jako předchozí vzorek. Odebrán byl nedaleko vzorku předchozího. Dle nízkých aktivit rozpadových produktů (^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Po a ^{210}Po) lze usuzovat na nízký obsah ^{226}Ra , který je nejspíše blízký nule. Vzorek byl taktéž vybrán jako vhodný pro datování $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

1J1_8 – beudantit – spektrum tohoto minerálu vykazuje úplnou nepřítomnost uranu. Je přítomno ^{230}Th , které však není v radioaktivní rovnováze se svými dceřinými produkty. Obsah ^{226}Ra je nízký, dokonce je nižší než obsah ^{210}Po . Z pozorované nerovnováhy lze usuzovat na nevelké stáří minerálu. Thorium bylo pravděpodobně minerálem sorbováno z okolí kde je k dispozici jako produkt rozkladu uraninitu.

1J1_9 – galenit – spektrum se jeví jako rovnovážné, avšak rovnováhu nelze vizuálně přímo určit kvůli velmi slabé aktivitě vzorku (spektrum má nezřetelné přechody mezi píky). U vzorku se vyskytuje vyšší podíl dceřiných izotopů rozpadové řady ^{235}U , což může být způsobeno slabě zvýšenou emanací vzorku.

1J1_10 – „limonit“ (HFO) – díky nízké aktivitě není možné vizuálně stanovit, zda se spektrum minerálu nachází v radioaktivní rovnováze. Také u tohoto vzorku je podíl dceřiných produktů rozpadové řady ^{235}U vyšší, což opět ukazuje na slabě zvýšenou emanaci.

1J2_1B – goethit + kasolit – spektrum ukazuje na radioaktivní rovnováhu $\text{U}=\text{Ra}$. I u tohoto vzorku se vyskytuje slabá emanace.

1J2_2 – kasolit - spektrum se jeví jako rovnovážné, ale z hlediska kvalitativního posouzení to nelze jednoznačně určit. Tento vzorek byl vybrán jako vhodný pro další zpracování metodou destruktivní alfa spektrometrie a k následnému datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

1J2_5 – wiedenmannit – spektrum tohoto minerálu je možno označit za rovnovážné. Nižší podíl dceřiných produktů rozpadové řady ^{238}U a zvýšený poměr těchto produktů řady ^{238}U ku produktům řady ^{235}U ukazuje na poměrně vysoký koeficient emanace. Také tento vzorek se ukázal jako vhodný pro datování $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

1J3_1 – masuyit – z vizuálního hodnocení vyplývá značná radioaktivní nerovnováha, kdy množství ^{234}U značně převyšuje obsah ^{226}Ra . Nízké intenzity píků v energetických oknech dceřiných produktů rozpadu ^{235}U ukazují na koeficient emanace blízký nule. Tento vzorek je rovněž vhodný pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

1J4_2 – Mn-oxidy – ve spektru je patrný téměř nulový obsah uranu. Vyšší obsah ^{226}Ra ukazuje na jeho možnou sekundární absorpci minerálem. Zvýšená aktivita izotopů rozpadové řady ^{235}U ukazuje na zvýšený koeficient emanace.

1J5_1 – pyromorfit – vzorek s nižší aktivitou. Z vizuálního posouzení spektra lze konstatovat, že radionuklidy obsažené v minerálu se nachází ve stavu radioaktivní rovnováhy.

1J5_2 – pyromorfit – spektrum vykazuje podobné parametry jako vzorek 1J5_1. Izotopy jsou v radioaktivní rovnováze, je zde nepatrně zvýšený koeficient emanace.

2J1_1 – cerusit – vzorek s velice nízkou aktivitou. Spektrum je velice nezřetelné a nelze vizuálním hodnocením zjistit přesné izotopické složení. Možná radioaktivní rovnováha (U=Ra)?

2J1_3 – pyromorfit – spektrum minerálu vykazuje radioaktivní rovnováhu. Díky nízké aktivitě byla doba měření prodloužena na 122 hodin.

2J1_4 – pyromorfit – z vizuálního hodnocení vyplývá zvýšený obsah ^{210}Po . Uran s rádiem jsou spolu v rovnováze. Díky nízké aktivitě vzorku je spektrum málo zřetelné. Doba měření byla 156 hodin.

2J1_5 – Mn-oxidy – vzorek s nízkou aktivitou, uran s rádiem jsou v radioaktivní rovnováze.

2J2_1 – wiedenmannit – spektrum ukazuje na nevelké stáří vzorku. Uran výrazně převládá nad ^{210}Po . Obsah ^{226}Ra je blízký nule. Vzorek je ve stavu výrazné radioaktivní nerovnováhy.

2J2_2 – anglesit – vzorek je velmi málo aktivní. Spektrum lze hodnotit jako rovnovážné, možná je slabě zvýšená emanace.

2J2_3B – kasolit – ze spektra je možno usoudit, že vzorek se nachází ve stavu radioaktivní rovnováhy. Tento minerál byl vybrán pro další zpracování metodou destruktivní alfa spektrometrie a k datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

2J2_10A – kasolit – ze spektra je patrná radioaktivní nerovnováha, kdy aktivita ^{226}Ra je znatelně nižší než aktivita ^{238}U . Avšak ostatní dceřiné izotopy jsou s rádiem v rovnováze. Zvýšená aktivita dceřiných izotopů rozpadové řady ^{235}U ukazuje na možný zvýšený koeficient emanace u vzorku. Tento minerál byl vybrán pro destruktivní alfa spektrometrii a pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

2J2_11 – U-Pb oxid (amorf.) – vzorek se nachází ve výrazné rovnováze. Nerovnováha je patrná i u uranu. Izotop ^{238}U převyšuje ^{234}U . Aktivita rádia je téměř nulová. Z nerovnováhy lze usuzovat na nevelké stáří vzorku.

2J2_12 – galenit – vzorek s velice nízkou aktivitou, který nelze úplně přesně vyhodnotit. Spektrum je značně nezřetelné. Předpokládá se rovnováha U=Ra.

2J2_13 – cerusit – spektrum je podobné jako u předcházejícího vzorku. Lze předpokládat radioaktivní rovnováhu U=Ra.

2J4_1 – kasolit – spektrum ukazuje, že izotopy obsažené ve vzorku se nachází ve stavu radioaktivní rovnováhy.

2J5_1 – metaautunit – z vizuálního posouzení spektra vyplývá nerovnováha mezi ^{238}U a ^{234}U . Obsah ^{226}Ra je blízký nule. Tato nerovnováha ukazuje na nevelké stáří minerálu. Tento vzorek se ukázal být vhodný pro další zpracování metodou destruktivní alfa spektrometrie a následně pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

2J5_3 – Mn-oxidy – ze spektra je patrná nerovnováha mezi uranem a rádiem, jehož aktivita je zřetelně nižší. Značně zvýšené aktivity dceřiných produktů po rozpadu ^{235}U ukazují na vysoký koeficient emanace, kdy izotop ^{222}Rn vznikající rozpadem ^{226}Ra uniká z minerálu a rozpadá se mimo něj. Aktivity dceřiných izotopů ^{222}Rn jsou pak sníženy o uniklý radon a podíl aktivit produktů rozpadu ^{235}U roste.

2J5_4 – Mn-oxidy – obsah ^{226}Ra značně převyšuje obsah uranu. Vzorek nevykazuje úplnou radioaktivní rovnováhu. Je pravděpodobný zvýšený koeficient emanace. S jistotou to však, z důvodu nízké aktivity vzorku, nelze konstatovat.

2J5_5 – uranové černě – z hodnocení spektra vzorku vyplývá radioaktivní rovnováha. Je patrný vyšší podíl rozpadových produktů po izotopu ^{235}U , což ukazuje na zvýšený koeficient emanace.

2J5_6 – jarosit – ze spektra vyplývá velice neobvyklá asociace radionuklidů. energetický pík uranu není vůbec přítomen, aktivit dceřiných rozpadových produktů řady ^{235}U převládají nad ^{210}Po a ^{226}Ra . Mateřským radionuklidem v případě dceřiných produktů řady ^{235}U však není uran, ale izotop ^{227}Ac , jež se ve spektru nevyskytuje, protože se rozpadá přeměnou β . Blíže v kapitole 5.4.

2J5_7 – jarosit – spektrum vykazuje podobné parametry jako předchozí vzorek, podrobnější charakteristika je podána v kap. 5.4.

2J5_8 – uraninit – zhodnocením spektra byla zjištěna u tohoto vzorku radioaktivní rovnováha.

2J5_9 – Mn-oxidy – ze spektra vyplývá, že vzorek se nachází ve stavu radioaktivní rovnováhy.

2J5_10 – uraninit – minerál se nachází ve stavu radioaktivní rovnováhy.

8J1 – uraninit – spektrum vzorku ukazuje, že radionuklidy v něm obsažené jsou spolu v radioaktivní rovnováze.

J_6 – metatorbernit – spektrum vzorku prokázalo značně převažující uran nad rádiem. To ukazuje, že minerál je relativně nevelkého stáří. Tento vzorek se ukázal být vhodný pro další zpracování metodou destruktivní alfa spektrometrie a pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

J_9 – zinkzippeit – ve vzorku jsou přítomny pouze energetické píky uranu. Obsah ^{226}Ra je blízký nule. Z vizuálního posouzení spektra lze usuzovat na nevelké stáří minerální fáze.

J1 – uraninit – vyhodnocení spektra ukázalo, že radionuklidy obsažené ve vzorku minerálu jsou ve vzájemné radioaktivní rovnováze.

5.2. Kvantitativní vyhodnocení výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie

Pro přehlednější vyhodnocení naměřených spekter bylo u souboru vzorků provedeno rozdělení do skupin podle různých kritérií, např. dle vyšší aktivity (uraninit), mineralogického složení (kasolit), vzorků s nízkou aktivitou (cerusit, pyromorfit), radioaktivně nerovnovážné vzorky (metatorbernit, zinkzippeit, metaautunit, atd.), vzorky se zvláštní izotopickou asociací (jarosit, beudantit) apod.

Vzorky v rovnováze s vyšší aktivitou:

Do této skupiny byl zařazen **uraninit**. Soubor čtyř měřených vzorků uraninitu vykazuje velice podobné vlastnosti. Obsah uranu se pohybuje okolo 80 % a poměr $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ je blízký 1 stejně jako poměr $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Po}$, což ukazuje na ustálenou radioaktivní rovnováhu.

Kasolit:

Kasolit: Byl měřen na souboru 4 vzorků (3 vzorky z 2. patra, 1 vzorek z 1. patra). Koncentrace uranu se pohybují v rozmezí 40 – 74,5%. Radioaktivní rovnováha je takřka ustálená. Poměry $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ jsou mírně vyšší ve prospěch uranu, vzorky tedy obsahují méně rádia. Dva z těchto vzorků (2J2_10A, 2J2_3B) byly vybrány pro další zpracování metodou destruktivní alfa spektrometrie a datování $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Vzorky s nízkou aktivitou:

Do této skupiny byly zařazeny vzorky s obsahem uranu pod 5 %.

Galenit: Dva nízké aktivní vzorky s obsahem uranu pod 0,2 %. V poměru $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ vykazují nižší obsah rádia, v poměru $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Po}$ je méně polonia.

Pyromorfit: Koncentrace uranu se pohybuje v rozmezí 0,39 – 2,37 %, přičemž méně aktivní jsou vzorky odebrané na prvním patře (0,39 – 0,48%). U vzorků z druhého patra se koncentrace uranu pohybuje v rozmezí 1,78 - 2,37 %. Poměr U/Ra je nižší v neprospěch rádia. Poměr Po/Ra se blíží 1.

Cerusit: Velice nízké aktivní vzorky s obsahem uranu 0,035 – 0,24 %. Oba vzorky vykazují nižší obsah rádia v poměru U/Ra téměř shodně 1:10. Poměr Po/Ra je v neprospěch rádia.

Anglesit: Koncentrace uranu je 1,78 %, obsah rádia v poměru k uranu je nižší, což ukazuje na mírnou nerovnováhu. Poměr Po/Ra je v neprospěch rádia.

Mn-oxidy: Bylo měřeno 5 vzorků, jeden vzorek ze souboru byl odebrán na 1. patře, ostatní pochází z 2. patra. Koncentrace uranu se pohybují v rozmezí 0,2 – 1,79 %. Poměry U/Ra u různých vzorků silně kolísají. Např. vzorek 2J5_4 má významněji zvýšený podíl rádia oproti uranu, naopak u vzorku 1J4_2 (1.patru) převažuje významně uran. Posledně jmenovaný vzorek má i významně zvýšený obsah polonia a poměr Po/Ra. Obecně lze konstatovat, že vzorky Mn-oxidů vykazují výrazně variabilní výsledky.

„Limonit“ (HFO): Vzorek v mírné radioaktivní nerovnováze s koncentrací uranu 1,01 %. Poměr Ra/U je přibližně 1:2, poměr Po/Ra je téměř 1:1.

Sekundární minerály:

Lodevit (metalodevit): Mladá fáze ve výrazné radioaktivní nerovnováze (velmi nízký obsah ^{226}Ra) s koncentrací uranu 36,27 %. Poměr Po/Ra je pro rádiu příznivější. Tento minerál byl dále zpracován při destruktivní alfa spektrometrii a datován metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Zeunerit: Sekundární fáze s naměřenou koncentrací 30,98 – 35,21 % uranu ve výrazné radioaktivní nerovnováze. Poměr U/Ra je výrazněji v neprospěch rádia, u obou zkoumaných vzorků v podobném poměru, což ukazuje na jejich nevelké stáří. Oba vzorky byly dále zpracovány destruktivní alfa spektrometrií a datovány metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Widenmannit: U tohoto minerálu byla naměřena koncentrace uranu v rozmezí 22,25 – 32,46 %. Metodou nedestruktivní alfa spektrometrie byly měřeny dva vzorky odebrané na 1. a 2. patře. Widenmannit z 2. patra je výrazněji nerovnovážený než vzorek z 1. patra, což je patrné z poměru U/Ra, ve kterém značně převládá uran. Obdobná nerovnováha u tohoto vzorku je patrná i na grafu poměru Po/Ra. Vzorek widenmannitu z 1. patra (1J2_5) byl taktéž vybrán pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Goethit + kasolit (reziduum po uraninitu): U tohoto vzorku mírně převažuje uran nad rádiem, poměr polonia k rádiu se blíží jedné. Koncentrace uranu je 8,08 %.

Metatorbernit: mladá fáze ve stavu radioaktivní nerovnováhy s výrazným nepoměrem U/Ra. Naměřená koncentrace uranu je 32,86 %. Tento vzorek byl dále zpracován metodou destruktivní alfa spektrometrie a datován pomocí $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

U-Pb oxid (amorfní): Tato velice mladá fáze vykazuje největší zjištěný nepoměr mezi uranem a rádiem, který se blíží hodnotě 1:1000 v neprospěch rádia. To vede k úvaze, že tato sekundární fáze je recentního stáří. Naměřená koncentrace uranu je 37,99 %.

Zinkzippeit: Sekundární fáze ve stavu radioaktivní nerovnováhy s převládajícím uranem nad rádiem v poměru větším než 1:100 v neprospěch rádia. Takto malý obsah rádia značí velice nízké stáří vzorku. Větší je také nepoměr mezi $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Po}$, což může být způsobeno zvýšeným koeficientem emanace. Koncentrace uranu naměřená nedestruktivně je 17,3 %.

Beudantit: U tohoto minerálu nebyla spektrometricky prokázána přítomnost uranu, ale ^{230}Th jako mateřského nuklidu. Podrobnější výsledky jsou uvedeny v kap. 5.4.

Masuyit: Dle získaných výsledků se tento minerál nachází ve stavu radioaktivní nerovnováhy s minoritním obsahem ^{226}Ra , kdy se poměr k uranu blíží hodnotě 1:20. Nižší obsah rádia je patrný i v poměru Po/Ra. Koncentrace uranu u tohoto vzorku dosahuje hodnoty 14,49 %, je však zatížena velkou chybou v důsledku nízké navážky (nedostatek vzorku). U tohoto minerálu bylo provedeno datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Metaautunit: U tohoto vzorku je patrná značná radioaktivní nerovnováha, kdy obsah uranu je výrazně vyšší než obsah rádia.

Jarosit: U tohoto minerálu byla zjištěna neobvyklá asociace radionuklidů. Při vyhodnocení vzorků bylo zjištěno, že neobsahují žádný uran. Jako mateřský nuklid lze vzít v úvahu ^{227}Ac , který se však ve spektru nevyskytuje, protože není alfa zářič nebo ^{227}Th vznikající β rozpadem z ^{227}Ac . Další zvláštností je zvýšená koncentrace produktů rozpadové řady ^{235}U . Jeden vzorek byl měřen opět po měsíci a jeho spektrum porovnáno s původním. Aktivita ^{214}Po zůstala přibližně stejná, ale snížil se poměr $^{214}\text{Po}/^{215}\text{Po}$. Podrobnější analýza je provedena v kap. 5.4.

Uranové černě: Amorfni fáze s koncentrací uranu 6,29 % s mírným nepoměrem U/Ra v neprospěch rádia, polonium nad rádiem mírně převažuje. Vzorek lze označit jako rovnovážný.

Interpretace dat:

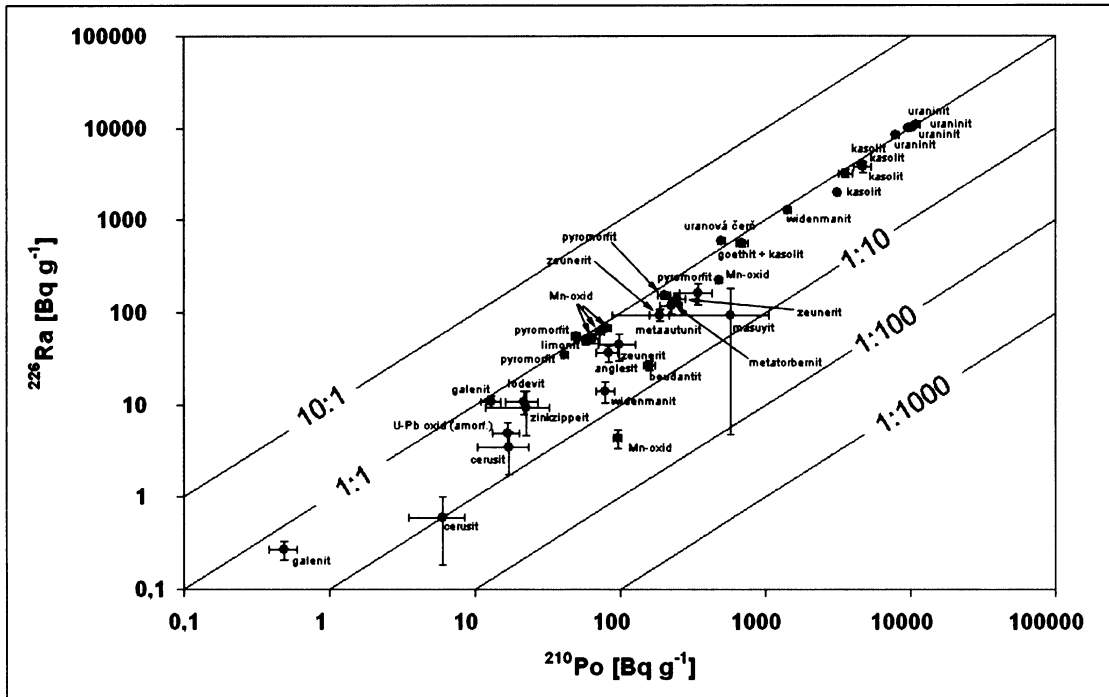
V tabulce výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie jsou vyjádřeny koncentrace uranu nebo ekvivalentu uranu v procentech (U [%], eU [%]), ve grafech poměrů U/Ra a Po/Ra jsou uvedeny aktivity [Bq g^{-1}]. Pro přepočítání hodnot je nutno použít přepočtu dle vztahu vycházejícího ze známé specifické aktivity uranu:

$$Q_U = \frac{A_m}{123,5} \quad (13)$$

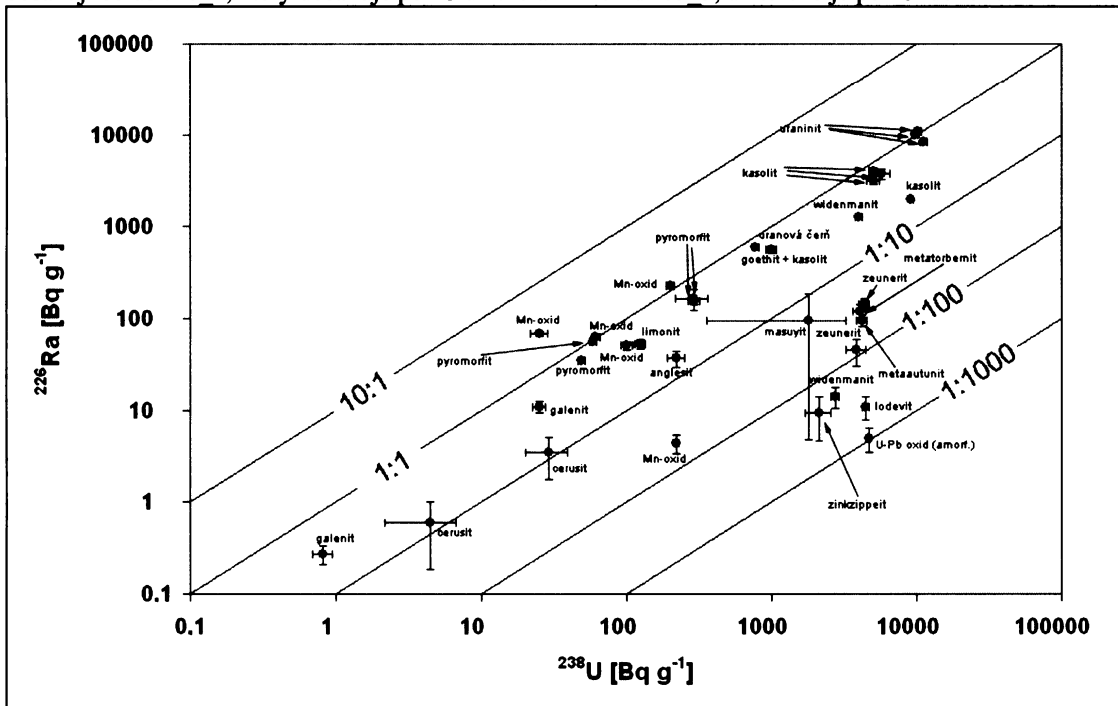
A_m [Bq g⁻¹] hmotnostní aktivita vyjádřená v Bq g⁻¹
 Q_U [%] koncentrace uranu v %

Tabulka 10: Kvantifikace výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie. Za názvem minerálu jsou uvedeny: navážka s absolutní neurčitostí vážení [mg], FWHM píků ²¹⁴Po a ²³⁸U s vyjádřenou neurčitostí [keV], a koncentrace uranu či ekvivalentu uranu [%] na oknech ²³⁸U, ²¹⁰Po a ²¹⁴Po s neurčitostí stanovení 1 sigma [%U, %eU]. Pro přepočtení koncentrací eU [%] na aktivitu [Bq/g] lze použít vztah: $A_{[Bq/g]} = eU[\%] * 123,5$

VZOREK	minerál	navážka [mg]	neurčitost navážky [mg]	FWHM ²¹⁴ Po	neurčitost (FWHM)	FWHM ²³⁸ U	neurčitost (FWHM)	koncentrace ²³⁸ U [%U]	sigma [%U]	koncentrace ²¹⁰ Po [%eU]	sigma [%U]	koncentrace ²¹⁴ Po na okně ²¹⁴ Po [%eU]	sigma [%U]
1J1_1	loděvit	0,208	0,0098	n.a.	n.a.	229,4	5,4	36,27	1,98	0,13	0,03	0,07	0,02
1J1_5	zeunerit	0,140	0,0098	91,0	8,9	n.a.	n.a.	35,21	2,82	2,00	0,25	1,17	0,15
1J1_7	zeunerit	0,068	0,0098	n.a.	n.a.	193,5	8,8	30,98	4,89	0,65	0,19	0,30	0,10
1J2_2	kasolít	0,164	0,0150	108,8	3,9	n.a.	n.a.	40,83	4,18	28,99	3,09	25,85	2,65
2J2_3B	kasolít	0,290	0,0129	201,4	10,8	n.a.	n.a.	40,68	2,30	37,46	2,15	32,44	1,74
2J2_10A	kasolít	0,376	0,0049	245,4	7,4	n.a.	n.a.	74,50	1,65	25,49	0,79	16,09	0,45
2J4_1	kasolít	0,116	0,0138	184,3	8,0	n.a.	n.a.	46,95	6,32	38,15	5,25	30,43	4,04
2J2_1	widenmannit	0,194	0,0112	n.a.	n.a.	206,8	17,4	22,25	1,49	0,51	0,07	0,09	0,02
1J2_5	widenmannit	0,200	0,0098	84,7	11,2	n.a.	n.a.	32,46	1,76	11,54	0,70	10,35	0,59
1J1_8	beudantit	0,142	0,0089	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	<0,01	n.a.	1,53	0,14	0,25	0,03
1J1_9	galenit	0,156	0,0049	76,1	8,2	n.a.	n.a.	0,20	0,02	0,10	0,02	0,09	0,01
2J2_12	galenit reziduum po uraninitu	2,304	0,0089	200*	n.a.	n.a.	n.a.	0,00665	0,00105	0,00398	0,00087	0,00218	0,00049
1J2_1B	amorfni U-Pb oxidy	0,174	0,0089	115,7	32,9	n.a.	n.a.	8,08	0,65	5,60	0,51	4,50	0,37
1J3_1	masuyit	0,016	0,0124	n.a.	n.a.	245,2	25,5	14,49	11,60	3,43	2,90	0,57	0,54
2J2_11	amorfni U-Pb oxidy	0,506	0,0080	n.a.	n.a.	290,9	11,9	37,99	0,80	0,09	0,02	0,03	0,01
J_6	metatorbernit	0,098	0,0089	n.a.	n.a.	219,0	17,0	32,86	3,36	1,42	0,25	0,75	0,14
J_9	zinkzippelit	0,026	0,0049	n.a.	n.a.	64,9	11,8	17,30	3,58	0,17	0,08	0,07	0,04
2J5_1	metaautunit	0,154	0,0112	n.a.	n.a.	173,5	6,0	34,03	2,81	1,26	0,19	0,64	0,10
1J5_1	pyromorfit	0,536	0,0049	178,7	33,2	n.a.	n.a.	0,48	0,03	0,40	0,03	0,45	0,02
1J5_2	pyromorfit	0,642	0,0098	198,5	5,5	n.a.	n.a.	0,39	0,02	0,34	0,02	0,29	0,01
2J1_3	pyromorfit	0,140	0,0098	152,4	20,6	n.a.	n.a.	2,37	0,22	1,62	0,17	1,26	0,12
2J1_4	pyromorfit	0,048	0,0098	181,2	9,4	n.a.	n.a.	2,34	0,58	2,77	0,68	1,33	0,33
2J2_2	anglesit	0,156	0,0143	114,3	16,1	n.a.	n.a.	1,78	0,24	0,67	0,12	0,30	0,06
1J1_10	limonit	0,240	0,0098	111,0	12,3	n.a.	n.a.	1,01	0,09	0,52	0,06	0,43	0,05
2J2_13	cerusit	0,046	0,0089	75,9	29,8	n.a.	n.a.	0,24	0,08	0,14	0,05	0,03	0,01
2J1_1	cerusit	0,098	0,0138	200*	n.a.	n.a.	n.a.	0,0357	0,0182	0,0484	0,0201	0,00478	0,00328
1J4_2	Mn-oxidy	0,268	0,0040	127,2	10,3	n.a.	n.a.	1,62	0,11	3,87	0,18	1,84	0,09
2J1_5	Mn-oxidy	0,154	0,0089	104,4	8,8	n.a.	n.a.	0,81	0,07	0,47	0,05	0,41	0,04
2J5_3	Mn-oxidy	0,624	0,0089	n.a.	n.a.	360,6	8,6	1,79	0,05	0,38	0,02	0,02	0,00
2J5_4	Mn-oxidy	0,520	0,0098	213,0	13,9	n.a.	n.a.	0,20	0,03	0,65	0,05	0,55	0,03
2J5_9	Mn-oxidy	0,348	0,0089	176,8	13,8	n.a.	n.a.	0,50	0,03	0,59	0,04	0,50	0,03
2J5_6	jarosit	0,460	0,0098	71,4	11,7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,22	0,01
2J5_6(2)	jarosit	0,460	0,0098	51,4	12,0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,24	0,02
2J5_7	jarosit	0,688	0,0089	119,4	20,9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,16	0,01
2J5_5	uranové černé	0,508	0,0098	272,2	9,0	n.a.	n.a.	6,29	0,27	4,03	0,21	4,79	0,17
2J5_10	uraninit	0,212	0,0098	174,6	5,6	n.a.	n.a.	91,11	4,89	63,48	3,56	66,76	3,49
2J5_8	uraninit	0,296	0,0089	207,0	3,0	n.a.	n.a.	79,80	3,30	77,37	3,22	80,79	3,09
8J1	uraninit	0,372	0,0089	206,7	4,6	n.a.	n.a.	79,41	2,58	83,44	2,70	83,14	2,43
J1	uraninit	0,222	0,0089	152,7	11,1	n.a.	n.a.	82,76	4,60	88,21	4,94	87,67	4,41



Obrázek 20: Hmotnostní aktivity izotopů ^{226}Ra a ^{210}Po ve vzájemném poměru u souboru vzorků měřených metodou nedestruktivní alfa spektrometrie. Izolinie vymezují řádový poměr rádia k poloniu. Z grafu je patrné, že více rádia než polonia neobsahuje žádný analyzovaný vzorek, naopak u většího množství vzorků převládá ^{210}Po nad ^{226}Ra . Minerály okolo linie 1:1 jsou z hlediska poměru těchto dvou izotopů v rovnováze. Nejméně rádia obsahují cerusit 2J 1, který dosahuje poměru 1:10 a Mn-oxid 2J5 3, u kterého je poměr dokonce 1:19.



Obrázek 21: Hmotnostní aktivity izotopů ^{238}U a ^{226}Ra ve vzájemném poměru u souboru vzorků měřených metodou nedestruktivní alfa spektrometrie. Izolinie vymezují řádový poměr rádia k uranu. Z grafu je patrné, že více rádia než uranu obsahují pouze dva vzorky Mn-oxidů. Minerály okolo linie 1:1 jsou z hlediska poměru těchto dvou izotopů v rovnováze. Nejvyššího poměru U/Ra dosahují widemannit, zippeit, lodevit a amofní U-Pb oxidy, které dosahují poměru dokonce 1:1000. Obecně lze konstatovat, že s vzrůstajícím poměrem U/Ra se snižuje stáří minerálních fází.

5.3. Mladé vzorky s obsahem ^{210}Po

5.3.1. Výpočet modelového stáří ^{210}Pb

V případě mladých olovnatých a U-Pb minerálů (widenmanit II., beudantit, masuyit a některé Mn-oxidy) byla metodou nedestruktivní alfa spektrometrie naměřena signifikantně zvýšená aktivita ^{210}Po (dceřiný produkt ^{210}Pb s poločasem 138 dní). Toto polonium není v rovnováze s přítomným ^{226}Ra , aktivita ^{210}Po je v takových případech vyšší ($A_{210\text{Po}} > A_{226\text{Ra}}$); dalším stárnutím minerálu by se dostaly oba radionuklidy do rovnováhy ($A_{210\text{Po}} = A_{226\text{Ra}}$). Pro výpočet stáří je nutno použít aktivitu „nepodporovanou“ (unsupported) vypočítanou jako rozdíl aktivit: $A_{\text{unupp.}^{210}\text{Po}} = A_{210\text{Po}} - A_{226\text{Ra}}$.

Tato radiochemická situace nabízí možnost některé z minerálů datovat. Pro výpočet stáří metodou ^{210}Pb je v tomto případě nutno aproximovat počáteční aktivitu tohoto radionuklidu. Jednou z možností je výpočet počáteční aktivity na základě znalosti „radiogenicity“ minerálu zjištěné ICP-MS (Škácha 2007), kdy byl vyčíslen podíl radiogenního olova z celkového přítomného Pb na základě krajních členů (galenit a uraninit).

Při modelové situaci společného zvětrávání obou minerálů je čerstvé radiogenní Pb (včetně ^{210}Pb) uvolněno z uraninitu a začleněno do struktury nového minerálu v naměřeném poměru. Pro výpočet je nutno znát obsah uranu v uraninitu (z něj lze vypočítat hmotnostní aktivitu ^{210}Pb v rovnováze) a rovněž obsah radiogenního olova v uraninitu.

Čistý uraninit bez neradiogenního olova nebyl na Jánské žíle nalezen, tento krajní člen byl vypočítán z dat izotopických poměrů Pb regresi při $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \rightarrow 0$. Izotopické $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ stáří tohoto krajního členu vychází na 271,6 Ma (Škácha 2007).

Za základ pro výpočet krajního členu byly přijaty dvě analýzy nenavětralých uraninitů z hlubokých horizontů Jánské žíly: 8J_1 a 15J-1. Na základě jejich izotopického stáří byl vyčíslen obsah radiogenního olova, ze znalosti „radiogenicity“ byl vyčíslen podíl olova neradiogenního a ten byl ve formě galenitu od analýzy odečten a obsah uranu opraven. Správnost úvahy byla potvrzena stanovením olova nezávislou metodou (F-AAS, anal. O. Šebek). Z obou uraninitů byl vypočítán průměr a tento přijat jako hodnota počáteční aktivity ^{210}Pb čerstvého radiogenního olova (tabulka 11).

Tabulka 11: Vstupní hodnoty a výsledky výpočtu krajního členu uraninitu, jeho hmotnostní aktivity ^{210}Pb a vyčíslené hmotnostní aktivity čistého radiogenního olova.

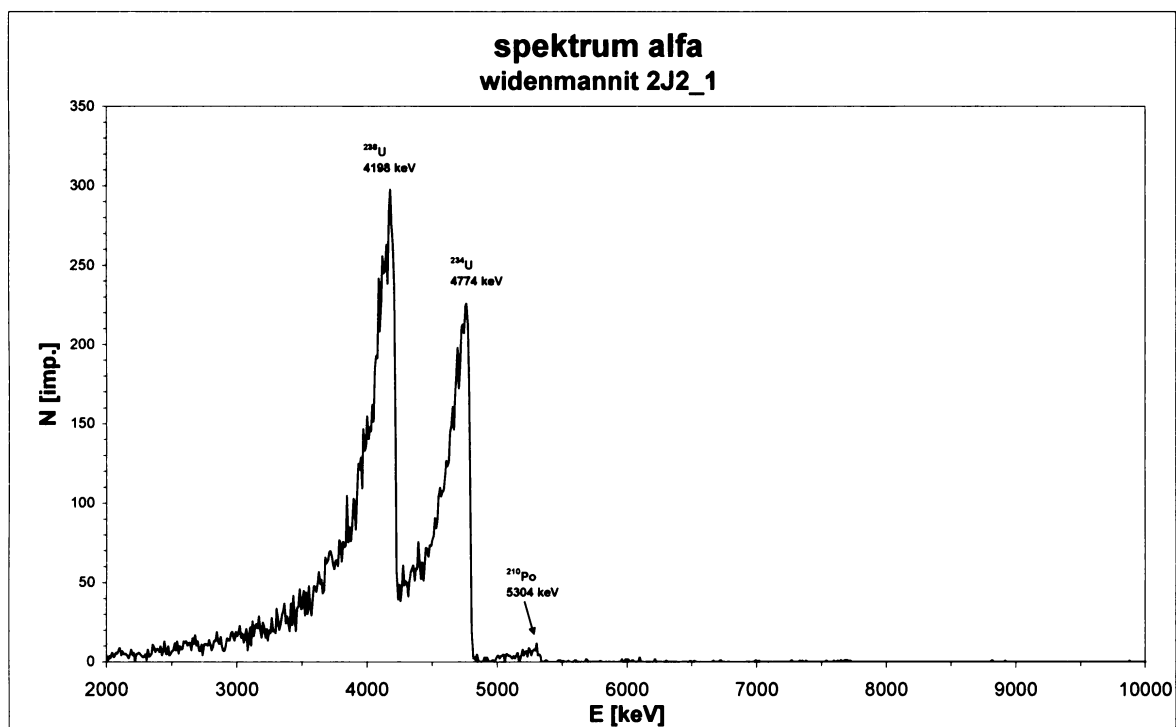
	metoda	uraninit 8J_1	uraninit 15J_1	krajní člen průměr	čisté Pb radiogenní
U [hmot. %]	ICP-MS	73.83	74.12	---	---
U [hmot. %] kor.	calc.	74.73	75.06	74.89	---
Pb radiog. [hmot.%]	calc.	3.318	3.3307	3.324	100
radiogenicita [%]	ICP-MS	76.116	75.413	---	---
radiogenicita [%]	calc.	66.23	68.25	100	100
celkové Pb [hmot. %]	calc.	4.359	4.417	3.324	100
celkové Pb [hmot. %]	F-AAS	5.01	4.88	---	---
$A_{210\text{Pb}}$ [Bq/g]	calc.	9229	9270	9250	278279

Při výpočtu stáří minerálů je nutno vyčíslit ze znalosti obsahu olova a jeho „radiogenicity“ počáteční aktivitu ^{210}Pb . Tato hodnota nemusí však odpovídat skutečnosti, neboť v obecném případě může být radiogenní olovo již „zestárlé“ (recyklované dalšími Pb minerály) a ve skutečnosti může mít počáteční aktivitu nižší. Mluvíme proto pouze o „modelovém stáří ^{210}Pb “, které vyjadřuje nejvyšší možné stáří. Při přítomnosti „recyklovaného“ olova je ve skutečnosti minerál mladší. Modelové stáří ^{210}Pb bylo vyčísleno v případě minerálů widenmanitu II. a beudantitu (tabulka 12)

Tabulka 12: Naměřené hodnoty a výsledky výpočtu modelového stáří ^{210}Pb u widenmanitu a beudantitu.

číslo		2J2_1	1J1_8
minerál	metoda	widenmanit II	beudantit
Pb [hmot. %]	F-AAS	39,64	31,36*
radlogenicita [%]	ICP-MS	1,941	5,025
radlogenní Pb [hmot. %]	calc.	0,769	1,576
A_0 ^{210}Pb [Bq/g]	calc.	2140,5	4384,54
A ^{210}Pb [Bq/g]	alfa spektro	62,65	188,61
sigma [Bq/g]	alfa spektro	8,86	17,55
A ^{228}Ra [Bq/g]	alfa spektro	11,10	30,37
sigma [Bq/g]	alfa spektro	2,76	3,93
A ^{210}Pb unsupp. [Bq/g]	alfa spektro	51,55	158,24
sigma [Bq/g]	alfa spektro	11,62	21,48
stáří [y]	calc.	123,6	108,1
2 sigma [y]	calc.	15,7	9,0

*) Teoretický obsah Pb podle vzorce



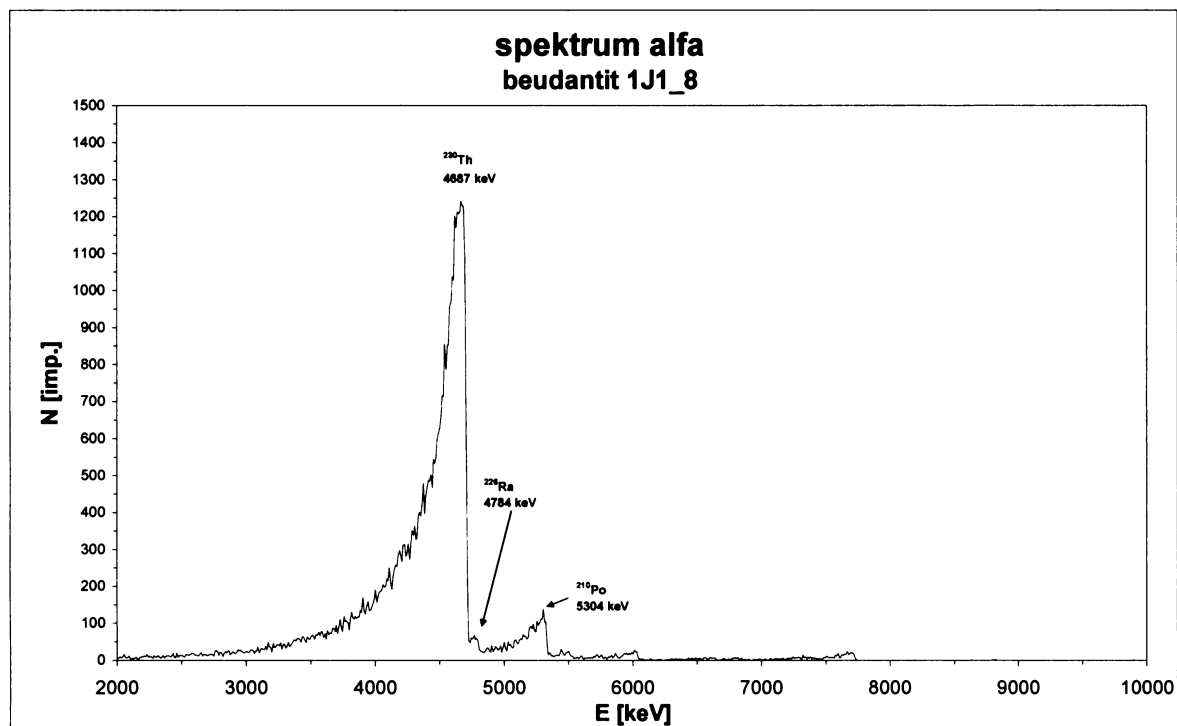
Obrázek 22: Spektrum widenmannitu (2. patro dolu Prokop) pořízené metodou nedestruktivní alfa spektrometrie. Výrazná nerovnováha a přítomnost ^{210}Po ukazuje na nízké stáří vzorku.

5.4. Vyhodnocení vzorků s neobvyklou asociací radionuklidů

Při měření spekter byly u některých vzorků nalezeny zcela neobvyklé asociace radionuklidů, které nejsou běžné v ostatních studovaných minerálech.

Příkladem může být alfa spektrum vzorku jarositu, u kterého byla zjištěna přítomnost rozpadových produktů radionuklidu ^{227}Ac z řady ^{235}U ve zcela anomálním poměru oproti přírodní izotopické směsi. I když sám izotop ^{227}Ac není alfa zářič, ale téměř výhradně se rozpadá přeměnou β a tudíž se jeho energetický pík ve spektru neobjevil, byl určen právě na základě přítomnosti jeho krátkodobých rozpadových produktů jako mateřský radionuklid. Jeho přítomnost byla ověřena proměřením téhož

vzorku po měsíční prodlevě, kdy bylo naměřeno spektrum podobné, avšak změnil se poměr $^{215}\text{Po}/^{214}\text{Po}$ z hodnoty 4,90 na 3,94. V přírodní směsi by se však tyto izotopy měly vyskytovat ve zcela obráceném poměru (1 : 21,7).

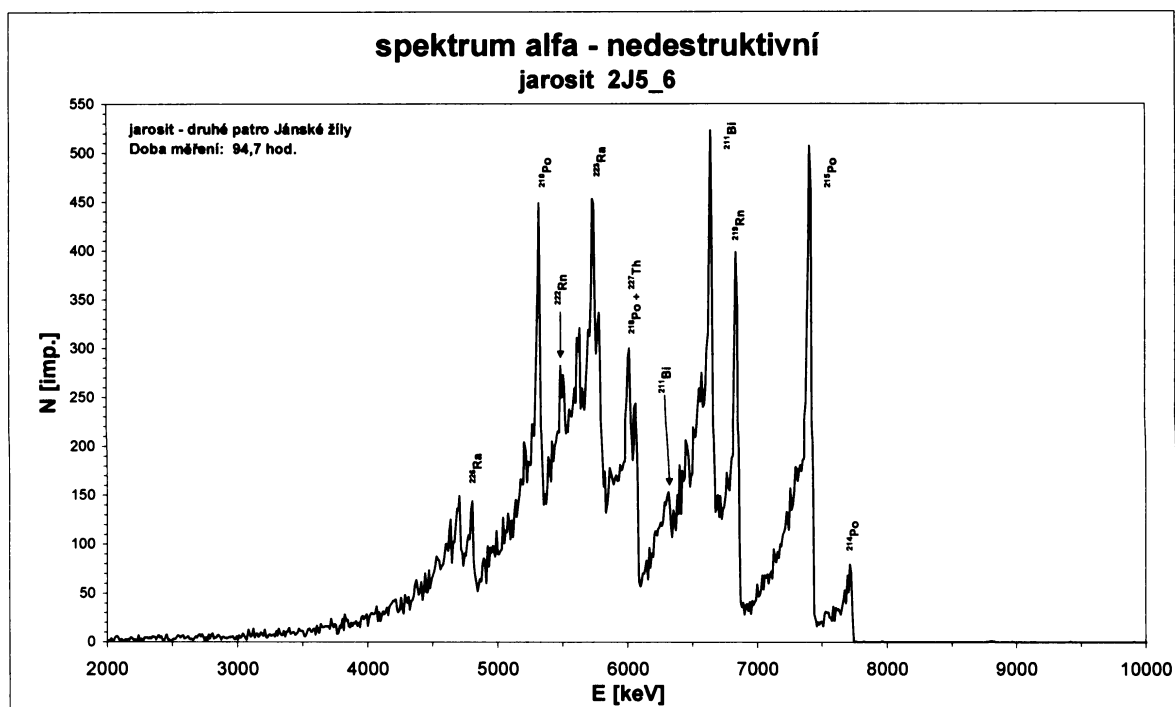


Obrázek 23: Spektrum beudantitu pořízené metodou nedestruktivní alfa spektrometrie. Ve spektru se nevyskytuje uran. Jako mateřský izotop je zde nuklid ^{230}Th . Další zvláštností spektra je nerovnováha mezi ^{226}Ra a ^{210}Po , kdy se rádiu vyskytuje v poměru s poloniem minoritně.

Ve spektru se dále vyskytuje relativně vysoký pik ^{210}Po indikující nízké stáří vzorku. Energetická maxima ^{226}Ra , ^{222}Rn a jeho krátkodobých produktů jsou relativně minoritní složkou. Koncentrace ^{226}Ra stanovená na okně ^{214}Po se pohybuje od 0,16 ($\pm 0,01$) do 0,24 ($\pm 0,02$) [%eU].

Tabulka 13: Výsledky nedestruktivní alfa spektrometrie u minerálů se zvláštní asociací izotopů. Za názvem minerálu je uvedena navážka s neurčitostí vážení [mg], datum měření (to je důležité u vzorku 2J5_6, který byl měřen opakovaně po uplynutí 1 měsíce), dále koncentrace ^{223}Ra na okně ^{215}Po s neurčitostí stanovení 1 sigma [%eU], koncentrace ^{226}Ra na okně ^{214}Po s neurčitostí stanovení 1 sigma [%eU] a poměr izotopů $^{215}\text{Po}/^{214}\text{Po}$. Pro přepočítání koncentrací eU [%] na aktivitu [Bq/g] lze použít vztah: $A_{[\text{Bq/g}]} = \text{eU}[\%] \cdot 123,5$

VZOREK	minerál	navážka [mg]	neurčitost navážky [mg]	datum měření	koncentrace ^{223}Ra na okně ^{215}Po [%eU]	sigma [%U]	koncentrace ^{226}Ra na okně ^{214}Po [%eU]	sigma [%U]	poměr $^{215}\text{Po}/^{214}\text{Po}$
2J5_6	jarosit	0,460	0,0098	10.4.2007	1,05	0,04	0,22	0,01	4,90
2J5_6(2)	jarosit	0,460	0,0098	16.5.2007	0,95	0,02	0,24	0,02	3,94
2J5_7	jarosit	0,688	0,0089	1.4.2007	0,85	0,03	0,16	0,01	5,33



Obrázek 24: Spektrum jarositu pořízené metodou nedestruktivní alfa spektrometrie. Ve spektru se vyskytují dceřiné radionuklidy rozpadové řady ^{235}U v jiném poměru k izotopům rozpadové řady ^{238}U , než je obvyklé ($^{238}\text{U}:$ ^{235}U 21,7:1). Mateřský radionuklid však není ^{235}U , jehož energetický pík zde chybí, ale ^{227}Ac , který z 98,62 % rozpadá β přeměnou na ^{227}Th , který se pak již dále rozpadá emisí částice α .

Dalším minerálem s neobvyklou asociací radionuklidů byl beudantit, u kterého byl jako dominantní radionuklid zjištěn izotop ^{230}Th . Z vizuálního posouzení spektra je na první pohled patrná značná nerovnováha dceřiných rozpadových produktů ^{230}Th , jež může poukazovat na nedávnou dobu vzniku tohoto minerálu. Zajímavá je též nepřítomnost uranu, což poukazuje na domněnku, že Thorium bylo minerálem sorbováno z okolí a pochází z rozkladu uraninitu. Z izotopového páru $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ lze vyčíslit stáří minerálů, které vychází $69,3 \pm 16,1$ let (tabulka 14).

Tabulka 14: Kvantifikace výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie minerálu beudantitu. Za názvem minerálu je hodnota FWHM píku ^{230}Th [keV], následuje koncentrace ^{230}Th s neurčitostí stanovení [%eU], dále koncentrace ^{210}Po s neurčitostí stanovení [%eU], koncentrace ^{226}Ra stanovená na okně ^{214}Po s neurčitostí stanovení [%eU], poměr $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ s vyčíslenou neurčitostí a vypočtené stáří [y] tohoto izotopového páru. Velikost neurčitostí stanovovaných veličin je vyjádřena 1 sigma, pro výpočet stáří 2 sigma. Pro přepočtení koncentrací eU [%] na aktivitu [Bq/g] lze použít vztah: $A_{[\text{Bq/g}]} = eU[\%] * 123,5$

VZOREK	minerál	FWHM ^{230}Th	koncentrace ^{230}Th [%eU]	sigma [%eU]	koncentrace ^{210}Po [%eU]	sigma [%eU]	koncentrace ^{226}Ra na okně ^{214}Po [%eU]	sigma [%eU]	poměr $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$	sigma	stáří $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$	2 sigma
1J1_8	beudantit	206,0	18,39	1,27	1,53	0,14	0,25	0,03	0,0295	0,00338	69,3	16,1

5.5. Výsledky destruktivní alfa spektrometrie

5.5.1. Separace standardu HU1 a výpočet poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Pro možnost kvantifikace dosažených výsledků a verifikaci použité metody bylo potřeba provést separaci a výpočet na standardu. Jako standard byl použit HU1 (Harwell uraninit) ve stavu radioaktivní rovnováhy (Ludwig et al. 1992). Bylo provedeno devět stanovení izotopických poměrů $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Sedm replik ukázalo radioaktivní rovnováhu, pouze u dvou replik bylo možné vypočítat stáří, které však vyšlo velmi vysoké (v blízkosti rovnováhy). Průměrné hodnoty obou

poměří jsou v rámci 2 sigma v rovnováze. Metodu je tedy možno považovat za dostatečně dobře verifikovanou.

Tabulka 15: Tabulka výsledků stanovení rovnovážného standardu HU-1 destruktivní alfa spektrometrií. V tabulce je znázorněn poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ s absolutní neurčitostí stanovení 2 sigma, poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ a vypočtené stáří, vše s absolutní neurčitostí stanovení 2 sigma. Hodnota 2 sigma průměru je stanovena statisticky ze souboru hodnot poměrů.

standard "Harwell uraninite"							
VZOREK	MINERÁL	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	2 sigma	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	2 sigma	stáří [y]	2 sigma
HU1 t2	uraninit	1,0205	0,0418	0,9156	0,1789	> 143500	-
HU1 t3	uraninit	0,9947	0,0778	1,0675	0,1280	> 308000	-
HU1 t4	uraninit	1,0032	0,0853	0,8852	0,1439	> 146750	-
HU1 t5	uraninit	1,1085	0,1766	0,8814	0,1716	> 129500	-
HU1 t6	uraninit	0,9979	0,0379	0,8451	0,0638	213350	± 47850
HU1 t8	uraninit	1,0235	0,0951	0,8313	0,1096	196450	± 35350
HU1 t9	uraninit	1,0027	0,0376	0,9305	0,0768	> 208500	-
HU1 t10	uraninit	1,0132	0,0364	1,0679	0,0951	>382000	-
HU1 t11	uraninit	1,0130	0,0567	0,9398	0,0961	> 199600	-
PRŮMĚR		1,0197	0,0655	0,9294	0,1627		

5.5.2. Výpočet stáří metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Matematické vztahy použité k výpočtu stáří metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$:

Výpočet stáří metodou izotopického poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ byl prováděn podle Majera (1981). Aktivitu ^{230}Th vzniklého z iniciálního ^{238}U (odděleného chemicky od svých rozpadových produktů v době vzniku minerálu) vyčíslíme pomocí rovnice pro výpočet soustavy tří radionuklidů v genetické souvislosti (14).

$$A_{^{230}\text{Th}}^{*238} = \lambda_{^{234}\text{U}} \cdot \lambda_{^{230}\text{Th}} \cdot \left(e^{\frac{\lambda_{^{238}\text{U}} \cdot t}{(\lambda_{^{234}\text{U}} - \lambda_{^{238}\text{U}})(\lambda_{^{230}\text{Th}} - \lambda_{^{238}\text{U}})}} \right) + \left(e^{\frac{\lambda_{^{234}\text{U}} \cdot t}{(\lambda_{^{238}\text{U}} - \lambda_{^{234}\text{U}})(\lambda_{^{230}\text{Th}} - \lambda_{^{234}\text{U}})}} \right) + \left(e^{\frac{\lambda_{^{230}\text{Th}} \cdot t}{(\lambda_{^{238}\text{U}} - \lambda_{^{230}\text{Th}})(\lambda_{^{234}\text{U}} - \lambda_{^{230}\text{Th}})}} \right) \quad (14)$$

Dalším krokem je výpočet aktivity ^{230}Th z ^{234}U odděleného chemicky a zakomponovaného chemicky do minerálu v době jeho vzniku (15).

$$A_{^{230}\text{Th}}^{*234} = \frac{\lambda_{^{230}\text{Th}}}{\lambda_{^{230}\text{Th}} - \lambda_{^{234}\text{U}}} \cdot \left(e^{-\lambda_{^{234}\text{U}} \cdot t} - e^{-\lambda_{^{230}\text{Th}} \cdot t} \right) \quad (15)$$

Celkovou recentní aktivitu (16) získáme kombinací rovnic (14) a (15) podle uvažovaného iniciálního poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v minerálu, v době jeho vzniku.

$$A_{^{230}\text{Th}} = \left(\frac{A_{\text{inic. } ^{234}\text{U}}}{A_{\text{inic. } ^{238}\text{U}}} \cdot A_{^{230}\text{Th}}^{*238} \right) + A_{^{230}\text{Th}}^{*234} \quad (16)$$

Aktivitu ^{234}U vzniklého z iniciálního ^{238}U (odděleného chemicky od svých rozpadových produktů v době vzniku minerálu) vypočítáme dle rovnice (17):

$$A_{234U}^{*238} = \frac{\lambda_{234U}}{\lambda_{234U} - \lambda_{238U}} \cdot (e^{-\lambda_{238U} \cdot t} - e^{-\lambda_{234U} \cdot t}) \quad (17)$$

Dalším krokem je výpočet poklesu aktivity ^{234}U , chemicky a izotopicky odděleného a zakomponovaného do minerálu v době jeho vzniku (18):

$$A_{234U}^{*234} = e^{-\lambda_{234U} \cdot t} \quad (18)$$

Celkovou recentní aktivitu ^{234}U (19) získáme aktivitu kombinací rovnic (17) a (18) podle uvažovaného inic. poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v minerálu, v době vzniku minerálu.

$$A_{234U} = \left(\frac{A_{inic. 234U}}{A_{inic. 238U}} \cdot A_{234U}^{*238} \right) + A_{234U}^{*234} \quad (19)$$

Recentní poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ získáme vydělením rovnic (16) a (19).

$$Ar_{234U/230Th} = \frac{A_{234U}}{A_{230Th}} \quad (20)$$

Recentní poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ získaný v krocích 14-20 nyní už můžeme použít pro samotný výpočet stáří, kdy iterativně zadáváme různé hodnoty iniciálního poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a hodnotu stáří t a metodou půlení intervalu dosáhneme hodnoty poměru, která byla získána alfa spektrometricky.

Hodnotu 2 sigma pro stáří t získáme opět iterativním výpočtem naměřeného poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ zvětšeným a zmenšeným o hodnotu 2 sigma. Neboť jsou hodnoty stáří ± 2 sigma na obě strany různé, byla výsledná hodnota stáří středována doprostřed jejich intervalu.

Tabulka 16: Tabulka výsledků stanovení stáří metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. V tabulce je znázorněn poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ s absolutní neurčitostí stanovení 2 sigma, poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ a vypočtené stáří, vše s absolutní neurčitostí stanovení 2 sigma.

VZOREK	MINERÁL	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	2 sigma	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	2 sigma	stáří [y]	2 sigma
2J2_3B	kasolít	1,0074	0,0770	0,9491	0,1808	> 158500	-
1J2_2	kasolít	0,9994	0,0454	0,8923	0,1348	> 154800	-
2J2_10A	kasolít	0,9985	0,0352	0,8252	0,0698	199400	± 46100
1J2_5	widenmannit	0,9405	0,0454	0,9378	0,1323	> 184000	-
1J1_5	zeunerit	0,8234	0,0605	0,3357	0,0515	45600	± 8750
1J1_7	zeunerit	0,8639	0,0656	0,3738	0,0617	52225	± 11075
1J1_1	lodevit	0,7880	0,0318	0,0553	0,0079	6215	± 915
2J5_1	metaautnit	0,8421	0,0486	0,0631	0,0150	7150	± 1745
1J3_1	masuyit	1,0262	0,1270	5,2745	0,9858	n.a	n.a.
J_6	metatorbernit	1,1648	0,2392	0,6213	0,2388	124850	± 73150

6. DISKUSE

Hodnocení metody nedestruktivní alfa spektrometrie

Postupem prací bylo zjištěno, že při kvantitativním hodnocení výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie se projevují určité nestability a odchylky. Při ověřování přesnosti metody (opakovaná měření téhož vzorku, kdy byl vzorek vždy vyjmut z komory a opět umístěn před detektor) byla konstatována velmi dobrá shoda výsledků.

Naproti tomu při ověřování správnosti naměřených hodnot pomocí referenčního materiálu BL5 (ve stavu radioaktivní rovnováhy s deklarovaným obsahem uranu 7,09%) s citlivostními koeficienty určenými na standardu PU1 (rovnovážný uraninit s obsahem uranu 71,47%) vycházely hodnoty signifikantně nižší, pouze v rozmezí 4,43 – 5,66% U. Výpočty však prokázaly rovnováhu v aktivitách na ROI ^{214}Po a ^{238}U , což ukazuje na správnost pouze jednoho hodnoceného faktoru.

Lze vyslovit domněnku, že vypočtené snížené hodnoty obsahu uranu za současného zachování radioaktivní rovnováhy ve vzorku byly způsobeny separací fází při nanášení referenčního materiálu na disk, kdy gravitačně separovaná jemnozrnná fáze s menší hustotou byla přenesena na disk, zatímco fáze s větší hustotou byla soustředěna v hrubší frakci. (příloha č. I, příprava vzorků pro nedestruktivní alfa spektrometrii). Tímto způsobem došlo pravděpodobně k ochuzení naneseného vzorku a naměření nižších koncentrací uranu, než je doporučená hodnota referenčního materiálu BL-5.

Naopak výsledky měření referenčního materiálu CRM 129-A se relativně velmi dobře shodují s deklarovaným obsahem U (v rámci neurčitosti 1 sigma). Odlišné hodnoty naměřených koncentrací mají svůj původ v relativně velké chybě vážení, která se pohybovala v rozmezí 3-10 %. Tento materiál je na rozdíl od BL-5 chemicky čistým oxidem uranu, tedy pouze jednou fází s konstantní hustotou.

Stanovení radionuklidů touto metodou může být tedy v případě analýz polyminerálních vzorků negativně zkresleno. V případě reálných analyzovaných vzorků z Jánské žíly je toto nebezpečí sníženo, neboť byly analyzovány (téměř) monominerální koncentráty, jejichž čistota byla ověřena RTG difrakcí (Škácha 2007).

I když se jistě projevuje relativně velmi vysoká chyba vážení vzorků, je metoda nedestruktivní alfa spektrometrie pro determinaci radionuklidů primárních i sekundárních fází uranových minerálů pravděpodobně jednou z nejvhodnějších metod, která má řadu výhod a předností. Je to především nenáročnost postupu přípravy vzorků, což umožňuje pracovat s jejich velkým souborem současně. Mezi další výhody této metody je široké rozpětí koncentrací izotopů, které je možné stanovit od hodnot jen o málo přesahujících pozadové hodnoty v geologickém prostředí (nejníže aktivním analyzovaným vzorkem byl galenit s ekvivalentní koncentrací pouze 66 ppm U) až po rudní koncentrace (uraninit). Toto široké rozmezí stanovitelnosti koncentrací je možné u této metody provádět bez předchozí chemické separace radionuklidů na vzorcích s nepatrnou hmotností (méně než 1 mg). Poslední velkou výhodou je podání nezkrasleného obrazu o distribuci všech alfa aktivních radionuklidů, což jiná alfa spektrometrická metoda neumožňuje. Tato metoda pak umožňuje kvantifikaci i dalších radionuklidů (^{210}Po a izotopového poměru $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) použitých pro datování velmi mladých sekundárních fází.

V případě beudantitu (bazický síran Pb a Fe^{III} ze skupiny alunitu) byla zjištěna velmi neobvyklá radiochemická preference, kdy v experimentálním spektru silně převládá izotop ^{230}Th , který je zde mateřským izotopem pro ^{226}Ra . Otázkou je krystalochemické včlenění ^{230}Th do jeho struktury. V takové situaci může thorium v tomto minerálu pravděpodobně zastupovat heterovalentně trojmocné železo. V případě, že iniciální aktivita ^{226}Ra je v tomto minerálu blízká nule, je možno jej datovat párem $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$. Toto vypočtené stáří vychází pouze na 69 ± 16 let. Pokud by iniciální aktivita ^{226}Ra byla nenulová, výsledné stáří by bylo ještě nižší. Naproti tomu modelové stáří ^{210}Pb tohoto minerálu vychází na 108 ± 9 let. Obě vypočtená stáří se tedy neshodují ani v rámci uváděných 2 sigma, ale nelze v této chvíli říci, které z nich je věrohodnější.

Pro výpočet modelového stáří ^{210}Pb byl použit teoretický obsah olova ze vzorce minerálu a nezávislou metodou (F-AAS) bude stanoven později. Toto stáří se může tedy ještě změnit. Je však jasné, že tento minerál je velice mladý (recentní) a vznikl jako důsledek důlní činnosti na lokalitě.

U spektra jarositu se jako možný mateřský radionuklid přítomných dceřiných produktů ukázal být izotop ^{227}Ac , jež se sám ve spektru nevyskytuje (rozpad β přeměnou na ^{227}Th). Otázkou zde může být způsob, jakým se tento izotop do struktury minerálu včlenil. První z možností je, že ^{227}Ac v jeho struktuře nahradil Fe^{III} . Aktinium má totiž podobné geochemické vlastnosti jako REE a nachází se často jako trojmocný kationt.

Tabulka 17: Schéma sukcese primární a sekundární mineralizace Jánské žíly 1. a 2. patra dolu Prokop (Škácha 2007). U datovaných fází je uvedeno jejich stáří zjištěné izotopickým datováním s neurčitostí stanovení 2 sigma. Metody stanovení: 1) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ uraninitu (Škácha 2007), 2) chemické stáří uraninitu (Škácha 2007), 3) $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (tato práce), 4) modelové stáří ^{210}Pb (tato práce), 5) $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ (tato práce). Standardní nejistota stanovení stáří je vyjádřena ve 2 sigma.

Minerál	I. Pb-Zn	II. U	hyper. I.	hyper. II.	h. III.
Chalkopyrit	■				
Křemen	■■■■■				
Sfalerit	■■■■■				
Galenit	■■■■■	■■■■■			
Baryt	■■■■■	■			
Uraninit	271.6 Ma ¹⁾ 263.5±4.5 Ma ²⁾	■■■■■			
Pyrit		■■■■■			
Markazit		■			
Kasolit		199±46 ka ³⁾ >158 ka ⁴⁾	■■■■■		
"Gummit" (amorf.)			■■■■■		
Widenmannit			>184 ka ⁵⁾	123.6(±15.7) a ¹⁾	■
(Meta)torbernit			125(±73) ka ³⁾		
Pyromorfit				■■■■■	■
Mn-oxidy				■■■■■	■
Cerusit				■■■■■	
Anglesit				■■■■■	■
(Meta)zeunerit				45.6(±8.7) ka ³⁾ 52.2(±11) ka ⁵⁾	
(Meta)autunit				7.1(±1.7) ka ³⁾	
Kuprosklodowskit				■■■■■	
(Meta)lodevit				6.2(±0.9) ka ³⁾	
Masuyit					■ ?
Beudantit				69(±16) a ¹⁾ 108(±9) a ³⁾	■
Aragonit					■■■■■
Sádrovec					■■■■■
Zippeit					■

Druhou možností je, že minerál jarosit ve zvýšené míře koncentruje izotop ^{227}Th , čemuž by odpovídaly výsledky opakovaného měření po jednom měsíci. Aktivita dceřiných nuklidů z řady ^{235}U

v tomto minerálu totiž klesá, ale ne tak rychle, jak by měla při obsahu čistého ^{227}Ac . Je tedy možné, že jarosit primárně koncentruje jak ^{227}Ac , tak i ^{227}Th (příčemž aktivita ^{227}Th je vyšší) a má tedy i podobné geochemické preference (koncentruje thorium) jako minerál beudantit (oba minerály jsou krystalochemicky příbuzné a náleží do alunitové skupiny!). Tento minerál bude dále sledován a bude hodnocen vývoj jeho radiochemické rovnováhy.

Tyto dva minerály však ve studovaném souboru minerálů nejsou jedinými koncentratory thoria. Jde zřejmě o více rozšířený jev, než by se dalo předpokládat. Tímto třetím příkladem je minerál masuyit (hydroxid uranu a olova). U něj byl metodou destruktivní alfa spektrometrie stanoven poměr $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ v hodnotě 5,3. Tento zcela anomální poměr znemožnil použití jmenovaného izotopového páru k datování (lze použít pouze v případě rozmezí poměru 0 – 1).

Izotopického poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ však bylo dobře možné použít k datování vybraného subsouboru devíti vzorků uranových sekundárních minerálů. Toto stanovení stáří u nerovnovážných fází sekundárních minerálů ukázalo velmi zajímavé výsledky, které prozatím z oblasti českého masívu nemají obdoby. Bylo zjištěno, že datované uranové sekundáry pocházejí ze tří oddělených etap hypergeneze.

Nejstarší datované minerální fáze pochází z období středního pleistocénu (kasolit gummitového vzhledu 2J2_10A s izotopickým stářím $199,4 \pm 46,9$ ka). Ostatní dva vzorky kasolitu (2J2_3B a 1J2_2) jsou v rámci 2 sigma v radioaktivní rovnováze, mohou být tedy teoreticky i starší. Pozdně hydrotermální vznik kasolitu diskutovaný Škáchou a Sejkorou (2001) je tedy přinejmenším nepravděpodobný. Proto je třeba pro tyto vzorky zpřesnit získaná data a preparáty dále doměřit.

Na hranici mezi středním a svrchním pleistocénem bylo stanoveno stáří metatorbernitů ($124,8 \pm 73$ ka). Do svrchního pleistocénu spadají oba vzorky zeuneritů s datovaným stářím $45,6 \pm 8,7$ a $52,2 \pm 11$ ka. Třetí etapa, kam spadají vzorky holocénního stáří (metaautunit a lodevit se stanoveným stářím $7,1 \pm 1,7$ a $6,2 \pm 0,9$ ka) vyjadřuje závěrečnou fázi rozvoje sekundární mineralizace na lokalitě.

Minerální fáze mladého widemmannitu je recentní, stejně jako výše diskutovaný beudantit. Jejich vznik byl umožněn otevřením důlního díla a specifickým mikroklimatem.

Hlubší interpretace zjištěných stáří v této chvíli není možná, neboť nejsou k dispozici srovnatelná data z jiných lokalit českého masívu s datovanými fázemi sekundární mineralizace. I když jsou alfa spektrometricky získaná stáří zatížena vyšší chybou stanovení než za použití metodiky hmotnostní spektrometrie (TIMS), jde v každém případě o velice cenná čísla.

Další zajímavé výsledky přináší bližší pohled na alfa spektrometricky stanovený poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Tento poměr se v přírodě mění díky frakcionaci obou izotopů uranu. Neboť izotop ^{234}U vzniká jako dceřiný v řadě ^{238}U , dochází u něj vlivem zpětného odrazu jádra ke ztrátě části elektronového obalu a následně (po přijetí nových valenčních elektronů) k jeho ustálení ve vyšším oxidačním stavu U^{IV} , který je posléze výrazně lépe loužitelný. V alterujících roztocích je proto obohacen a v reziduu naopak ochuzen (Richards a Dorale 2003). Vlivem jejich genetické závislosti se však tato disproporce časem smazává a oba izotopy se v řádu stovek tisíc let dostávají do rovnováhy.

V analyzovaných vzorcích sekundárních uranových minerálů z Jánské žíly lze rozlišit dvě populace s rozdílným poměrem $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$: První jsou vzorky kasolitů, u kterých je rovnováha ustavena. V tomto případě do poměru promlouvá jejich vysoké stáří v blízkosti equilibria páru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, což opět potvrzuje jejich relativně vysoké stáří.

Druhou populací poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ jsou vzorky zeuneritů, metaautunitů a lodevitů, kde je tento poměr signifikantně snížen a nabývá hodnot 0,86 až 0,79. V tomto případě naměřená data hovoří o silném vyloužení primární asociace, kdy je i v alterujících roztocích, ze kterých minerály precipitovaly k dispozici pouze uran se sníženým izotopickým poměrem $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Takto izotopicky anomální minerály pocházejí většinou z 1. patra, kde je zvětrávání dlouhodobě nejsilnější.

7. ZÁVĚR

V této práci byla provedena identifikace radionuklidů přítomných v sekundárních fázích minerálů Jánské žíly metodou nedestruktivní alfa spektrometrie. Metoda nedestruktivní alfa spektrometrie byla vybrána pro svou jednoduchost jako vhodná pro analýzu velkého souboru vzorků bez nutnosti jejich předchozí chemické separace. Správnost metody byla verifikována na referenčních materiálech CRM 129-A (oxid uranu) a BL-5 (uranová ruda) s certifikovanými obsahy uranu.

Při kvantifikaci výsledků nedestruktivní alfa spektrometrie byly vyčísleny aktivity a koncentrace radioizotopů u celého souboru vzorků, poměry izotopů $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ a $^{210}\text{Po}/^{226}\text{Ra}$. Po kvalitativním vyhodnocení a kvantifikaci výsledků byl vybrán soubor vzorků v radioaktivní nerovnováze, vhodných pro datování metodou $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, k výpočtu modelového stáří ^{210}Pb a izotopického stáří $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$.

Koncentrace uranu a uranových ekvivalentů dceřiných radionuklidů se ve zkoumaných minerálech pohybují v širokém rozmezí 0,0066 % U (galenit) po 82,8 % U (uraninit). Zvýšené aktivity radionuklidů byly naměřeny také na mnoha minerálech uran neobsahujících: Pyromorfit, anglesit, goethit. Naproti tomu nízká aktivita byla překvapivě naměřena u vzorků cerusitu.

Mnoho sekundárních minerálů není v radioaktivní rovnováze, přičemž takřka výhradně převažuje uran nad radiem. V případě amorfních U-Pb oxidů byl tento poměr dokonce 1:1000, což ukazuje na velmi malé stáří. Opačný případ ($\text{Ra} > \text{U}$) vykázal pouze jediný vzorek (amorfní Mn-oxidy). Zatímco ostatní minerály tvoří v grafu U/Ra a Po/Ra klastry a jejich radionuklidové složení je relativně stabilní, právě jmenované Mn-oxidy vykázaly naopak velmi vysokou variabilitu a mají obsahy a poměry těchto radionuklidů velmi rozdílné.

Zajímavý je výskyt minerálů s neobvyklou izotopickou asociací. Minerál jarosit koncentruje přednostně dceřiné izotopy rozpadové řady ^{235}U (^{227}Ac , ^{227}Th a ^{223}Ra). Mladý minerál beudantit koncentruje izotopy ^{230}Th a ^{210}Po .

Pomocí izotopového poměru $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ byla stanovena stáří sekundárních minerálů uranu. Ta se pohybují v širokém rozmezí. Od etapy středně pleistocénní (kasolit $199,4 \pm 46,9$ ka), přes hranici středního a svrchního pleistocénu (metatorbernit $124,8 \pm 73$ ka), svrchně pleistocénní (zeunerit $45,6 \pm 8,7$ a $52,2 \pm 11$ ka) až po holocén (metaautunit a lodevit $7,1 \pm 1,7$ a $6,2 \pm 0,9$ ka).

Z izotopového páru $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ bylo vyčísleno stáří minerálu beudantitu $69,3 (\pm 16,1)$ roků a aktivita ^{210}Po indikuje stáří $108,1 (\pm 9,0)$ let. Metodou ^{210}Pb bylo rovněž vyčísleno stáří mladého widenmannitu na $115,9 (\pm 15,6)$ let. Tyto minerály jsou však již důsledkem antropogenní činnosti.

Nízký izotopický poměr $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ zjištěný u mladších sekundárních minerálů uranu hovoří o hlubokém vyloužení a dlouhodobé hypergenní alteraci výchozové partie březohorského polymetalického ložiska.

8. LITERATURA

- Bambas J., 1990. *Březohorský rudní revír. – Publ. symp. Hor. Příbram ve vědě a technice*. Příbram.
- Bland J.C., 1998. Choosing Fitting Functions to Describe Peak Tails in Alpha-particle Spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.* Vol. 49, No. 9-11 1225-1229
- Bortels G., Collaers P., 1987. Analytical Function for Fitting peaks in Alpha-particle Spectra from Si Detectors. *Appl. Radiat. Isot.* 38 (10): 831-837
- Bortels G., Hurtgen C., Santry D., 1995. Nuclide analysis on Low-statistics Alpha-particle Spectra: An Experimental Verification for Pu Isotopes. *Appl. Radiat. Isot.* Vol. 46, No. 11 1135-1144
- Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C., Turner S.P., 2003, Uranium-series Geochemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Vol. 52, 656 str.
- Carl C., Meyer M., 1983. α -spectrometric investigations of radioactive disequilibrium in early precambrian quartz pebble conglomerates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Art., 81/2: 235-246
- Feigl M., 2003. *Aplikace nové metody pro alfa spektrometrické stanovení obsahu a izotopického složení uranu v hutních struskách, uranem barvených sklech a produktem jejich alterace*. MS diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PŘF UK, Praha, 44 str., 7 příl.
- Hála J., 1998. *Radioaktivita, ionizující záření, jaderná energie*. Konvoj, Brno, 309 str., 4 příl.
- Horwitz P.E., 1993. New Chromatographic Materials for Determinations of Actinides, Strontium, and Technetium in Environmental, Bioassay and Nuclear Waste Samples. *Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Argonne IL*.
- <http://www.geoinformatics.upol.cz> 12.7.2007
- <http://www.unipress.waw.pl/fityk> 30.8.2007
- Chlupáč I. a kol., 2002. *Geologická minulost České republiky*. Academia, Praha, 436 str.
- Ivanovich M., Murray A., Harmon R.S., 1992. *Uranium-series disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. Clarendon Press, Oxford, str. 127-174
- Killeen P.G., Carmichael C.M., 1976. Determination of radioactive disequilibrium in uranium ores by alpha-spectrometry. *Paper-Geol. Survez of Canada*. 1-17, 38-75
- Katalog firmy ORTEC, 1994, *Modular Pulse-Processing Electronics and Semikonduktor Radiation Detectors*. str. 391-413
- Lippolt H.J., Brandner T., Mankopf N.R., 1998. An attempt to determine formation ages of goethites and limonites by (U+Th)-⁴He dating. *N. Jb. Miner. Mh.*, 505-528

Löfvendhal R., Holm E., 1981: Radioactive disequilibria and apparent ages of secondary uranium minerals from Sweden. *Lithos*, Vol. 14, pp. 189-201. Oslo.

Ludwig K.R., Simmons K.R., Szabo B.J., Winograd I.J., Landwehr J.M., Riggs A.C., Hoffman R.J., 1992. Mass-Spectrometric ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U Dating of the Devils Hole Calcite Vein. *Science*, Vol. 258, 284-287

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

Maxwell S.L., III, 1998. Rapid Actinide-Separations Methods. *Radioactivity & Radiochemistry*, Vol. 8, 36-44

Moučka V., Gernt J., Matolín M et al. 1968. *Radiometrie, vybrané statě pro postgraduální studium užité geofyziky*. PpF UK, vlastním nákladem. Str. 38-48

Noy R.C., Torano-García E., Mainegra E., López E., 2004. The WinALPHA code for the analysis of alpha-particle spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (Section A)*: 522-528

Ondruš P., Hyršl J., 1989. New finds and revision of the secondary minerals from Příbram district. - *Acta Univ. Carol. (Prague), Geol., Czech Vol.*, 521-533.

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

Sejkora, J., Čejka, J., Škácha, P., Gabašová, A., and Novotná, I., 2003: Minerály zippeitové skupiny z Jánské žíly, Březové Hory, Příbram. *Bull. Mineral.- Petrolog. Odd. Nár. Muz.*, Praha, 11, 183-189.

Sill C.W., 1977. Determination of Thorium and Uranium Isotopes in Ores and Mill Tailings by Alpha Spectrometry. *Analytical Chemistry*. Vol. 49, No. 4, 618-621

Škácha P., Sejkora J., 2001: Kasolit z Jánské žíly, Březové Hory, Příbram. *Bull. Mineral.- Petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 9, 272-273.

Škácha P., 2007. *Charakteristika uran-polymetalické mineralizace Jánské žíly a přerozdělení izotopů olova do sekundárních fází, Příbram – Březové Hory*. MS diplomová práce, ÚGMNZ PpF UK, Praha, 41 str., 4 příl.

Wahl W., 2003. *Radionuclide-Handbook for Laboratory Workers in Spectrometry, Radiation Protection and Medicine*. ISuS, Schliersee, 130 str.

Zahradník O., 2005. *Radioaktivní nerovnováha uranových rozpadových řad a její aplikace pro datování přírodních procesů*. MS bakalářská práce, ÚGMNZ PpF UK, Praha, 17 str.

PŘÍLOHY:

Příloha č. I:

Příprava vzorků pro měření metodou nedestruktivní alfa spektrometrie.

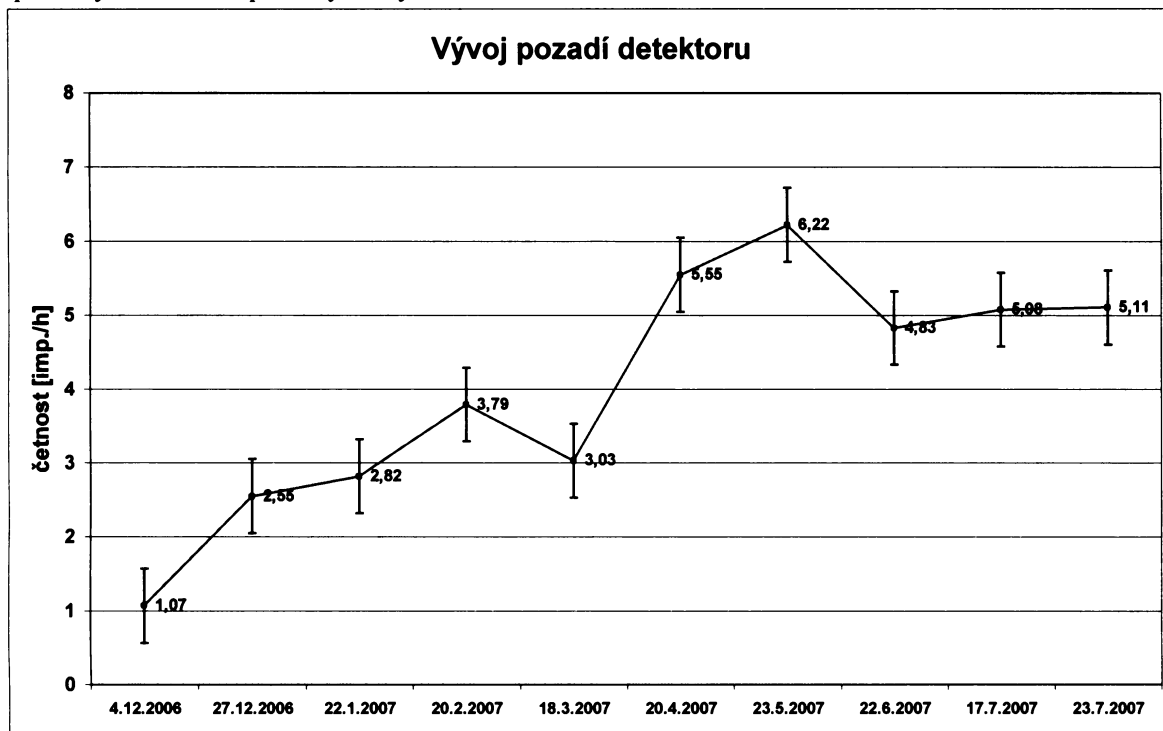
1. Nosič vzorku (dále disk) chemicky očištěný podle Fejgla (2003) na jedné straně naleštíme.
2. Vyhřejeme plotnu na 200°C a umístíme na ní naleštěný a označený disk (fixou z rubové strany), který necháme 10 minut nahřívat. Od této chvíle je nutné pro manipulaci s diskem používat pinzetu!!!
3. Po deseti minutách disk sejmeme a vložíme do Petriho misky, kde jej necháme po dobu 1 hodiny vychladnout na vzduchu v otevřené misce.
4. Poté disk zvážíme s přesností na setiny μg , toto vážení opakujeme pětkrát.
5. Na plotnu ohřátou na 200°C položíme disk a vyhřejeme.
6. Vzorek k alfa spektrometrii (nanesený na podložní mikroskopické sklíčko) naředíme deionizovanou vodou a na sklíčku zamícháme preparační jehlou či tenkou skleněnou tyčinkou.
7. Na mikropipetě nastavíme objem 300 μl a čistou špičkou opatrně nasajeme suspenzi ze vzorku. Počkáme, až hrubší částice suspenze ve špičce klesnou a tento sediment odkápneme zpět ke vzorku.
8. Těsně před nanesením vzorku umístíme na disk kapku deionizované vody. Bezprostředně po jejím odpaření nanášíme jemnozrnnou část vzorku ze špičky. Při odpařování vody ze vzorku suspenzi jemně skleněnou tyčinkou roztíráme do okrajů disku až do úplného odpaření. (Zde je třeba dbát na to, aby nedošlo ke kontaminaci boční či spodní části disku.). Snažíme se nanést množství vzorku v rozmezí 200 – 350 μg .
9. Po nanesení vzorku provedeme jeho vážení (stejným způsobem jako v bodě 4).
10. Disk je nyní připraven k měření na alfa detektoru.

Příloha č. II:

Vývoj pozadí alfa-detektoru v průběhu měření.

Během měření na alfa detektoru bylo průběžně měřeno pozadí okolí detektoru. Získané hodnoty byly potom odečítány od naměřených aktivit vzorků vždy v aktuálních hodnotách pro příslušné časové období. Na grafu je patrné zvyšování hodnot pozadí s narůstajícím časem měření. Způsobuje to zpětný odraz jader po alfa rozpadu, což má za následek kontaminaci detektoru.

Mírný pokles četnosti impulsů v období mezi 20.2.2007 a 18.3.2007 byl způsoben delší odstávkou aparatury v důsledku poruchy na vývěvě.



Graf četnosti impulsů pozadí platí pro energie v oblasti 2 – 10 MeV (ROI 2 – 10 MeV).

Příloha č. III:

Tabulka naměřených hodnot pozadí detektoru. V tabulce je uveden čas měření v hodinách, počty impulsů pro celkové okno, počty impulsů pro jednotlivá okna a jejich přepočet na aktivitu v mBq.

	izotop	celk. afa akt.	238U	235U	234U	228Ra	210Po	222Rn+218Po+214Po	218Po	214Po
78,00	šířka okna [CH]	818	30	17	42	10	20	246	55	55
imp/hod.	šířka okna [keV]	8000	293,82	157,25	388,5	92,5	185	2409,324	538,67	538,67
1,07	count [imp]	78	6	4	6	0	0	30	3	9
čas (hod.)	sigma [%]	11,32	40,82	50,00	44,72	0	0	18,26	57,74	33,33
72,78	aktivita [cps]	0,000298	0,000023	0,000015	0,000019	0,000000	0,000000	0,000115	0,000011	0,000034
	aktivita [mBq]	0,2977	0,0229	0,0153	0,0191	0,0000	0,0000	0,1145	0,0115	0,0344
	izotop	celk. afa akt.	238U	235U	234U	228Ra	210Po	222Rn+218Po+214Po	218Po	214Po
297,00	šířka okna [CH]	818	30	17	42	10	20	246	55	55
imp/hod.	šířka okna [keV]	8000	293,82	157,25	388,5	92,5	185	2409,324	538,67	538,67
2,66	count [imp]	297	29	16	21	3	12	60	19	18
čas (hod.)	sigma [%]	5,80	18,57	26,82	21,82	57,74	28,87	12,91	22,94	23,57
116,25	aktivita [cps]	0,000710	0,000069	0,000036	0,000050	0,000007	0,000029	0,000143	0,000045	0,000043
	aktivita [mBq]	0,7097	0,0693	0,0358	0,0502	0,0072	0,0287	0,1434	0,0454	0,0430
	izotop	celk. afa akt.	238U	235U	234U	228Ra	210Po	222Rn+218Po+214Po	218Po	214Po
204,00	šířka okna [CH]	818	30	17	42	10	20	246	55	55
imp/hod.	šířka okna [keV]	8000	293,82	157,25	388,5	92,5	185	2409,324	538,67	538,67
2,82	count [imp]	204	17	11	18	6	8	49	27	12
čas (hod.)	sigma [%]	7,00	24,25	30,15	23,57	44,72	35,36	14,29	19,26	28,87
72,42	aktivita [cps]	0,000782	0,000065	0,000042	0,000069	0,000019	0,000031	0,000188	0,000104	0,000046
	aktivita [mBq]	0,7825	0,0652	0,0422	0,0690	0,0192	0,0307	0,1880	0,1036	0,0460
	izotop	celk. afa akt.	238U	235U	234U	228Ra	210Po	222Rn+218Po+214Po	218Po	214Po
419,00	šířka okna [CH]	818	30	17	42	10	20	246	55	55
imp/hod.	šířka okna [keV]	8000	293,82	157,25	388,5	92,5	185	2409,324	538,67	538,67
3,78	count [imp]	419	38	20	29	6	18	132	60	49
čas (hod.)	sigma [%]	4,89	16,22	22,36	18,57	40,82	23,57	8,70	14,14	14,29
110,59	aktivita [cps]	0,001052	0,000095	0,000050	0,000073	0,000015	0,000045	0,000332	0,000126	0,000123
	aktivita [mBq]	1,0525	0,0955	0,0502	0,0728	0,0151	0,0452	0,3316	0,1256	0,1231
	izotop	celk. afa akt.	238U	235U	234U	228Ra	210Po	222Rn+218Po+214Po	218Po	214Po
239,00	šířka okna [CH]	818	30	17	42	10	20	246	55	55
imp/hod.	šířka okna [keV]	8000	293,82	157,25	388,5	92,5	185	2409,324	538,67	538,67
3,03	count [imp]	239	28	22	24	4	16	39	12	11
čas (hod.)	sigma [%]	6,47	18,90	21,32	20,41	50,00	25,82	16,01	28,87	30,15
78,83	aktivita [cps]	0,000842	0,000099	0,000078	0,000085	0,000014	0,000053	0,000137	0,000042	0,000039
	aktivita [mBq]	0,8421	0,0987	0,0775	0,0846	0,0141	0,0529	0,1374	0,0423	0,0388
	izotop	celk. afa akt.	238U	235U	234U	228Ra	210Po	222Rn+218Po+214Po	218Po	214Po
758,00	šířka okna [CH]	818	30	17	42	10	20	246	55	55
imp/hod.	šířka okna [keV]	8000	293,82	157,25	388,5	92,5	185	2409,324	538,67	538,67
5,56	count [imp]	758	63	38	72	16	32	184	84	38
čas (hod.)	sigma [%]	3,63	12,60	16,22	11,79	25,00	17,68	7,37	13,61	16,22
136,87	aktivita [cps]	0,001541	0,000128	0,000077	0,000146	0,000033	0,000065	0,000374	0,000110	0,000077
	aktivita [mBq]	1,5406	0,1280	0,0772	0,1463	0,0325	0,0650	0,3740	0,1098	0,0772
	izotop	celk. afa akt.	238U	235U	234U	228Ra	210Po	222Rn+218Po+214Po	218Po	214Po
447,00	šířka okna [CH]	818	30	17	42	10	20	246	55	55
imp/hod.	šířka okna [keV]	8000	293,82	157,25	388,5	92,5	185	2409,324	538,67	538,67
6,22	count [imp]	447	43	19	40	13	18	114	33	18
čas (hod.)	sigma [%]	4,73	15,25	22,94	15,81	27,74	23,57	9,37	17,41	23,57
71,91	aktivita [cps]	0,001727	0,000166	0,000073	0,000155	0,000050	0,000070	0,000440	0,000127	0,000070
	aktivita [mBq]	1,7267	0,1661	0,0734	0,1545	0,0502	0,0695	0,4404	0,1275	0,0695
	izotop	celk. afa akt.	238U	235U	234U	228Ra	210Po	222Rn+218Po+214Po	218Po	214Po
114,00	šířka okna [CH]	818	30	17	42	10	20	246	55	55
imp/hod.	šířka okna [keV]	8000	293,82	157,25	388,5	92,5	185	2409,324	538,67	538,67
4,83	count [imp]	114	4	4	11	3	6	30	10	10
čas (hod.)	sigma [%]	9,37	50,00	50,00	30,15	57,74	40,82	18,26	31,62	31,62
23,62	aktivita [cps]	0,001341	0,000047	0,000047	0,000129	0,000035	0,000071	0,000353	0,000118	0,000118
	aktivita [mBq]	1,3408	0,0470	0,0470	0,1294	0,0353	0,0706	0,3528	0,1176	0,1176
	izotop	celk. afa akt.	238U	235U	234U	228Ra	210Po	222Rn+218Po+214Po	218Po	214Po
749,00	šířka okna [CH]	818	30	17	42	10	20	246	55	55
imp/hod.	šířka okna [keV]	8000	293,82	157,25	388,5	92,5	185	2409,324	538,67	538,67
5,08	count [imp]	749	60	37	84	23	33	174	61	37
čas (hod.)	sigma [%]	3,65	11,18	16,44	10,91	20,85	17,41	7,58	12,80	16,44
147,43	aktivita [cps]	0,001411	0,000151	0,000070	0,000158	0,000043	0,000062	0,000328	0,000115	0,000070
	aktivita [mBq]	1,4112	0,1507	0,0697	0,1583	0,0433	0,0622	0,3278	0,1149	0,0697
	izotop	celk. afa akt.	238U	235U	234U	228Ra	210Po	222Rn+218Po+214Po	218Po	214Po
364,00	šířka okna [CH]	818	30	17	42	10	20	246	55	55
imp/hod.	šířka okna [keV]	8000	293,82	157,25	388,5	92,5	185	2409,324	538,67	538,67
5,11	count [imp]	364	31	11	43	12	14	104	37	12
čas (hod.)	sigma [%]	5,24	17,96	30,15	15,25	28,87	26,73	9,81	16,44	28,87
71,28	aktivita [cps]	0,001419	0,000121	0,000043	0,000168	0,000047	0,000055	0,000405	0,000144	0,000047
	aktivita [mBq]	1,4186	0,1208	0,0429	0,1676	0,0468	0,0546	0,4053	0,1442	0,0468

Příloha č. IV:

Příprava vzorků pro měření metodou destruktivní alfa spektrometrie.

1. Provedeme kyselinový rozklad naváženého vzorku uranového minerálu. Vypočteme jeho objemovou aktivitu (1 mg U = 12,35 Bq).
2. Odpipetujeme předem spočítaný objem vzorku o aktivitě přibližně 1 Bq a přidáme k němu vnitřní standard $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$ o známé podobné aktivitě (1 Bq).
3. Vzorek odpaříme v teflonové kádince do sucha a přidáme 4 ml roztoku 0,5M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ve 4M HNO_3 , vzniklou směs mírně zahřejeme.
4. Do stojánku upevníme prázdnou separační kolonku, kterou promyjeme postupně deionizovanou vodou (přibližně 10 ml) a stejným objemem ethanolu.
5. Naplníme kolonku vodnou suspenzí sorbentu UTEVA[®] do sedimentované výšky 20 (± 1) mm. Promyjeme 5 ml vody a 15 ml 3M HNO_3 do vyprázdnění kolony (dojde k aktivaci sorbentu).
6. Vychladlý vzorek nalijeme do kolonky a necháme protéct. Poté kolonku promyjeme 15 ml 3M HNO_3 (dojde k sorpci a fixaci U a Th).
7. Po promytí do kolonky pipetou přidáme 1 ml 6M HCl, tuto frakci vylijeme do odpadu (dochází k rozdělení U a Th ve sloupci sorbentu).
8. Promýváme 5 ml 6M HCl (celý objem promývacího roztoku aplikujeme naráz) – roztok jímáme - separujeme thoriovou frakci.
9. Po této separaci promyjeme kolonku 7 ml 5M HCl, vylijeme do odpadu (dochází k vyčištění od zbytku Th).
10. Promýváme kolonku 15 ml 0,02M HCl (naráz), roztok jímáme. Získáme uranovou frakci.
11. K roztokům obou frakcí přidáme po 1 ml 0,3M Na_2SO_4 a v teflonové kádince odpaříme na plotně do sucha (dojde k odkouření zbylé HCl a chloridů).
12. Odparky rozpustíme ve 300 μl koncentrované H_2SO_4 , přidáme 2,5 ml deionizované vody a pomocí amoniaku pH upravíme na 2,2. Přesné nastavení pH roztoků kontrolujeme směsným indikátorem (0,04 % metakresolového purpuru + 0,04 % kresolové červeně v ethanolu + kapka amoniaku.) Barevný přechod je z fialové do sytě žluté = pH 2.2.
13. Ke vzorkům přidáme po 5 ml síranového pufru (0,3 M Na_2SO_4 + konc. H_2SO_4 do pH 1,6).
14. Takto získané roztoky převedeme do elektrodepoziční cely.
15. Elektrodepozice probíhá cca 1 hodinu při plošném proudu 0,22 A/cm^2 pro uranovou frakci a 0,34 A/cm^2 pro thoriovou frakci. Minusový pól připojíme k nosiči vzorku (disku), plusový pól na Pt-Ir elektrodu.
16. Po skončení elektrodepozice odpojíme přívod proudu, elektrolyt okamžitě vylijeme a opatrně propláchneme celou roztokem amoniaku a vody (1:1).
17. Vyjmeme opatrně disky a opět opláchneme vodným roztokem amoniaku (1:1) a dáme vysušit na plotnu vyhřátou na teplotu 60 – 80 °C.
18. Takto připravené vzorky pak měříme na alfa spektrometrické aparatuře.

