

Sbor. geol. věd	Technologie, geochemie, 24	Str. 31—67	4 obr.	3 tab.	4 příl.	Praha 1989 ISSN 0036—5300
--------------------	-------------------------------	---------------	-----------	-----------	------------	------------------------------

Radiační metamorfóza antraxolitu

Radiation metamorphism of anthraxolite

Alois Dubanský¹

Předloženo 10. prosince 1986

*Geochemistry
Anthraxolite
Genesis
Bohemian Massif
Barrandian*

Dubanský, A. [1989]: Radiační metamorfóza antraxolitu. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 24, 31—67. Praha.

V ý t a h: Některá hydrotermální uranová zrudnění jsou doprovázena výskytem kerogenních látek, tvořících často jednu z hlavních komponent rudních žil. Změny antraxolitové organické hmoty na hydrotermálních žilách příbramského uranového zrudnění vedly autora k vyhodnocení vztahů mezi účinky záření přírodních radionuklidů a chemismem asfaltoidní antraxolitové hmoty, v níž jsou fixována zrna (úlomky) uraninitu. Byla objevena zákonitost přírodního jevu, který byl pomocí modelových geochemických systémů specifikován, a určeny matematické vztahy pro radiolytickou destrukci organické hmoty antraxolitu. Sledované zákonitosti byly zobecněny a lze je použít i při sledování jiných, uměle vytvořených systémů, jejichž charakter texturně odpovídá uraninit-antraxolitovým konglomerátům (např. pro prachové částice umělých zářičů, které se inkorporují do asfaltů, skel a jiných syntetických materiálů při likvidaci radioaktivního odpadu v průmyslu apod.). Dále byla vypracována metoda prognózního stanovení výronů radiogenního metanu v dobývkách, kde uranové zrudnění je geneticky vázáno na kerogenní hmoty typu antraxolitu.

¹ Ústav geologie a geotechniky ČSAV, v Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

Úvod

Uranové minerální asociace jsou stále intenzivněji studovány nejen z hlediska těžby radioaktivních surovin, ale často i pro anomální charakter jejich geneze. Záření přírodních radionuklidů, členů rozpadavých řad izotopů ²³⁵U a ²³⁸U se projevuje svými radiolytickými účinky a způsobuje změny chemického složení a fyzikálních vlastností minerálů, které jsou jejich „nosiči“, a také rozrušuje strukturu okolních hornin. Pokud jde o radiolytickou destrukci (a další jevy s tím související), organické hmoty antraxolitu nebo jiných kaustobiolitů byly autorem označeny jako

radiační metamorfóza (Dubanský et al., 1981a, 1983, 1987). Obsáhlá zpráva, shrnující výsledky více jak desetileté výzkumné práce, byla publikována v tomto sborníku (Dubanský et al., 1987). Nové poznatky a upřesnění účinků radiační metamorfózy a možnosti praktického využití v geologických oborech, hornictví, úpravnictví, krystalochemii, ale i v jaderném průmyslu, biologii apod. přináší toto sdělení. Aby čtenář mohl sledovat odvozené matematické vztahy a genetické závěry v konkrétních podmínkách, uvádějí se některé již publikované údaje o antraxolitových výskytech z těžby uranových rud z barrandienské části Českého masívu, která byla vybrána k prověření sledovaných geochemických zákonitostí.

Antraxolit z barrandienské části Českého masívu

Část hydrotermálního uranového zrudnění v barrandienské oblasti Českého masívu je geneticky vázána na kerogenní látky obvykle označované jako antraxolit (Brodin - Dymkov, 1964, Dymkov et al., 1967, Komínek - Prokeš, 1969, Dubanský et al., 1981a, 1983, 1987 aj.). Rozlišují se dva hlavní typy: kapénkový a uranový antraxolit.

Kapénkový typ antraxolitu

Kapénkový typ antraxolitu se vyskytuje poměrně vzácně jako kondenzát organické hmoty vyluhované z hornin, jejichž puklinami pronikaly hydrotermálními roztoky k povrchu. (Shodný vznik se předpokládá i u ostatních — uranových — typů antraxolitu.) Vyskytuje se v kulovitých a kapénkovitých útvech v kalcitové výplni rudních žil.

Organickou hmotu antraxolitu všech popisovaných typů je možno považovat za směs vysokomolekulárních uhlovodíků a kyslíkových derivátů, hlavně aromatického charakteru a heterocyklů. Z elementární analýzy byl pro kapénkový typ vyčíslen sumární vzorec $C_{11}H_{12}O$. Kapénkový antraxolit nepodléhal v průběhu geologických období radiolytickým změnám a svým složením tedy představuje původní složení antraxolitové organické hmoty uranového antraxolitu záhy po jejím vyloučení z hydrotermálních roztoků. Její elementární složení budiž obecně vyjádřeno sumárním vzorcem $C_xH_yO_z$ (kde x a y jsou podstatně větší než z), což je tedy i původní elementární složení organické hmoty uranového antraxolitu v době jejího vzniku.

Nízký obsah dusíku a ve většině případů i síry (tab. 1) dovoluje zanedbat v sumárním vzorci přítomnost dusíkatých a siřných derivátů.

Obdobně se pro další výpočty neuvažuje ve vzorci přítomnost organických arzenových sloučenin. Nízký obsah halogenidů, nepochybně organicky vázaných, nebyl také sledován. Pokud chceme vyjádřit složení organické hmoty, s ohledem na obsahy elementů převyšující 0,05 %, lze kapénkovému typu přisoudit sumární vzorec $C_{1754}H_{1518}O_{128}NS_{13}As$.

Metody instrumentální analýzy dovolily stanovit řadu organických komponent, významných nejen pro posouzení původu a vzniku antraxolitové hmoty, ale určit i působení pozdějších metamorfních pochodů. Některé identifikované organické látky byly užity jako indikátory pro určení účinků radiační metamorfózy. Pro tyto účely se kapénkový antraxolit považuje za typ s nulovým obsahem uraninitu (obecněji uranových minerálů).

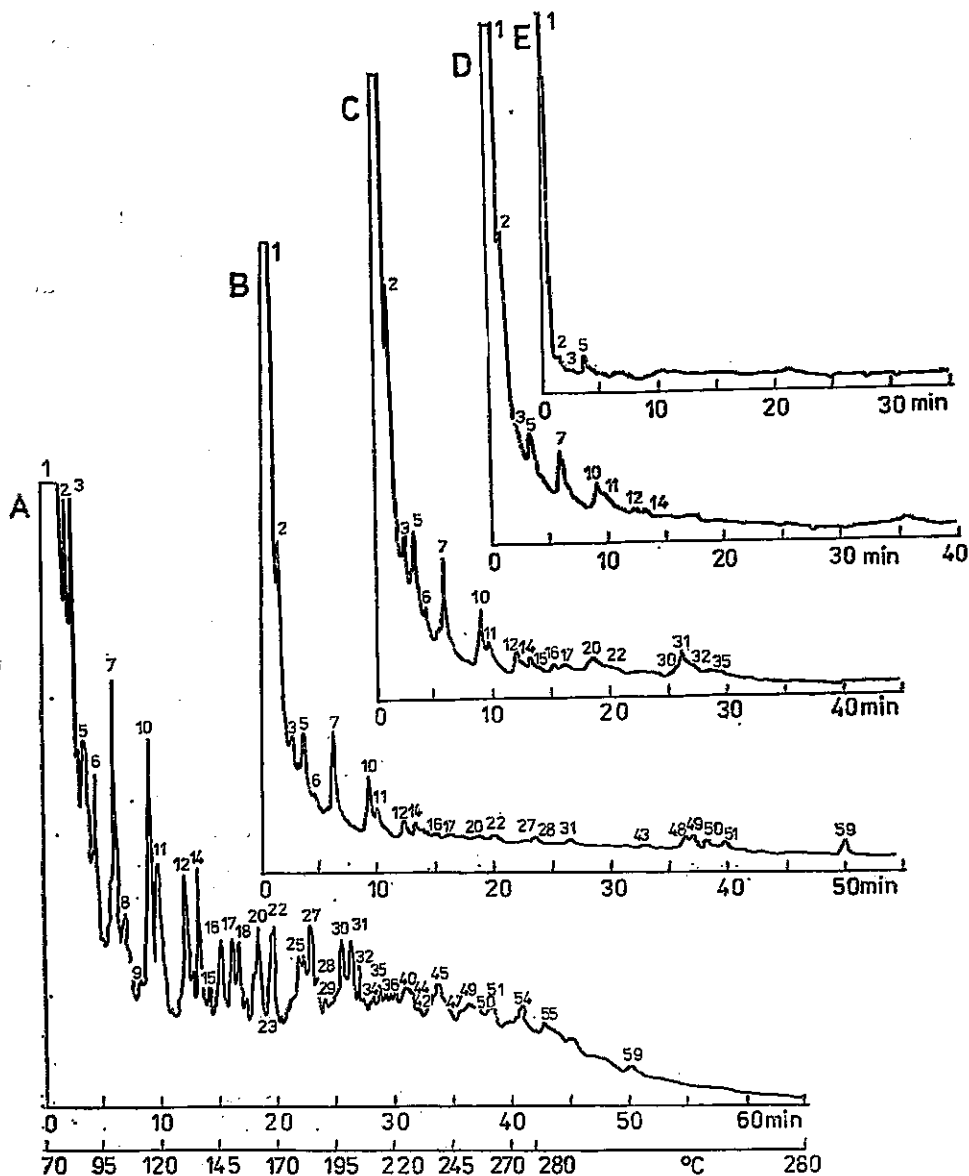
Plynově chromatografickou analýzou pyrolýzních produktů [při zvolené experimentální technice] byly zjištěny alifatické uhlovodíky C_{1-6} , alicyklické uhlovodíky C_{4-6} , benzen, toluen, etylbenzen, *m*-, *p*-, *o*-xylen, styren, fenol, metylstyren, inden, indan, *p*-cymen, divinylbenzen, naftalen, C_4 -benzen (např. tetrametylbenzen), chinolin, 2-metylnaftalen, difenyl, dimetylnaftalen, chryzen (benzantracen), uhlovodíky C_{7-16} ; přítomnost α - a β -benzopyrenu byla problematická (obr. 1).

Infračervené spektrum vzorku v pevné fázi ukázalo přítomnost aromatických ketonů a nasycených alifatických ketonů. Z vibrace 1365 cm^{-1} lze soudit na přítomnost acetylového zbytku $COCH_3$.

Ultrafialové spektrum *n*-hexanového extraktu vykazovalo sloučeniny s konjugovanými dvojnými vazbami. Na rozdíl od extraktu z uranového antraxolitu, získaného stejným způsobem, obsahuje kapénkový antraxolit relativně malé množství karbonylových látek. (Nedošlo k oxidaci radiogenním kyslíkem.)

Uranové typy antraxolitu

Významnou součástí výplně rudních žil jsou různé typy uranového antraxolitu, lišící se hlavně různým obsahem heterogenní příměsi uraninitu. Jedná se v podstatě o směs organické hmoty antraxolitu, v níž jsou fixovány poměrně velmi rovnoměrně zrna uraninitu, v menší míře i coffinitu. Obsah uraninitu byl sledován v rozsahu 4,5–68 %, obsahy ostatních heterogenních minerálních příměsí jsou zanedbatelné (z hlediska sledované problematiky). Nepodstatnou část (obvykle okolo 10 %) tvoří zrna jiných rudních minerálů (např. pyrit, galenit, sfalerit, křemen, kalcit, siderit aj.). Uranový antraxolit morfologicky je svou texturou brekciového charakteru. Rozměry jednotlivých částic se pohybují v průměru mezi 1–1 000 μm , nejčastěji 5–100 μm .



1. Ukázky pyrolýzně plynových chromatogramů antraxolitu z uranového zrudnění v barrandienské části Českého masívu

A – kapénkový antraxolit, B – uranový antraxolit s 11 % uranu, C – uranový antraxolit se 17 % uranu, D – uranový antraxolit s 31 % uranu, E – uranový antraxolit s 55 % uranu

1 – alifatické uhlovodíky C₁–C₅, 2 – alifatické uhlovodíky C₅–C₆, 3 – benzen, 4, 5, 6 – alifatické uhlovodíky C₄, C₅, C₆, 7 – toluen, 10 – *m*-xylen + *p*-xylen, 11 – *o*-xylen + styren, 12 – fenol, 14 – metylstyren, 16 – inden, 17 – inden + *p*-cymen, 20 – divinylbenzen, 22 – naftalen, 23 – C₄-benzen, 25 – chinolín, 27 – metyl-naftalen, 28 – 1-metylnaftalen, 30 – difenyl, 34, 35 – dimetylnaftalen, 36 – ace-

V průměru je možno složení uranového antraxolitu vyjádřit: $C_{10}H_7O$ (70 %) + UO_2 (20 %) + ostatní rudní minerály (10 %). Makroskopicky se jeví jako více či méně kompaktní hmota matově skelného až matného lesku. Podle obsahu uraninitu, resp. v důsledku radiačně chemických reakcí, které byly vyvolány zářením radionuklidů (členů rozpadových řad uranu) působících destruktivně na organickou hmotu antraxolitu, došlo (v průběhu ≈ 270 miliónů let) ke změnám jeho fyzikálních vlastností a chemismu. Rozdílný obsah uraninitu, a ovšem i dalších minerálních příměsí, výrazně ovlivňuje jeho specifickou hmotnost, která nabývá hodnot od $1\,380\text{ kg/m}^3$ do $3\,140\text{ kg/m}^3$.

Podobně jako u kapénkového typu byla také v případě uranového antraxolitu analyzována organická hmota. Celkově je možno konstatovat, že obsah chromatograficky stanovených uhlovodíků vyšších než C_6 , hlavně aromatických, klesá se stoupajícím obsahem uranu. U vzorků uranového antraxolitu s obsahem do $\approx 25\%$ uranu byly plynovou chromatografií identifikovány jako pyrolýzní produkty alifatické uhlovodíky C_{1-6} , alicyklické uhlovodíky C_{4-6} , benzen, toluen, etylbenzen, *m*-, *p*-, *o*-xylen, styren, fenol, metylstyren, inden, indan, *p*-cymen, divinylbenzen a naftalen. Další uhlovodíky uvedené u kapénkového typu nalezeny nebyly; podlehly destrukci radiačně chemickými reakcemi (obr. 1).

Infračervenou spektrometrií tetrachlórmetanových extraktů vzorků byly nalezeny stejné komponenty jako u kapénkového typu. Navíc byla určena aldehydická skupina, vázaná na alifatický řetězec. Může jít o oxidační účinky radiogenního kyslíku (viz dále).

Z hlediska sledovaných radiačně chemických pochodů nebylo nutné zvláště rozlišovat radiolytický účinek radionuklidů obsažených v uraninitu a coffinitu. Při dále uvedených výpočtech se proto (pro zjednodušení) přepočítává obsah veškerého uranu na UO_2 (např. tab. 1). Obsah balastních složek (jak se označují další rudní minerály) zahrnuje také obsah SiO_2 , náležející této analyticky stanovené komponentě v coffinitu.

Stáří uranového antraxolitu z barrandienské části Českého masívu se předpokládá ≈ 270 miliónů let. Pro uraninity geneticky vázané na antraxolity byly publikovány hodnoty 254 miliónů let (stanoveno olověnými metodami; $^{206}Pb/^{238}U$) a 266 miliónů let ($^{207}Pb/^{235}U$). Rozdíly v geochronologickém stáří nejsou pro řešenou problematiku podstatné. Studované typy antraxolitu vznikly v relativně krátkém období (ve srovnání s jejich

naftalen, 40 — acenaften, 42, 44 — metylacenaften, 45 — fluoren, 49 — antracen (fenantren), 51 — metylantracen, 56 — chryzen (benzantracen), neidentifikovány píky 8, 9, 13, 15, 18, 19, 21, 24, 26, 29, 31, 32, 33, 37, 38, 39, 41, 43, 46, 47, 48, 50, 54, 55, 59; horizontální stupnice u jednotlivých chromatogramů uvádí eluční časy (v minutách), u chromatogramu A je uvedena ještě stupnice určující průběh ohřevu chromatografické dělicí kolony; pořízeno na plynovém chromatografu Chrom 41

absolutním stářím]. Dobu, po kterou působilo záření radionuklidů na organickou hmotu (sledovaných souborů vzorků), je možno považovat za konstantu.

- Proměnné složení uranového antraxolitu je v zásadě dvojího druhu:
1. proměnné množství a mineralogická pestrost heterogenních nerostných příměsí,
 2. proměnné složení organické hmoty, a to jako důsledek
 - a) složení organických látek v „matečných“ horninách (relikty paleobiosféry v silicitických nebo karbonátických sedimentech),
 - b) fyzikálně chemických podmínek, za kterých probíhaly hydrotermální procesy,
 - c) metamorfních pochodů (v běžně užívaném pojetí tohoto termínu) po vytvoření rudní žilné výplně,
 - d) radiační metamorfózy.

Bylo dokázáno, že rozdílnost ve složení organické hmoty různých typů uranových antraxolitů byla způsobena hlavně radiační metamorfózou. Také z tohoto důvodu se práce soustředila na genetické vztahy mezi organickou hmotou antraxolitu a obsahem uraninitu.

Přítomnost polycyklických aromátů a karbonylových sloučenin se považuje za důkaz biogenního původu antraxolitu. Další důkaz podali Kříbek et al. (1978) in Dubanský et al. (1983) měřením izoprenoidních uhlovodíků fytanu a pristanu.

Primárním zdrojem bitumenních (kerogenních) látek byly relikty biomas z určitých poloh proterozoických (případně paleozoických) mořských uloženin. Hydrotermální roztoky pronikaly k povrchu puklinami těchto silicitických nebo karbonátických sedimentů; způsobily vyluhování a migraci (transport) bituminózních látek. Vlivem hydrotermálních pochodů vznikla kerogenní antraxolitová hmota. Podle termodynamických podmínek a látkového složení kondenzovaly vysokomolekulární látky, převážně asfaltoidního charakteru. I když kapénkový antraxolit náleží k poněkud mladší minerální paragenezi než uranový typ, považují se podmínky vzniku a vývoje kerogenní hmoty v obou případech za shodné nebo velmi blízké, ovšem až na dále popsané účinky radiační metamorfózy. Odpovídají kaustobiolitům obdobné geneze z Konegsberku (Norsko), označených Donsem (1956) jako coal blende, a antraxolitům z různých lokalit NDR. Také ropy z USA (Oklahoma, Texas) vykazují tak vysokou hodnotu poměru $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (tab. 2).

Hydrotermální roztoky a páry s obsahem plynných a kapalných uhlovodíků (a jejich kyslíkatých, dusíkatých a sírných derivátů) vystupovaly k povrchu dutinami a puklinami různých velikostí a tvarů. Při každém vyplnění větší dutiny došlo k rozepnutí plynů a par, spojenému s jejich ochlazením a kondenzací. Takových dutin, které jsou propojeny úzkými

T a b u l k a 1
Ukázky analýz antraxolitů z uranového zrudnění v Barrandienu

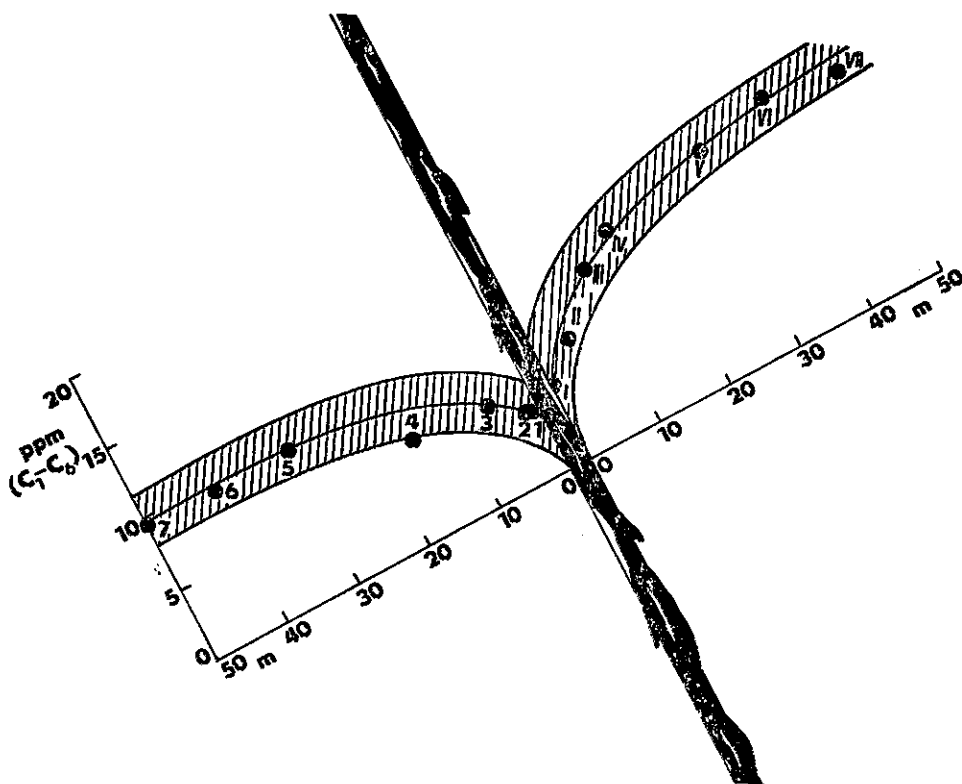
typ antraxolitu	celkové složení antraxolitu [%]				elementární složení organické hmoty antraxolitu [%]					poznámky
	U	UO ₂	orga- nická hmota	be- le- stní složky	C	H	O	N	S	
uranový antraxolit	11,30 18,39 24,94 33,07 55,79	12,84 20,85 28,28 37,50 63,27	79,4 70,3 65,5 46,2 14,1	7,8 8,8 6,2 16,3 22,6	86,9 85,8 84,88 92,39 92,16	5,8 4,8 3,9 3,2 2,8	8,0 9,2 10,0 6,5 4,5	0,08 0,05 0,08 0,15 0,04	0,22 0,35 1,14 0,56 0,52	1) ¹⁾ Ad — 0,2 %; organické ky vázaný As — 0,3 %, Cl — 0,003 %, Br — 0,002 %, J — 0,0008 % 2) ²⁾ Ad — 0,28; organické ky vázaný As — 0,27 %, Cl — 0,004 %, Br — 0,003 %, J — 0,008 %
kapénkový antraxolit	0,005 0,005	0,00 0,00	99,71) 99,82)	0,0 0,0	83,77 82,98	6,12 6,83	8,19 8,25	0,05 0,06	1,57 1,60	

Tabulka 2

Ukázky izotopického složení uhlíku v kaustobiolitech typu antraxolitu a v některých ropách (A. Dubanský, 1982)

analyzovaný materiál	lokalita	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	$\delta(^{13}\text{C})$ ‰
uranový antraxolit (hloubka 600 m)	barrandienská část Českého masívu	94,24	-55,7
uranový antraxolit (hloubka 800 m)		94,38	-57,1
kapénkový antraxolit		93,86	-51,9
antraxolity	různé lokality v NDR	91,9—92,9	(-32,0) až (-42,0)
asfaltoidní substance „coal blende“ v kalcitu	Konegsberg {Norsko}, hydrotermální žily	91,12; 91,16	-23,28; -23,80
albertit	Nové Skotsko (Kanada)	92,4	-36,90
ropa	Emba (SSSR)	92,5	-37,95
ropa (průměr z 34 vzorků)	Kansas (USA)	94,16	-54,91
ropa	Oklahoma (USA)	93,2	-45,17
ropa	Texas (USA)	94,1	-54,30

puklinami, mohl být větší počet. V důsledku toho při pronikání roztoků a par k povrchu došlo k izotopické frakcionaci. Nelze bezpečně určit, do jaké míry se frakcionační procesy projevovaly v izotopickém složení uhlíku a dalších prvků a také ve změnách chemismu (v důsledku rozdělování organických látek např. podle jejich bodů varu). Je třeba si uvědomit, že hydrotermální roztoky pronikaly z hloubek několika kilometrů, zatímco srovnávané soubory vzorků uranového antraxolitu náležely jen určité části žilné formace v rozsahu ≈ 200 m. Vysoké hodnoty izotopického poměru $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (tab. 2) nejsou důsledkem jen izotopické frakcionace. Potvrzují také, že látkovým zdrojem pro antraxolit byly bitumeny mořských sedimentů paleozoického nebo proterozoického stáří.



2. Idealizovaný profil matečnými horninami (rohovce) do vzdálenosti 50 m v protilehlých směrech od hydrotermální žíly, obsahující jako hlavní výplň uranový antraxolit

Pro ověření teorie o vyluhování bituminózních hornin hydrotermálními roztoky byly sledovány obsahy bitumenů v horninách, jejichž puklinami pronikaly hydrotermální roztoky. Silicitické a siliciticko-karbonátické horniny a jiné paramateriály proterozoického a paleozoického stáří obsahovaly bituminózní komponenty, které byly zdrojem organické hmoty pro asfaltoidní hmotu antraxolitu. Vedle procesů loužení působily hydrotermální procesy také tepelnými účinky, což výrazně ovlivňovalo migraci organických komponent. Byla sledována závislost obsahu těkavých komponent v rohovcových horninách (rozumí se do pyrolýzní teploty — 500 °C, viz použité laboratorní metody) na vzdálenosti od hydrotermálních rudních žil s antraxolitem, situovaných v těchto paleozoických sedimentech. Obsah organických komponent v matečných horninách se

Tabulka 3

Stanovení obsahu uhlovodíků C₁—C₆ (suma v ppm), tvořících součást pyrolýzních produktů při plynové chromatografické analýze vzorků rohovcových hornin z různých vzdáleností od rudní žíly s uranovým antraxolitem (barrandienská část Českého masívu)

číslo vzorku horniny (viz obr. 2)	vzdálenost odběru vzorku od žíly [m]	(C ₁ —C ₆) [ppm]
vlevo od rudní žíly		
1	0,2	4,66
2	1,0	4,74
3	5,0	5,93
4	15,0	6,66
5	30,0	9,39
6	40,0	9,14
7	50,0	9,41
vpravo od rudní žíly		
I	0,2	5,62
II	5,0	7,30
III	10,0	10,65
IV	15,0	12,30
V	30,0	13,80
VI	40,0	14,88
VII	50,0	13,82

pohyboval od 10^{-4} do 10^{-3} %. Ve vzdálenostech 0,2, 1, 5, 10, 15, 30, 40 a 50 m od rudních žil (profily v důlním díle) byly ve dvou protilehlých směrech od žíly sledovány rozdíly v obsahu těkavých pyrolýzních produktů (uhlovodíky C₁—C₆). V místech nejvyššího hydrotermálního proplenění hornin, tj. v nejbližším okolí rudních žil (asi do 5 m), byl zjištěn obsah organických látek relativně velmi nízký; postupně se zvyšoval a ve vzdálenosti ca 10 m se účinky hydrotermálních procesů již prakticky neuplatnily. Tyto zkoušky dokázaly, že hydrotermální roztoky se mohly za vyšších teplot obohatit organickými látkami z okolních hornin (tab. 3, obr. 2). Schematický řez žilou s uranovým antraxolitem z Příbramska je na obr. 2. Poněkud vyšší obsahy bituminózních komponent na pravé straně od žíly byly způsobeny pravděpodobně poněkud odlišnou porézností rohovcových hornin, avšak hlavně lokálně vyšším obsahem bituminózních komponent. Levá část grafu reprezentuje horniny s obsahem ca 10 ppm organických příměsí (před vyluhováním), pravá s obsahem až 14 ppm. Idealizovaný průběh rudní žíly mezi matečnými horninami je vyznačen „nulovou linií“ — 0 m; 1—14 je označení vzorků matečných hornin rohovců (obr. 2). Tento důkaz o účincích hydrotermálních roztoků je třeba chápat jen z kvalitativního hlediska; nelze ko-

relovat všechny vedlejší metamorfnní vlivy, které zde mohly působit po vytvoření žilné výplně.

Radiační metamorfóza

Jak již bylo řečeno, účinkem radionuklidů rozpadových řad izotopů ^{235}U a ^{238}U , tvořících součást uranu v uraninitu, dochází ke změnám organické hmoty antraxolitu. V podstatě se jedná o radiolýzu organické hmoty působením zářičů hlavně α , ale i β a γ za současného účinku oxidace kyslíkem, uvolněným z rozrušených vazeb U-O v uraninitu. Pro soubor těchto reakcí probíhajících v přírodních podmínkách se zavádí termín radiační metamorfóza. Kyslík uvolněný z uraninitu nebo jiných uranových (popř. toriových) minerálů se označuje jako radiogenní.

Pro řešení úkol většinou nepřicházejí v úvahu radionuklidy, vznikající rozpadem izotopu toria ^{232}Th . Obsah toria bývá v antraxolitech zanedbatelný, a proto se dále neuvažuje. Z izotopů uranu přichází z úvahu hlavně ^{238}U . Izotopické složení přírodního uranu podle N i e r a (1939) je ^{238}U — 99,28 %, ^{235}U — 0,715 %, ^{234}U — 0,0058 %.

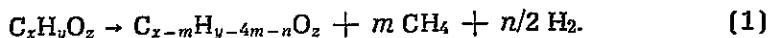
Finálními produkty radiolýzy antraxolitové organické hmoty jsou pevné látky a plyny. Převážně uhlíkaté skelety původních vysokomolekulárních uhlovodíků a jejich kyslíkatých derivátů, které připomínají často vzhledově beztvary uhlík až koks nebo grafit. Z plyných zplodin převládá CH_4 , dále vzniká H_2 a malá množství lehkých uhlovodíků, CO , CO_2 , H_2O aj.

Konfrontujeme-li oxidační účinky radiogenního kyslíku na antraxolitovou hmotu s látkovým výtěžkem radiačně chemických reakcí, pak radiolýza zastává dominantní postavení. Kvantitativní účinky oxidace jsou ve srovnání s destrukcí obvykle zanedbatelné.

Při zobecnění zákonitostí radiační metamorfózy uvažujeme složení původní organické hmoty antraxolitu $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ (stejně jako v případě příbramských antraxolitů u kapénkového typu). Neobsahuje-li sledované uranové ložisko antraxolit bez uranových komponent, je možno při analýzách organické hmoty, která má prezentovat destrukci nezasazenou kerogenní hmotu, použít i vzorků uranového antraxolitu s nízkým obsahem uraninitu. Při nízkých koncentracích uranu (desetiny procent, někdy i procentové obsahy — záleží na geochronologickém stáří) nebývají účinky radiační metamorfózy výrazné, někdy je nelze ani experimentálně dostatečně průkazně zjistit.

Aby došlo k destrukci organické hmoty, musí být obsah uranových minerálů poměrně dosti vysoký a doba ozáření dostatečně dlouhá. V přírodních podmínkách (a ovšem i účinkem umělých zářičů) mohou nastat

i jiné pochody, např. radiální polymerace. Pro uranové antraxolity přichází v úvahu jen destrukce, uvážíme-li, že obsah uranu se pohybuje v rozsahu $\approx 3-60\%$ při stáří 10^6-10^9 let. Geochronologické stáří $\approx 270 \pm 15$ miliónů let u příbramských antraxolitů je tedy dostatečně dlouhé údobí, aby se mohly výrazně projevit účinky radiální metamorfózy. Radiolytickou destrukci, vedoucí ke vzniku metanu a vodíku, lze obecně schematicky vyjádřit:



Experimentálně byl modelový průběh reakce (1) ověřen radiálními účinky záření γ kobaltového zdroje (^{60}Co) na organickou hmotu antraxolitu.

Tohoto jevu bylo využito k vypracování metody stanovení metanových výronů v dobývkách hydrotermálních urano-antraxolitových zrudnění. (Na dále uvedených příkladech je možno demonstrovat mechanismus destrukce kerogenní hmoty antraxolitu i jiných kaustobiolitů, např. uhlí — Dubanský - Holubář - Fabiánová, 1987, pokud jde o hlavní finální produkty, tj. radiogenní metan a vodík.)

Prognózní stanovení radiogenního metanu

Čím vyšší je obsah uranu (uraninitu) v uranovém antraxolitu, tím intenzivnější nastává destrukce organické hmoty antraxolitu a tím se vytváří i větší množství radiogenního metanu (a ovšem i dalších plynů). Metoda stanovení radiogenního metanu dovoluje na uranových ložiskách popisovaného typu prognózně určit množství vzniklého radiogenního metanu. Pro stanovení plynodárnosti je potřebné znát obsah uranu a organické hmoty v uranovém antraxolitu a dále určit jeho absolutní stáří. Množství vzniklého metanu se obvykle přepočítává na 100 kg těžené rudy. Pro jednotlivé případy se dají vypočítat metanové exhalace v dolech, jsou-li známy zásoby uranového antraxolitu v určité části ložiska (žilné uzly) nebo v celé těžené oblasti apod. Získaný údaj, tj. množství radiogenního metanu vzniklé v určitých geologických podmínkách, dovoluje pak usměrnit dobývací metody tak, aby nedošlo k nebezpečným exhalacím při ražbě důlního díla.

Využití této metody v praxi vyplyne z následujícího příkladu. Postup při určení množství radiogenního metanu je následující:

1. Geochronologicky se určí absolutní stáří uranového antraxolitu (např. olovenou metodou); získá se hodnota T , která se vyjádří v 10^6 let (Ma — mega annus).
2. Chemickou analýzou se stanoví průměrné obsahy uranu (hodnota

A) a organické hmoty (hodnota B) v uranovém antraxolitu z určité sledované části ložiska; hodnoty A a B se uvedou v %.

3. Vypočte se dávka D (v Gy) absorbovaná v organické hmotě uranového antraxolitu za dobu T , tj. za dobu od vzniku urano-antraxolitového zrudnění až do doby těžby. Vychází se z předpokladu, že absorbovaná dávka v 1 g organické hmoty způsobená zářením 1 g přírodního uranu (o izotopickém složení 0,9928 g ^{238}U + 0,0071 g ^{235}U) za 1×10^6 let je $3,254 \times 10^9$ Gy. (Výpočet dávky byl proveden pomocí hodnot rozpadových konstant, energií záření α a β jednotlivých členů rozpadových řad a jejich procentuálního zastoupení. Bližší údaje jsou uvedeny na str. 53.)

Pro 100 kg uranového antraxolitu s obsahem A % uranu a B % organické antraxolitové hmoty bude dávka D absorbovaná v organické hmotě za T miliónů let

$$D = \frac{A \cdot T \cdot 3,254 \cdot 10^9}{B} \text{ (Gy)}. \quad (2)$$

4. Geneticky shodný (podobný) vzorek uranového antraxolitu s nízkým obsahem uraninitu [tj. od stopových množství až do ≈ 1 % uranu] se podrobí radiolýze účinkem umělého γ -zářiče — izotopu kobaltu ^{60}Co , čímž se uměle vyvolá destrukce organické hmoty. Předpokládá se, že složení organické hmoty v uranovém antraxolitu s obsahem uranu pod 1 % není ani po stovkách miliónů let natolik změněno radiolýzou, aby destrukce organické hmoty vadila měřením prováděným podle této metody.

Prakticky se tato operace provede takto: Navážené množství E (jednotky gramů) uranového antraxolitu rozetřeného na analytickou jemnost se vloží do skleněné ampule, která se pak odvzdušní na vakuové aparatuře a zataví. (Navážka E obsahuje G gramů antraxolitové organické hmoty, vyčíslené z hodnoty B ; obsah uranu daný hodnotou $A \leq 1$ %.) Zatavená ampule se ozařuje tak, aby absorbovaná dávka činila 10^6 – 10^7 Gy (hodnota F). Při dávkovém příkonu 1 až 5 Gy za sekundu trvá ozařování obvykle 2–100 dní, což je z experimentálního hlediska únosné.

5. Po ozáření vzorku se stanoví (např. plynovou chromatografií) objem metanu vzniklého radiolýzou (hodnota C v cm^3 při NTP).

Objem metanu (v dm^3) vzniklý z 1 kg organické antraxolitové hmoty po ozáření dávkou 1 Gy je pak dán vztahem:

$$M = \frac{C}{F \cdot G} (\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ Gy}^{-1}). \quad (3)$$

6. Další výpočet předpokládá, že radiolytický výtěžek metanu je stejný při působení záření ^{60}Co jako při ozařování radionuklidy — členy rozpadových řad izotopů uranu, obsaženými v uranovém antraxolitu. Dále se

vychází z předpokladu, že objem metanu, vzniklého radiolytickým rozkladem organické antraxolitové hmoty, roste lineárně se zvyšováním absorbované dávky.

Množství radiogenního metanu se uvádí v dm^3 (při NTP), vzniklý z B kg organické antraxolitové hmoty obsažené ve 100 kg uranového antraxolitu. Jde o hodnotu maximální, protože se nepočítá se ztrátami v důsledku difúze nebo prasklin v horninách. Ve skutečnosti je obsah radiogenního metanu asi $5\times$ nižší. Výsledky, jak bylo prakticky ověřeno, vycházejí s řádovou přesností, což je pro vytčený účel postačující.

Výsledný vzorec pro výpočet objemu radiogenního metanu N (v dm^3) na 100 kg uranového antraxolitu je

$$N = k \cdot M \cdot B \cdot D, \quad (4)$$

kde k je koeficient upřesňující obsah skutečně dochovaného radiogenního metanu v urano-antraxolitovém zrudnění; uvažuje se obvykle 0,2; M je objem metanu (v dm^3 při NTP), vzniklý z 1 kg organické antraxolitové hmoty dávkou 1 Gy záření γ ; B jsou % organické antraxolitové hmoty v uranovém antraxolitu; D je dávka v Gy, absorbovaná v B kg organické antraxolitové hmoty obsažené ve 100 kg uranového antraxolitu s obsahem A % uranu za dobu T miliónů let.

Příklad výpočtu:

Z 1,159 g uranového antraxolitu obsahujícího 1 g antraxolitové organické hmoty vzniklo po ozáření dávkou záření γ $1 \cdot 10^6$ Gy $8,9 \cdot 10^{-4}$ cm^3 CH_4

$$M = 8,9 \times 10^{-10} \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ Gy}^{-1}. \quad (5)$$

Pro uranový antraxolit s 15 % uranu a 78 % organické antraxolitové hmoty, při stáří horniny 270 miliónů let, je absorbovaná dávka:

$$D = \frac{15 \cdot 270 \cdot 3,254 \cdot 10^9}{78} \text{ Gy} = 1,7 \cdot 10^{11} \text{ Gy}. \quad (6)$$

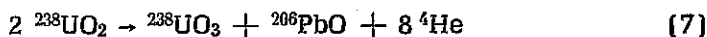
Objem metanu N na 100 kg příslušného uranového antraxolitu bude: $N = 0,2 \cdot 8,9 \cdot 10^{-10} \cdot 78 \cdot 1,7 \cdot 10^{11} \approx 2,4 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 (= 2,4 \text{ m}^3)$.

Účinky radiogenního kyslíku

Dalším radiogenním pochodem, kterým je doprovázena radiolytická destrukce, je oxidace organické hmoty antraxolitu kyslíkem, hlavně v okolí uraninitových částic.

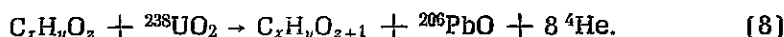
Jde o radiogenní kyslík, který se uvolňuje v důsledku rozrušení vazeb

U-O v uraninitu (UO_2). I když tento kyslík se zčásti autooxidačně uplatní ve struktuře uraninitu podle schématu

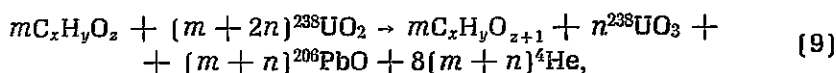


(obdobně pro ^{235}U), byla prokázána i jeho vazba na organickou antraxolitovou hmotu za vzniku kyslíkatých derivátů (aldehydické a ketonické skupiny apod.). Ve srovnání s radiolytickou destrukcí je oxidační účinek radiogenního kyslíku podstatně menší a prakticky nevýznamný; z hornického hlediska je zanedbatelný.

Schematicky lze oxidaci antraxolitu kyslíkem vyjádřit



Jestliže je žádoucí vztahy (7) a (8) vyjádřit společně, pak



kde pravděpodobně je $0,01 < m/n < 1$. Přesnější kvantitativní rozlišení nebylo možno experimentálně zatím ověřit.

Popisované děje, tj. radiolytická destrukce [reakce (1)] a oxidace radiogenním kyslíkem [reakce (7) a (8), resp. (9)], jsou souborně označovány jako radiační metamorfóza.

Aby bylo možno udělat si představu o časovém průběhu dějů spojených s radiační metamorfózou, je třeba si uvědomit, že hydrotermální vytvoření určité parageneze (žilné výplně) je děj trvajících 10^2 – 10^5 let, zatímco absolutní stáří ložisek (určuje se geochronologickými metodami) se pohybuje pro sledované formace v rozsahu 10^6 – 10^9 let. Je tedy možno předpokládat rovnováhu (radioaktivní) mezi členy rozpadových řad izotopů uranu a toria. Při popisování různých typů minerálních asociací uranového zrudnění určité hydrotermální formace, je proto zanedbatelná doba vylučování jednotlivých částí žilné výplně oproti jejich celkovému absolutnímu stáří. Proto se při výpočtech radiolytické destrukce určitého ložiska považuje doba (T) působení přírodních radionuklidů za konstantu pro srovnávané soubory vzorků.

Obvykle se však srovnávají jen syngenetické typy antraxolitů s různým obsahem uraninitu, vyskytující se na určitém ložisku. Vznik uranového antraxolitu proběhl v geologických podmínkách v poměrně krátkém časovém úseku, takže je možno uvažovat dobu radiačního působení za konstantu. Tak bylo také postupováno při odvozování dalších matematických vztahů podle zvoleného modelu.

Intenzita radiolytické destrukce

Intenzita radiolytické destrukce nebo jen prostě radiolytická destrukce (označovaná D_s) organické hmoty antraxolitu roste se stoupajícím obsahem uraninitu (resp. uranu), se zvyšujícím se stářím uranového zrudnění, se zmenšující se velikostí uraninitových částic (zrn) a s klesající rychlostí difúze radonu (jako jednoho z dceřiných produktů rozpadu izotopů uranu). Vliv heterogenních příměsí balastních neradioaktivních minerálů rudních žil v uranovém antraxolitu se zanedbává a neuvažuje. (Například jejich možnost stínění při radiačních účincích apod. je nedůležitá a zanedbatelná.)

Matematicko-fyzikální model textury uranového antraxolitu

Aby bylo možno teoreticky odvodit matematické vztahy pro intenzitu radiolytické destrukce D_s v podmínkách textury uranového antraxolitu, bylo nutno provést určitá zjednodušení, která vedla k vytvoření matematicko-fyzikálního modelu. Model lze obecně užít pro obdobné přírodní i uměle připravené soustavy inkorporovaných částic radionuklidů v nej-různějších materiálech (organické látky, slitiny, skla apod.). Modelová zjednodušení dovolují schematicky, s potřebnou přesností vystihnout mechanismus radiolytické destrukce, ať již jde o uranový antraxolit vzniklý v přírodních podmínkách, nebo o umělé zářiče fixované v průmyslově vyrobených hmotách.

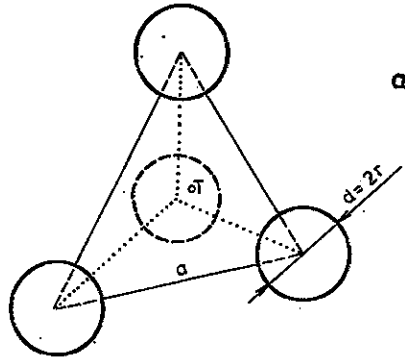
Modelová schémata a příslušné matematické odvození sledovaných vztahů byla již zčásti publikována v práci autora a jeho spolupracovníků (Dubanský et al. 1987). Je žádoucí zčásti je uvést znovu, aby bylo možno vysvětlit obecné zákonitosti radiační metamorfózy i autorem zavedené změny v koncepci při výpočtu D_s (týká se koeficientů q a φ).

Intenzita radiolytické destrukce D_s se může vyjádřit podle toho, jaká část objemu organické hmoty uranového antraxolitu byla zasažena účinky radioaktivního záření.

V tomto pojetí se D_s rozlišuje dvoustupňově:

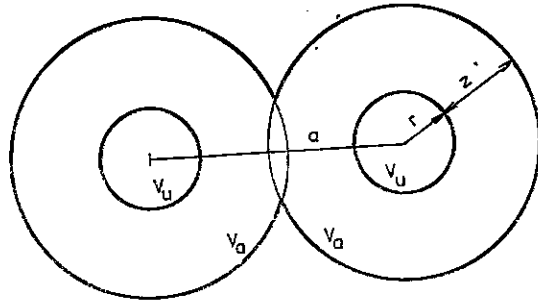
1. v zónách intenzivní destrukce (destrukce v zónách, hodnota D_z),
2. v celé organické hmotě (radonová destrukce, hodnota D_{Rn}).

Protože zrna uraninitu (uvažuje se jako UO_2) jsou v organické antraxolitové hmotě distribuována poměrně pravidelně, je možno počítat s jejich ideálně rovnoměrným rozdělením. Prostorově se předpokládá nejtěsnější hexagonální uspořádání částic (obr. 3a). Tvar zrn se volí kulový — dále se tedy hovoří o sférických částicích (nebo prostě jen o částicích).



a

b



3. Geometrie nejtěsnějšího rovnoměrného uspořádání sférických částic
 a — schéma prostorového uspořádání čtyř sousedních částic [spojnice středů částic tvoří tetraedr]; b — řez dvěma sousedními částicemi při překrývání zón intenzivní destrukce

cích apod.). Velikost částic se sice uvažuje různá, avšak do výpočtů se uvádí vždy jednotná; průměrná hodnota (o průměru d_n) pro určitý vyšetřovaný objem textury uranového antraxolitu (rozumí se určitý typ, reprezentovaný odebraným rudním vzorkem). V obecnějším pojetí je možno uvažovat i jiné inkorporované částice (obsahující radioaktivní zářič), rozptýlené v hmotě podléhající radiolytické destrukci.

Zónou intenzivní destrukce se rozumí oblast v nejtěsnější blízkosti uraninitových zrn (částic), která podléhá destrukci účinkem zářičů obsažených v těchto částicích. Nejintenzivněji se uplatňují zářiče α , jejichž dosah záření ohraničený zónou se uvažuje 3–60 μm ; pro zářiče β se dosah uvažuje 0,5–2 cm a pro zářiče γ „neomezeně“, protože rozsah antraxolitové rudní výplně je znám v decimetrových rozměrech. K zjednodušení výpočtů se pro všechny druhy zářičů zavádí do výpočtů jednotná, tzv. redukovaná zóna intenzivní redukce organické hmoty antraxolitu o šířce z (obr. 3b); homogenita organické hmoty a charakter radiolýzy dovolují uvažovat jednotný účinek zářičů v zóně. Hodnota z se uvažuje ve výpočtech konstantní (pro určitý soubor vzorků).

Jak již bylo uvedeno, srovnávají se zpravidla různé typy uranového antraxolitu, vzniklé však syngeneticky. Při srovnávání hodnot D_z pro různé vzorky z určitého ložiska se tedy považuje jejich absolutní (geochronologické) stáří za konstantní. Pokud se však do výpočtů zavedou změny hodnoty D_z v závislosti na čase (T), pak se považuje za lineární závislost.

Tím se další výpočet, pokud jde o určení hodnoty D_z , zjednodušuje na určení vztahů mezi množstvím, velikostí a rozložením sférických částic a jejich redukovanými zónami intenzivní destrukce.

Pro určení množství uraninitu v uranovém antraxolitu se vychází z hmotnostního podílu p_U ve vyšetřovaném (analyzovaném) vzorku; p_U jsou procenta uranu (určená např. chemickým rozborem) dělená 100. Z hodnoty p_U se vypočte p_u , tj. hmotnostní podíl uraninitu ze vztahu

$$p_u = k_u p_U, \quad (10)$$

kde při přepočtu na UO_2 je $k_u = 1,134$.

Organická hmota antraxolitu podléhá také radiačním změnám mimo zóny intenzivní destrukce. Nejde tedy jen o účinky záření α , β , γ , které jsou emitovány zářiči situovanými v částicích uraninitu (obecněji v částicích obsahujících zářiče). Zdrojem záření je také radon a další radionuklidy vznikající jeho přeměnou. Radon jako plyn difunduje organickou hmotou a působí její rovnoměrnou, prostorově jednotnou destrukci. Pokud se zanedbají účinky difúzních jevů v textuře antraxolitu, je intenzita radonové destrukce D_{Rn} závislá pouze na obsahu uranu a ovšem také na době, po kterou zářiče působily. Destrukční účinky aktinonu (a radionuklidů vzniklých jeho přeměnou) se zahrnují pro zjednodušení do hodnoty D_{Rn} . (Obdobně by bylo možno zavést veličinu D_{An} .)

Postupně rostoucí destrukce organické hmoty zvětšuje její prostupnost pro plyny. Usnadňuje se difúze radonu, což poněkud sníží účinek radonové destrukce. Radiačně rozrušenou hmotou proniká radon snadněji do volných prostor (dutin) v žilné výplni. Vztahy mezi hodnotami D_z a D_{Rn} s ohledem na difúzní jevy (koeficient φ) jsou dále uvedeny.

Pro odvození základních rovnic k výpočtu D_z bylo nutno nejdříve odvodit matematické vztahy pro geometrii textury uranového antraxolitu.

Ideálně rovnoměrné rozložení sférických částic je schematicky znázorněno na obr. 3a. Nejtěsnější uspořádání v prostoru je dáno umístěním středů částic ve vrcholech tetraedru o hraně a (tj. rozteč dvou nejbližších částic).

V tomto uspořádání se na délku umístí řada obsahující $(1/a)$ -částic, na jednotku šířky případně $2/(a\sqrt{3})$ -řad a na jednotku výšky $1/(a\sqrt{2/3})$ -vrstev. V jednotce objemu je tedy celkem

$$n = \frac{\sqrt{2}}{a^3} \text{ částic.} \quad (11)$$

Objem jedné částice (o průměru d) je

$$V_i = \frac{\pi}{6} d^3. \quad (12)$$

Všech n -částic pak zaujme v jednotce objemu podíl

$$\varepsilon = \prod_{i=1}^{i=n} V_i. \quad (13)$$

Objem zóny intenzivní destrukce V_z pro jednu částici

$$V_z = V_a - V_u. \quad (14)$$

Zóny intenzivní destrukce se při vyšších obsazích radioaktivních částic (uraninitu) nebo při nižších hodnotách a „prostupují“ — překrývají (obr. 3b). Z početního hlediska jde o problematiku, která se řeší jako sjednocení množin.

I když jde o sférické částice v prostoru rovnoměrně rozložené, přesaňovalo by uvedení výsledných formulí potřebu, jak ji vyžaduje odvození těchto matematických vztahů k vyhodnocení sledovaného jevu. Proto se sjednocení vyjadřuje analytickou regresní funkcí.

Vzroste-li při dané rozteči a (obr. 3) průměr kulových částic až na hodnotu $d = a\sqrt{3/2}$, budou se všechny protínat v těžišti T tetraedru a vyplní celý prostor. Objemový podíl částic se musí určovat pro každé uspořádání zvlášť.

Pokud se částice neprotínají ($d \leq a$), zaujmou celkový objem nV_i . Jestliže se sice protínají, ale nevyplňují celý prostor, tedy $a \leq d \leq a\sqrt{3/2}$, je jejich společný objem dán sjednocením, zde vyjádřený analytickou regresní funkcí. Je-li $d \geq a \geq \sqrt{3/2}$, vyplňují částice celý prostor.

K určení podílu ε , který sférické částice zaujímají v jednotce objemu, je tedy zapotřebí tří relací. Označíme-li poměrnou velikost průměru d vzhledem k rozteči a

$$\xi = \frac{d}{a}, \quad (15)$$

pak tyto relace jsou pro případ

a) částice se neprotínají, $0 \leq \xi \leq 1$,

$$\varepsilon = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \xi^3; \quad (16)$$

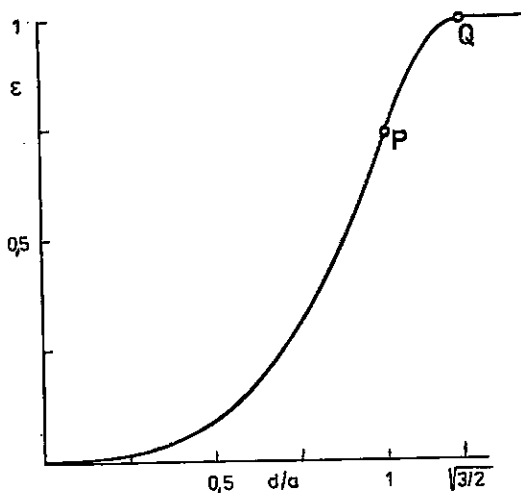
b) částice se protínají, ale nevyplňují celý prostor, $1 \leq \xi \leq \sqrt{3/2}$,

$$\varepsilon = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} + \frac{\pi}{\sqrt{2}}(\xi - 1) - 4,352(\xi - 1)^2 - 1,754(\xi - 1)^3; \quad (17)$$

c) částice vyplňují prostor, $\xi \geq \sqrt{3/2}$,

$$\varepsilon = 1. \quad (18)$$

Závislost objemového podílu (ε) částic na poměrném průměru ξ , $\varepsilon = f(\xi)$, je na obr. 4. Mezi body P a Q je závislost vyjádřena přibližným regresním vztahem.



4. Poměrný objem ε , zaujímaný částicemi průměrné velikosti $\xi = d/a$

Podrobnější úvahy o uváděném sjednocení množin nejsou pro řešení úkol potřebné. V modelu se uvažuje pro zjednodušení distribuce částic uraninitu v organické antraxolitové hmotě taková, že jejich redukované zóny intenzivní destrukce se nikdy nepřekrývají. Výsledky mikroskopických měření rentgenovým mikroanalýzátorem a klasickými optickými metodami potvrdily teoreticky odvozenou modelovou texturu uranového antraxolitu.

V dalších výpočtech bude třeba určovat ze známého objemového podílu ε i poměrný průměr ξ . Pro další úvahy tedy výpočet ξ ze známého ε se označuje symbolem $\xi = f^{-1}(\varepsilon)$.

Objemový podíl uraninitu ε_u (obecněji uranového minerálu) v uranovém antraxolitu závisí na hmotnostním podílu uranu p_u v analyzovaném materiálu (vzorku) a dále na měrné hmotnosti uraninitu ρ_u a měrné hmotnosti organické hmoty ρ_o .

Bez ohledu na texturní uspořádání uraninitových částic v uranovém antraxolitu platí pro ε_u

$$\varepsilon_u = \frac{1}{1 + \frac{\rho_u}{\rho_o} \left(\frac{1 - k_u p_u}{k_u p_u} \right)}. \quad (19)$$

Ale zůstaňme u situace názorně zachycené na obr. 3. V_u budiž objem částice uraninitu, jehož záření narušuje organickou hmotu do vzdálenosti z (šířky redukované zóny intenzivní destrukce). Objem organické hmoty takto zasažené zářením je pro jednu sférickou částici $V_a \cup V_u - 2V_u$.

Pro jednotku objemu hmoty uranového antraxolitu ε_a [obsahující sumu částic o průměru $(d_u + 2z)$] platí za předpokladu, že $(d_u + 2z) < a$;

$$\varepsilon_a = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \xi_a^3, \quad (20)$$

kde pro $0 \leq \xi_a \leq 1$,

$$\xi_a = \frac{d_u + 2z}{a}. \quad (21)$$

Podíl ε_z , vyjadřující jaká část původní hmoty byla zasažena zářením v redukované zóně intenzivní destrukce, se vypočte ze vztahu

$$\varepsilon_z = \varepsilon_a - \varepsilon_u. \quad (22)$$

V obecnějším pojetí se určí hodnota ε_a tak, že pro dané ε_u se vypočte z rovnic (15) až (18) příslušné $\xi = f^{-1}(\varepsilon)$, pak $\xi_a = \xi(1 + \frac{z}{r})$, a pro tato ξ_a z těchto rovnic stanovíme ε_a .

Podobně jako pro ε_a je možno odvodit vztah pro ε_u za předpokladu uvedeného uspořádání sférických částic uraninitu,

$$\varepsilon_u = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left(\frac{d_u}{a}\right)^3. \quad (23)$$

Po dosazení do vztahu (22) ze vztahů (19), (20), (21) a (23) vychází

$$\varepsilon_z = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left(\frac{d_u + 2z}{a}\right)^3 - \frac{1}{1 + \frac{\rho_u}{\rho_o} \frac{1 - k_u p_u}{k_u p_u}}. \quad (24)$$

A protože se uvažuje, že hodnota D_z je přímo úměrná zasaženému objemu organické hmoty uranového antraxolitu, platí vztah

$$D_z = K \varepsilon_z. \quad (25)$$

Výraz pro D_z je možno psát ve tvaru

$$D_z = K \left[\frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left(\frac{d_u + 2z}{a}\right)^3 - \left(1 + \frac{\rho_u}{\rho_o} \cdot \frac{1 - k_u p_u}{k_u p_u}\right)^{-1} \right], \quad (26)$$

kde ρ_u , ρ_o , k_u jsou konstanty. Parametry d_u , z , a jsou v podstatě závislé na p_U ; obecně možno psát

$$D_z = K_z F(p_U), \quad (27)$$

kde $F(p_U)$ je složená funkce, respektující i závislost d_u , z , a na obsahu uraninitu. Funkce $F(p_U)$ je na obsahu uranu závislá jednak přímo — viz rovnice (26), jednak nepřímo tím, že volba d_u , a , z je obsahem uranu (a jeho radiolytickými účinky) též determinována [platnost vztahu (21)]. Pro určité dané podmínky kvantifikuje konstanta K účinky (následky) radiačních reakcí v zónách intenzivní destrukce. K může být vyjádřena v různých jednotkách specifikujících (charakterizujících) určitou sledovanou změnu v chemismu nebo fyzikálních vlastnostech organické hmoty uranového antraxolitu narušené zářením.

Radonová destrukce naproti tomu postihuje rovnoměrně celou organickou hmotu antraxolitu. Její intenzita vyjádřená hodnotou D_{Rn} je přímo úměrná hodnotě objemového podílu celé organické hmoty ϵ_{or}

$$D_{Rn} = K_{Rn} \epsilon_{or} \quad (28)$$

a protože

$$\epsilon_{or} = 1 - \epsilon_u, \quad (29)$$

je

$$D_{Rn} = K_{Rn}(1 - \epsilon_u). \quad (30)$$

Po dosazení ze vztahu (18)

$$D_{Rn} = K_{Rn} \left[1 - \left(1 + \frac{\rho_u}{\rho_o} \frac{1 - k_u p_U}{k_u p_U} \right)^{-1} \right]. \quad (31)$$

Pro celkovou radiační destrukci D_s je možno psát

$$D_s = D_z + D_{Rn}. \quad (32)$$

Aby bylo možno kvantitativně hodnotit účinky destrukce D_z a D_{Rn} , je třeba vyšetřit vztah mezi konstantami K a K_{Rn} , které mají stejný význam (charakter). D_{Rn} je vždy menší než D_z , pokud jsou vztaženy na jednotku objemu v určité vyšetřované textuře uranového antraxolitu nebo jiného systému obdobného typu.

Opominou-li se zde pro zjednodušení (tj. na počátku odvození dále sledovaných vztahů) difúzní jevy a tím i geochemická pozice radonu ve struktuře uranového antraxolitu v průběhu jeho geologické historie, může se pro srovnání hodnot K a K_{Rn} vycházet ze srovnání intenzit záření (dávkový příkon). Protože se jedná o uraninit, který obsahuje pouze jako radioaktivní složku uran v přírodním složení, uvažuje se intenzita pro všechny členy rozpadové řady izotopu ^{238}U jako hodnota označená $J_{^{238}\text{U}}$ — s intenzitou záření $J_{^{222}\text{Rn}}$, jakou poskytnou členy rozpadové řa-

dy uranu počínaje izotopem radonu ^{222}Rn až po stabilní izotop olova ^{206}Pb . Pokud se předpokládá, že během přeměny byl radon ^{222}Rn stále ve styku s ^{238}U (nebyl od něho izolován), pak např. pro 1 g uranu ^{238}U činí $J_{\Sigma^{238}\text{U}} = 3,22 \cdot 10^3$ Gy/rok a pro odpovídající množství ^{222}Rn je $J_{\Sigma^{222}\text{Rn}} = 2,04 \cdot 10^3$ Gy/rok.

Výpočet byl proveden za předpokladu, že dávkový příkon zářičů α (tvořících 94,7 % radionuklidů rozpadové řady ^{238}U) je $J_{\alpha^{238}\text{U}} = 3,05 \cdot 10^3$ Gy/rok; pro β -zářiče (5,3 %) činí $J_{\beta^{238}\text{U}} = 0,17 \cdot 10^3$ Gy/rok; zářiče γ nebyly uvažovány. Dále nebyly uvažovány přeměny probíhající s pravděpodobností menší než 1 %. Při výpočtech celkové dávky byly hodnoty pro energie všech uvažovaných α -zářičů a energie β -zářičů RaB, RaC, RaE převzaty z literatury (Nesmějanov et al., 1954, in Aglincev, 1955). Střední energie ostatních β -zářičů byly vypočteny z hodnot jejich maximální energie ($E_{\text{střed.}\beta} = 0,3 \cdot E_{\text{max.}\beta}$).

Podobně lze vyčíslit pro 1 g izotopu uranu ^{235}U hodnotu pro $J_{\Sigma^{235}\text{U}} = 1,96 \cdot 10^4$ Gy/rok a odpovídající údaj pro $J_{\Sigma^{219}\text{Rn}} = 1,16 \cdot 10^4$ Gy/rok, který se týká členů aktiniové řady počínaje aktinonem ^{219}Rn a konče stabilním izotopem olova ^{207}Pb .

Dávkový příkon zářičů α (97,5 % radionuklidů rozpadové řady ^{235}U) činí $J_{\alpha^{235}\text{U}} = 1,91 \cdot 10^4$ Gy/rok; dávkový příkon β -zářičů (2,5 %) $J_{\beta^{235}\text{U}} = 0,05 \cdot 10^4$ Gy/rok.

Obdobným způsobem byly vypočteny hodnoty $J_{\Sigma^{222}\text{Rn}}$ z $J_{\alpha^{222}\text{Rn}}$ a $J_{\beta^{222}\text{Rn}}$ a dále $J_{\Sigma^{219}\text{Rn}}$ z $J_{\alpha^{219}\text{Rn}}$ a $J_{\beta^{219}\text{Rn}}$.

Bez korekce na změnu izotopického složení (v důsledku radioaktivní přeměny) je 1 g přírodního uranu tvořen 0,9928 g izotopem ^{238}U a 0,00715 g izotopem ^{235}U . Celková intenzita, jakou poskytnou členy rozpadových řad uranu ^{238}U a ^{235}U pro 1 g přírodního uranu činí $J_{\Sigma\text{U}} = 3,34 \cdot 10^3$ Gy/rok. Sledované destrukce organické hmoty antraxolitu je možno považovat za úměrné intenzitě záření. Z uvedených výpočtů tedy vyplývá, že maximální podíl destrukce připadající na účinky radonu a radionuklidů vzniklých jeho přeměnou činí 0,632 (63,2 %) ve vztahu k účinkům způsobeným členy rozpadových řad izotopů uranu ^{238}U a ^{235}U v jejich přírodním složení (uvažují se jako 100 %).

V případě, že by přeměna radonu ^{222}Rn (a aktinonu ^{219}Rn) probíhala zcela izolovaně od uranu ^{238}U (a ^{235}U), je hodnota $J_{\Sigma^{222}\text{Rn}}$ (a také $J_{\Sigma^{219}\text{Rn}}$) zanedbatelná ve srovnání s $J_{\Sigma^{238}\text{U}}$ (a $J_{\Sigma^{235}\text{U}}$).

Protože v průběhu působení radiolytické destrukce na uranový antraxolit, což trvalo milióny let, nelze s dostatečnou přesností vypočítat rychlost difúze radonu v daných geochemických podmínkách, je nutno provést v tomto směru odhad. Rozhodující je, že lze (jak bylo uvedeno) vyčíslit maximální hodnotu pro radonovou destrukci. Skutečná hodnota je sice vždy nižší, avšak řádově stejná jako její maximální hodnota. Tento

poznatek je závažný z hlediska prognózního stanovení radiogenního metanu v dobývkách uranových dolů.

Je tedy možno vztah mezi konstantami K_{Rn} a K vyjádřit

$$K_{Rn} = \varphi K, \quad (33)$$

kde $0 \leq \varphi \leq 0,632$.

V reálných geochemických podmínkách se uvažuje $\varphi \approx 0,1$ (např. pro uranové antraxolity z oblasti Českého masívu).

Po dosazení do vztahu (31) z výrazů (18), (22), (25), (30) a (33) vychází výsledný vzorec pro modelově určenou hodnotu intenzivní radiolytické destrukce D_s

$$D_s \approx \left(\frac{(1 + 2z/d_u)^3 - (1 + \varphi)}{1 + \frac{\rho_u}{\rho_o} \frac{1 - k_u D_u}{k_u D_u}} + \varphi \right) K. \quad (34)$$

Vztah (34), kromě toho, že má poněkud jiné, obecnější vyjádření než jemu odpovídající vztahy (18), (20), (23) a příslušné další v publikaci Dubanský et al. (1987), liší se i zavedením koeficientu φ , který v podstatě nahrazuje konstantu q v citované práci. Koeficient φ ve vztahu (34) lépe vystihuje matematické vyjádření sledovaného jevu, i když význam obou variant — jak s použitím q , tak i φ — není z praktického hlediska dominantní, protože obvykle srovnáváme destrukci organické hmoty různých typů syngenetických uranových antraxolitů z jedné lokality.

Jak již bylo na příkladech ukázáno, slouží uvedené výpočty v praxi např. prognóznímu určení výronů radiogenního metanu, případně dalších plynů, při otvírce urano-antraxolitových žilných uzlů nebo ložisek. Naopak je zase možno orientačně z výronů plynů v důlním díle odhadnout množství uranových rud v nedostatečně průzkumem ověřených zásobách.

Výpočet pro D_s v prvním sdělení [Dubanský et al., 1987 — vztah (17)] vychází ze stejného vztahu jako v této práci

$$D_s = D_z + D_{Rn}. \quad (32)$$

Při kvantitativním posouzení účinků D_z a D_{Rn} byla hodnota pro D_{Rn} uvažována jako podíl q z hodnoty D_z

$$q = D_{Rn}/D_z, \quad (35)$$

a tedy

$$D_s = D_z(1 + q), \quad (36)$$

kde q nabývá v podstatě obdobných hodnot jako koeficient φ .

Koeficient φ byl odvozen v podstatě na obdobném principu:

$$D_{Rn} = K_{Rn} \varepsilon_{Rn}, \quad (37)$$

$$D_z = K \varepsilon_z, \quad (25)$$

$$\varphi = K_{Rn}/K, \quad (38)$$

$$D_{Rn} = K \varphi \varepsilon_{Rn}, \quad (39)$$

$$D_s = K(\varphi \varepsilon_{Rn} + \varepsilon_z), \quad (40)$$

a protože

$$\varepsilon_{Rn} = \varepsilon_{or}, \quad (41)$$

je možno také psát

$$D_s = K(\varphi \varepsilon_{or} + \varepsilon_z). \quad (42)$$

Rozdíl mezi φ a q tkví v tom, že φ vyjadřuje intenzitu antraxolitové destrukce s ohledem na zářením zasazený objem antraxolitové organické hmoty, jak vyplývá ze vztahu (33). Použitím vztahu (36) nebo (42) se v praxi výsledek pro D_s v podstatě příliš nezmění, pokud nechceme vyjadřovat rozdílnost v destrukčních účincích záření v zónách od účinků radonu a jeho dceřiných produktů v ostatní organické hmotě.

Z hlediska posuzování vlastních účinků radiace je tedy symbol φ adekvátní q . Koeficient φ rozlišuje objemy ε_{or} a ε_z . Pro úplnost je možno uvést

$$q = \varphi \frac{\varepsilon_{Rn}}{\varepsilon_z} = \varphi \frac{\varepsilon_{or}}{\varepsilon_z}. \quad (43)$$

Závěr

Radiační metamorfózou se označuje soubor dějů, které způsobují změny v chemismu, struktuře a fyzikálních vlastnostech tuhých kaustobiolitů, jako důsledek radiochemických reakcí, probíhajících v geologických podmínkách obvykle milióny až stovky miliónů let. Pojem radiační metamorfóza by bylo možno rozšířit o radiogenní účinky na jiné přírodní materiály, ale nedostatečné znalosti mechanismu těchto procesů vedly autora k poměrně úzké specifikaci tohoto jevu. V jiných případech byly zas radiogenní pochody již dříve popsány v souvislosti s jinou problematikou z oblasti geochemie izotopů; např. některé geochronologické metody stanovení absolutního (radiogenního) stáří geologických formací jsou založeny na destrukčních účincích způsobených zářením přírodních radionuklidů na okolní minerální hmotu (hlavně alumosilikátové krystalické mřížky slíd, živců, dále fluoritu, apatitu a jiných nerostů). Jedná

se o metody pleochroických dvůrků, o sledování stop α -částic (defektů) v krystalové mřížce, o metodu stop (treků) spontánního štěpení uranu aj. Také autooxidace radiogenního kyslíku byla již dříve využita pro určení stáří geologických formací (metoda kyslíková). Ale oxidace organické (antraxolitové) hmoty v okolí uraninitových zrn, právě tak jako radiační destrukce nebyly dosud popsány.

(Poznámka: mechanismus strukturních změn při oxidaci UO_2 na UO_3 a vzniklého Pb na PbO v uraninitech nebyl dosud bezpečně prověřen a autoři se rozcházejí především v názorech na kvantitativní vztahy mezi vzniklým UO_3 a PbO. Situace je komplikována i výskytem různých struktur uraninitů, z nichž některé nejsou dosud dostatečně známy.)

Radiační metamorfóza se vztahuje na radiolytické účinky v důsledku rozpadu izotopů uranu ^{235}U a ^{238}U (případně toria ^{232}Th — touto problematikou se autor blíže nezabýval) obsažených v kyslíkatých minerálech, kde současně dochází k rozrušování vazeb U-O.

Účinky radiační metamorfózy se rozdělují do dvou souborů radiogenních pochodů:

1. radiační destrukce organické hmoty kaustobiolitů (antraxolitu),
2. oxidace radiogenním kyslíkem téže kaustobiolitové hmoty hlavně v bezprostřední blízkosti uraninitových zrn.

Uvedený popis radiogenních pochodů a jejich vyhodnocení z hlediska radiačních reakcí pomocí modelové textury uranového antraxolitu navazují na dřívější autorovy práce hlavně z posledních let (viz literatura). Předkládaná práce je doplněna novými poznatky.

Je samozřejmé, že účinky radiační metamorfózy, jak byly popsány, se obdobným způsobem projevují i u jiných organických, případně i anorganických hmot, jsou-li zachovány potřebné látkové a strukturní podmínky. Radiační metamorfóza byla pozorována (Dubanský - Holubář - Fabiánová, 1987) i na jiných formacích, než jakými jsou uranové hydrotermální žíly. Například radiolytické změny a oxidace radiogenním kyslíkem v okolí uraninitových zrn byly zjištěny u uranové mineralizace v uhelné hmotě radvanického souslojí dolnoslezské pánve.

Vedle geologických oborů a hornictví nachází model textury uranového antraxolitu uplatnění v průmyslových jaderných oborech, např. při sledování dlouhodobých účinků radioaktivních odpadů inkorporovaných do asfaltových látek, skel apod. nebo při určování následků záření prachových radioaktivních částic na biologické materiály v životním prostředí.

Při modelovém zjednodušení lze intenzitu radiolytické destrukce D_r v textuře uranového antraxolitu vyjádřit vztahem (34).

Předpokládá se, že srovnávané typy uranového antraxolitu byly postiženy radiolýzou stejnou dobu; tedy hlavně pro ložiska uranového antra-

xolitu přibližně stejného absolutního radiogenního stáří a ovšem obdobného geochemického vzniku a vývoje. Ve vztahu [34] d_u značí průměr uraninitových (sférických) částic; d_u se v praxi uvažuje v rozsahu $1 \mu\text{m} \leq d_u \leq 5000 \mu\text{m}$, obvykle však jsou částice o průměru $5 \mu\text{m} \leq d_u \leq 500 \mu\text{m}$. Šířka redukované zóny intenzivní destrukce z prezentuje hlavní oblast účinků zářičů (hlavně α) na organickou hmotu, v bezprostředním okolí uraninitových částic. Pro vyšetřované soubory typů uranového antraxolitu je $z = \text{konst.}$; podle geochemických podmínek se volí z v rozsahu $2-50 \mu\text{m}$, ojediněle více. ρ_o ρ_u jsou měrné hmotnosti uraninitu a organické hmoty antraxolitu. Hmotnostní podíl uranu p_u je v podstatě průměrný obsah uranu v % dělený 100 ve vyšetřovaném objemu uranového antraxolitu (např. v žilné výplni zrudnění). Koeficient $k_u = 1,134$ slouží pro přepočítání hmotnostního podílu uranu p_u na hmotnostní podíl uraninitu (jako UO_2). Konstanta φ vyjadřuje tu část destrukčních účinků zářičů, které připadají na radon a aktinon a dále na radionuklidy vznikající jejich přeměnou. Konstanta φ zahrnuje v sobě i vlivy difúzních jevů při pronikání radonu a aktinonu organickou hmotou uranového antraxolitu; obvykle se volí φ 0,1 až 0,5, teoreticky je $0 \leq \varphi \leq 0,632$. Hodnota konstanty K se obvykle volí podle toho, s jakými jinými metamorfními účinky či jevy se srovnává intenzita radiolytické destrukce. Konstanta K může být vyjádřena v různých jednotkách specifikujících (charakterizujících) určitou sledovanou změnu v chemismu nebo fyzikálních vlastnostech hmoty narušené zářením. Z uvedeného je patrné, že při srovnávání (vyšetřování) intenzit radiolytické destrukce pro různé typy uranového antraxolitu (jiných jemu obdobných systémů, ať již přírodních, nebo uměle připravených) jsou ve vztahu [34] nezávisle proměnnými d_u , p_u , zatím co K , z , φ , ρ_u , ρ_o , k_u jsou pro určité, vyšetřované soubory konstanty.

Použitá pracovní metody

Analytické postupy pro jednotlivá stanovení byla popsána v práci Dubanského et al. (1987). Zde se uvádějí jen metody, jejichž výsledky jsou přímo interpretovány v tomto sdělení, především pyrolýzní plynová chromatografie a postup při ozařování vzorků izotopem kobaltu ^{60}Co .

Stanovení pyrolýzní plynovou chromatografií byla prováděna na chromatografu Chrom 41 fy Laboratorní přístroje, Praha, a na chromatografu Fractovap 2400 V s integrátorem Autolab — System 1 fy Spectra-Physic, USA. Náplň chromatografické kolony přístroje Chrom 41 byl Chromaton N se zakotvenou fází 10 % SGM fy E. Merck. Pro přístroj Fractovap 2400 V bylo použito náplně 3 % SE fy Pye Unicum na 100/120 Diatomi-

te Q. Průtok nosného plynu (dusík nebo argon) činil $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Pro přístroj Chrom 41 byl teplotní program ohřevu kolony volen v rozmezí $70\text{--}280 \text{ }^\circ\text{C}$ s teplotním vzestupem $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, dále izotermní provoz při $280 \text{ }^\circ\text{C}$, Fractovap 2400 V pracoval první 3 min za konstantní teploty $60 \text{ }^\circ\text{C}$, dále v rozmezí $60\text{--}290 \text{ }^\circ\text{C}$ s teplotním vzestupem $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, pak opět za izotermního provozu při $290 \text{ }^\circ\text{C}$. Byla použita plamenoionizační detekce, průtok vodíku činil $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, vzduchu $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

K pyrolýznímu rozkladu vzorků sloužil pyrolyzátor komorového typu s křemennou nádobkou s cínovou lázní a elektromagnetickým podavačem vzorků. Vzorky byly dávkovány v tabletách ze slitiny cínu a olova (50 %) o průměru i výšce 5 mm. Navážené množství vzorku činilo 5–15 mg, zrnitost 0,20–0,25 mm. Pyrolýza probíhala při teplotách 500 a $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Tepelným rozkladem vzniklé plynné produkty byly vedeny do chromatografické kolony proudem nosného plynu.

Stanovení izotopického poměru $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ bylo provedeno pomocí hmotové spektrometrie metodou izotopického zředování (Dubanský, 1981). Pro stanovení hodnot $\delta(^{13}\text{C})$ činila chyba stanovení $\pm 2 \text{ }^\circ\text{‰}$. Standard PDB (Chicago) byl získán z CO_2 uvolněného z karbonátu P-D-formace, křída (Belemnitela americana), Jižní Karolína, USA. Poměr izotopů uhlíku tohoto standardu $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ činí 88,99. Je tedy $R_{\text{st}} = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \cdot 10^5 = 1123,72$, $\delta(^{13}\text{C}) = 0$. Při výpočtech bylo užito následujících vztahů:

$$R_{\text{vz}} = \frac{\text{‰ } ^{13}\text{C}}{\text{‰ } ^{12}\text{C}} \cdot 10^5 \quad (\text{vzorek}), \quad (44)$$

$$R_{\text{st}} = \frac{\text{‰ } ^{13}\text{C}}{\text{‰ } ^{12}\text{C}} \cdot 10^5 \quad (\text{standard}), \quad (45)$$

$$\delta(^{13}\text{C}) = \frac{R_{\text{vz}} - R_{\text{st}}}{R_{\text{st}}} \cdot 10^3 \text{ } (\text{‰}). \quad (46)$$

Modelové zkoušky — ozařování izotopem kobaltu ^{60}Co

Vzorky uranového antraxolitu s různým obsahem uranu (do 7,7 %) a kapénkového typu byly za laboratorních podmínek vystaveny účinkům záření γ s dávkovým příkonem $6,8 \cdot 10^3 \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$. Dávkový příkon byl stanoven Frickeho dozimetrem. Korekce na rozdílnou elektronovou hustotu antraxolitu a dozimetrického roztoku při výpočtu absorbované dávky nebyla prováděna — pro řešenou problematiku byla přesnost měření dostačující. Jako zdroje záření bylo použito izotopu kobaltu ^{60}Co , doby ozáření činily od desítek hodin až do 4 360 h.

Vzorek rozetřený na analytickou jemnost byl navážen (kolem 1 g) do standardní skleněné ampule o vnitřním objemu 25 cm³, která byla evakuována. (Evakuované ampule se ukázaly jako nejlépe vyhovující pro řešení úkol, neboť radiolýzou vzniklý vodík a metan snadno difundovaly z pevného vzorku. U vzorků ozařovaných v přítomnosti vzduchu byl výtěžek vodíku menší a kromě toho se uplatňovala oxidace organické hmoty antraxolitu.) Plynné produkty a pevná fáze byly analyzovány odděleně. Kontrolně byly provedeny rozborů původního (neozářeného) vzorku a antraxolitů s vyšším obsahem uranu.

Po ozáření byly z ampule přečerpány plyny Toeplerovou vývěvou do speciální nádoby a dávkovány do plynového chromatografu s tepelně vodivostním detektorem (Fractovap R 2400 fy Carlo Erba). Chromatografická kolona byla plněna Chromosorbem P a molekulovým sítím 5 A v hmotnostním poměru 2 : 1. Teplota kolony i detektoru byla 50 °C, délka kolony činila 2 m a vnitřní průměr 5 mm. Nosným plynem byl argon o průtoku 22,5 cm³.min⁻¹.

K tisku doporučil V. Zamarský

Literatura

- Aglinev, K. (1955): Osnovy dozimetrie ionizujících záření. — Medgiz. Lenin-grad.
- Bolt, R. - Carroll, J. (1963): Radiation effects on organic materials. — Academic Press. New York.
- Brodin, B. et al. (1980): Paragenesis of kofinite and nasturana. — Zap. Vsesojuz. mineral. Obšč., Ser. 2, 195—205. Moskva.
- Brodin, B. - Dymkov, Ju. (1964): Tverdyje bitumy v uranonosnych žilach. — Atom. Energ., 5, 5. Moskva.
- Dojmiri, S. et al. (1977): Safety evaluation of asphalt products. — J. Nucl. Sci. Technol., 12, 2, 125—130. Tokyo.
- Dons, J. (1956): Cool blend and uraniferous hydrocarbon in Norway. — Nor. geol. Tidsskr., 25, 249—256. Oslo.
- Dubanský, A. (1980): Chemismus příbramského antraxolitu a charakter jeho plynodajnosti. — MS Úst. geol. geotechn. Čs. akad. věd. Praha.
- (1982): Izotopický poměr ¹²C/¹³C v antraxolitech hydrotermálního uranového zrudnění. — Sbor. věd. Prací Vys. Šk. báň. (Ostrava), Ř. horn.-geol., 27, 1, 85—90. Ostrava.
- (1987): Antraxolit z hydrotermálních uranových ložisek. — Rudy, 3, 35, 71—75. Praha.
- Dubanský, A. et al. (1981a): Posouzení plynodajnosti příbramského antraxolitu. — Zprav. techn. inform. Čs. uran. Prům., 2, 11—18. Příbram.
- (1981b): Pyrolyzéry pro stanovení bituminózních látek v horninách a minerálech plynovou chromatografií. — Sbor. věd. Prací Vys. Šk. báň. (Ostrava), Ř. horn.-geol., 28, 1, 155—161. Ostrava.
- (1983): Antraxolit z oblasti jádra Českého masívu. — Sbor. Vys. Šk. chem.-technol., Ř. D, 43, 201—223. Praha.

- (1987): Antraxolit z barrandienské části Českého masívu. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 22, 9—50. Praha.
- Dubanský, A. - Holubář, V. - Fabiánová, D. (1987): Rudní mineralizace v uhlí radvanického sousloží. — Rudy. Praha.
- Dymkov, Ju. et al. (1967): Kofinitosoderžaščije antraksolity v uranonosnyh gidrotermal'nyh žilach. — Vopr. prikl. Radiogeol., 2, 122—149. Moskva.
- Komínek, J. - Prokeš, S. (1989): Některé zvláštnosti složení uranových rud a rozšíření antraxolitu v žilách ložiska. — Příbram ve vědě a technice, 2, 16—32. Příbram.
- Legierski, I. (1971): Pb-Pb, U-Pb, U-Th-Pb metody a jejich aplikace na rudná ložiska. [Kandidátská disertační práce.] — MS přírodověd. fak. Univ. Kar. Praha.
- Migačev, I. (1971): Osobnosti antraksolita iz porod verchnego proterozoja. — Lithos, 1, 129—130. Oslo.
- Nier, A. (1939): The isotopic constitution of uranium and the half-lives of the uranium isotopes. — Int. Phys. Rev., 55, 139.
- Pretzschner, G. - Dagen, A. (1977): Untersuchungen zur Wasserstoff- und Methanbildung bei der Bestrahlung von Bitumen B-45 und Gemischen aus Bitumen B-45 und Feststoffen. — Nat. Board Nucl. Saf. Rad. Protect. Berlin.
- Starik, I. (1961): Jadernaja geochronologija. — Izdat. Akad. nauk SSSR, 506—510. Moskva — Leningrad.
- Strunz, H. (1982): Mineralogische Tabellen. — Akad. Verlagsgesell. Geest und Portig, Leipzig.
- sine (1984): Československá ložiska uranu. — Československý uranový průmysl. Praha.

Radiation metamorphism of anthraxolite

(Summary of the Czech text)

Alois Dubanský

Received December 10, 1986

Uranium mineral associations are being studied with increasing intensity not only from the viewpoint of radioactive raw material mining, but also because of the anomalous character of their genesis. The radiation of natural radionuclides, members of the decay series of ^{235}U and ^{238}U , manifests itself with its radiolytic effects and it causes changes in the chemical composition and physical properties of their "carrier" minerals, and also attacks the structure of the surrounding rocks.

Some of the hydrothermal uranium mineralizations are accompanied by the occurrence of kerogenous substances of anthraxolite type, often forming one of the major components of ore veins. The change of the anthraxolite organic substance in the hydrothermal veins of the Přebram uranium deposits have led the author to the evaluation of the relation between the radiation effects of natural radionuclides and the chemical composition of the asphaltoid anthraxolite substance in which the grains (fragments) of uraninite are fixed. A regularity in a natural phenomenon was discovered which — using the models of geochemical systems — was specified; the mathematical relations for the radiolytic destruction of the organic substance of the anthraxolite were determined. The regularities observed were generalized and it is possible now to use them when observing other artificially created systems having the character of a structure corresponding to the uraninite-anthraxolite conglomerates.

Further, a method was elaborated for the determination of prognoses of radiogenic methane escape in stopes, where the uranium mineralization is genetically bound to kerogen substances of the anthraxolite type.

A comprehensive paper, summarizing the results of more than ten years of research, was published in this journal in the past years (Dubanský et al., 1987). This article brings new knowledge and preciser data on the effects of radiation metamorphism and on the possibility of their potential utilization in the geological professions, in mining, processing, crystallochemistry, but also in nuclear industry, biology, etc.

To make it possible for the reader to follow the derived mathematical relations and the genetic conclusions at definite conditions, the author provides some of the data on anthraxolite occurrences from the mining for uranium ores in the Barrandian area of the Bohemian Massif. They were selected to check the studied geochemical regularities.

Two major types are distinguished: droplet and uranium anthraxolite.

The droplet type of anthraxolite occurs relatively rarely as a condensate of organic substance, leached from the rocks through the fissures of which the hydrothermal solutions ascended to the surface. (An identical origin is presumed also for the remaining uranium types of anthraxolite). It occurs in the spheroidal and drop-like forms in the calcite filling of ore veins.

We may consider the organic substance of the anthraxolite of all described types as a mixture of high-molecular hydrocarbon and oxygenic derivatives, mostly of aromatic character, and of heterocycles.

From elemental analysis, the summary formula was expressed numerically for $C_{41}H_{12}O$. The drop-shaped anthraxolite was not subject to radiolytic changes in the course of geological periods and it thus represents the initial composition of the anthraxolite organic substance of uranium anthraxolite, shortly after its separating out from the hydrothermal solutions. Let us generally express its elemental composition by the summary formula $C_xH_yO_z$ (where x and y are substantially greater than z), which is hence also the original elemental composition of the uranium anthraxolite organic substance at the time of its origin.

An important component of the filling of ore veins are various types of uranium anthraxolite, differing mainly in the varying contents of heterogeneous uraninite admixture. This is essentially a mixture of the organic substance of anthraxolite, in which occur comparatively very evenly-distributed fixed grains of uraninite, less often also of coffinite.

On the average, it is possible to express the composition of uranium anthraxolite as follows: $C_{14}H_7O$ (70 %) + UO_2 (20 %) + other minerals (10 %). Macroscopically, it is a more or less compact substance having a matt-vitreous to matt lustre. According to the uraninite content, and/or in consequence of the radiation-chemical reactions caused by the radiation of radionuclides (members of the decay series of uranium) acting destructively on the organic substance of anthraxolite, its physical properties and chemical composition was changed in the course of ≈ 270 million years.

Similarly as in the drop-shaped type, also in the case of the uranium anthraxolite the organic substance was analyzed. Generally it can be said that the content of chromatographically determined hydrocarbons

that are higher than C_5 , mainly the aromatic mass, decreases with the increasing uranium content (fig. 1).

The variable content of uranium anthraxolite has principally two forms:

1. A variable quantity and mineralogical diversity of heterogeneous mineral admixtures,
2. a variable composition of the organic substance, as a consequence of
 - a) the composition of organic substances in the "parent" rocks (relicts of the paleobiosphere in silicite or carbonate sediments),
 - b) the physical-chemical conditions during the hydrothermal processes,
 - c) metamorphic processes (in the current usage of this term) after the ore vein filling had been formed,
 - d) or radiation metamorphism.

It was proved that the difference in the composition of the organic substance of various types of uranium anthraxolites had been mainly caused by radiation metamorphism. It was also for this reason that the work concentrated on the genetic relationships between the organic substance of anthraxolite and the uraninite content.

As already mentioned, the effect of the radionuclides of decay series ^{235}U and ^{238}U , forming part of the uranium in uraninite, causes changes of the organic substance of anthraxolite. Basically, we are concerned with the radiolysis of organic substance caused by emitters, mainly α , but also β and γ at the coaction of oxidation with the oxygen liberated from the decomposed U-O bonds in uraninite. For the set of these reactions at natural conditions, the term radiation metamorphism is introduced. The oxygen released from uraninite or possibly from other uranium (or thorium) minerals, is designated as radiogenic.

For the problem to be solved, in most cases the radionuclides formed through the decay of the thorium isotope ^{232}Th cannot be used. The content of thorium in anthraxolite is usually negligible and will be omitted in the following part of this paper.

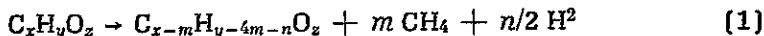
If we confront the oxidation effects of radiogenic oxygen on anthraxolite substance with the material yield of the radiation-chemical reactions, then the radiolysis dominates. The quantitative effects of oxidation are — if compared with the effects of destruction — negligible as a rule.

The final products of the radiolysis of anthraxolite organic matter are solid substances and gases. These are most frequently carbonaceous skeletons of the initial high-molecular hydrocarbons and their oxygenic derivatives which often recall a macroscopically amorphous carbon to

coke or graphite. Of the gaseous products CH_4 prevails, in addition small quantities of the light hydrocarbons CO , CO_2 , H_2O , etc. originate.

In generalizing the regularities of radiation metamorphism, we consider the composition of the original anthraxolite organic substance $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

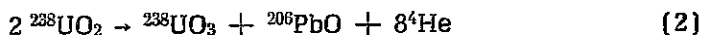
The origin of methane and hydrogen can be generally schematically expressed:



Experimentally, the model course of reaction (1) was checked by using the radiation effects of γ radiation of a cobalt source [^{60}Co] on the organic substance of anthraxolite.

Another radiogenic process that accompanies radiolytic destruction is the oxidation of the organic substance of anthraxolite by oxygen, mainly in the surroundings of uraninite particles.

We are concerned here with radiogenic oxygen that is liberated in consequence of the destruction of U-O bonds in uraninite (UO_2). Even though this oxygen plays partly an autooxidation part in the structure of uraninite according to the scheme

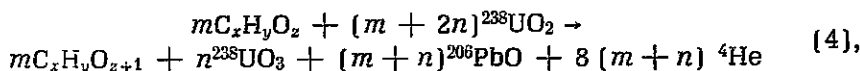


(similarly for ^{235}U) also its bond with the organic anthraxolite substance at the origin of oxygenic derivatives (aldehydic and ketonic groups, etc.). Compared with the radiolytic destruction, the oxidation effect of radiogenic oxygen is substantially lesser and practically insignificant; from the mining point of view it is negligible.

Schematically, the oxidation of anthraxolite can be expressed:

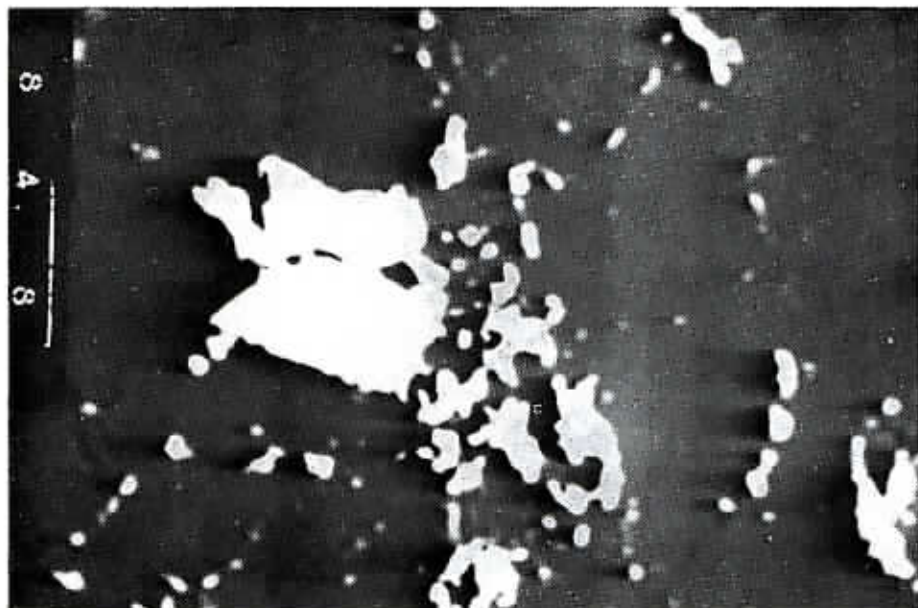


If it is desirable to express relations (2) and (3) together, then

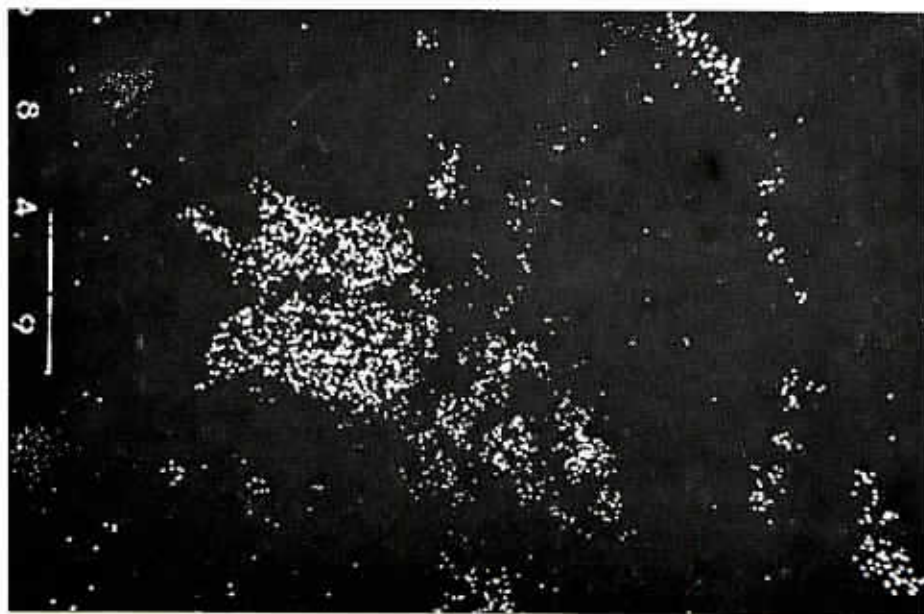


where probably $0.01 < m/n < 1$. A more precise quantitative differentiation could not be experimentally verified so far.

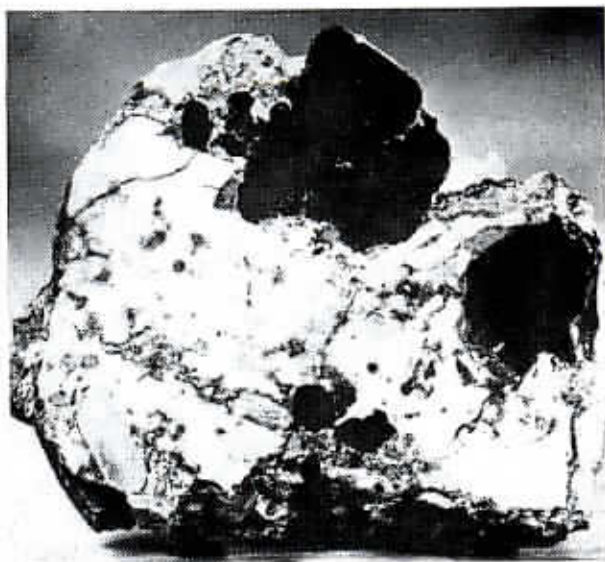
To make it possible to theoretically derive the mathematic relationships for the intensity of radiolytic destruction (D_s) at the conditions of the structure of uranium anthraxolite, it was necessary to accomplish certain simplifications, which led to a mathematic-physical model. The model can generally be used for similar natural and artificially prepared systems of incorporated particles of radionuclides in various materials (organic substances, alloys, glasses, etc.).



1. Uraninitová zrna v antraxolitové hmotě (uranový antraxolit), Compo, zvětšeno asi 500 \times , rentgenový mikroanalyzátor JXA 50A, firma Jeol (Japonsko), nábrus



2. Distribuce uranu U_{Mα}, stejný záběr jako na snímku 1, zvětšeno 500 \times
Foto A. Dubanský



1. Ukázka uraninitové žilné výplně s antraxolitem; mírně zmenšeno Foto S. Prokeš

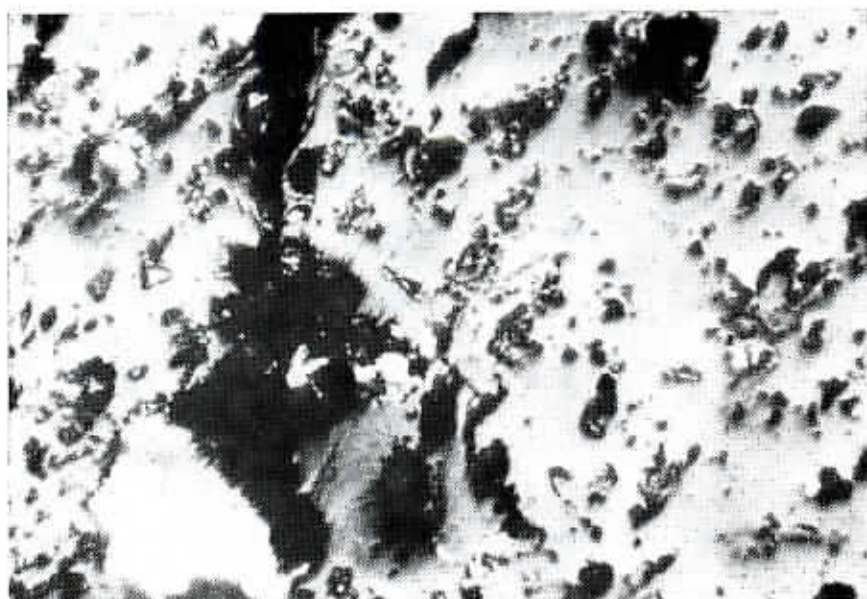


2. Izolovaná zrna kapéukového antraxolitu; zvětšeno asi 1,8X

Foto M. Páralová



1. Ukázka uranového antraxolitu (nábrus); zvětšeno asi 250× Foto R. Rost
2. Zrna uraninitu v asfaltoidní hmotě antraxolitu (uranový antraxolit, nábrus); zvětšeno asi 350× Foto A. Dubanský



1. Zrna uraninitu v asfaltoidní hmotě antraxolitu [uranový antraxolit, nábrus];
zvětšeno asi 250 \times



2. Zrna uraninitu v asfaltoidní hmotě antraxolitu [uranový antraxolit, nábrus].
Compo, rentgenový mikroanalýzátor JXA 50A, firma Jeol [Japonsko], zvětšeno
asi 500 \times Foto A. Dubanský, K. Jurek

The resulting formula for a model-determined value of the intensity of radiolytic destruction D_s is

$$D_s \approx \left(\frac{(1 + 2z/d_u)^3 - (1 + \varphi)}{1 + \frac{\rho_u}{\rho_o} \frac{1 - k_u p_u}{k_u p_u}} + \varphi \right) K. \quad (5)$$

It is possible to use relationship (5) in investigating the destruction effects on condition that the uranium anthraxolite types compared were affected by radiolysis for the same time; hence principally for deposits of uranium anthraxolite of approximately the same absolute [radio-metric] age and analogous geochemical origin and development. In relations (5) d_u is the average of uraninite (spherical) particles; d_u is considered in practice in the range of $1 \mu\text{m} \leq d_u \leq 5000 \mu\text{m}$, usually — however — the diameter of the particles is $5 \mu\text{m} \leq d_u \leq 5000 \mu\text{m}$. The width of the reduced zone of intensive destruction z presents the major area of the effect of emitters (mainly α) on the organic substance, in the immediate vicinity of the uraninite particles. For the investigated sets of uranium anthraxolite z is constant; according to the geochemical conditions z is in the range of 2—50 μm , in isolated cases more; ρ_o , ρ_u are the specific masses of uraninite and the organic substance of anthraxolite. The mass proportion p_u is essentially the average content of uranium in % divided by 100 in the studied volume on uranium anthraxolite (e.g. in the mineralizing vein filling). The coefficient $k_u = 1.134$ serves for the conversion of the mass proportion of uraninite (as UO_2).

The constant φ expresses that part of the destruction effects of the emitters which refer to radon and actinon and further to the radio-nuclides forming by their transformation. Constant φ includes also the influences of diffusion phenomena, if radon and actinon penetrate the organic substance of uranium anthraxolite; usually we choose φ 0.1 to 0.5, theoretically $0 \leq \varphi \leq 0.632$. The value of constant K is usually selected according to the circumstance, with which other metamorphic effects or phenomena the intensity of radiolytic destruction is compared. The constant K can be expressed in various units specifying (characterizing) a certain studied change in the chemical composition or physical properties of the matter affected by radiation. It is apparent from what has been said before, that when comparing the intensity of radiolytic destruction for various types of uranium anthraxolite (other similar systems, be it natural or artificially prepared ones), the independent variables in relation (5) are d_u , p_u , whereas K , z , φ , ρ_u , ρ_o , k_u , are constants for specific sets studied.

Přeložila H. Šilarová

Explanation of tables

- Table 1. Anthraxolite analyses from the uranium mineralization in the Barrandian region.
- Table 2. Isotopic composition of carbon in the caustobiolith type of anthraxolite and in some petroleum types.
- Table 3. Determination of the content of hydrocarbons C₁—C₆ (sum in ppm) forming a part of the pyrolysis products during gas-chromatographic analysis of the samples of hornfels rocks from various distances of the ore vein with uranium anthraxolite (Barrandian region of the Bohemian Massif).

Explanation of text-figures

1. Samples of pyrolysis-gas anthraxolite chromatograms from the uranium mineralization in the Barrandian part of the Bohemian Massif.
A — droplet anthraxolite, *B* — uranium anthraxolite with 11 % uranium, *C* — uranium anthraxolite with 17 % uranium, *D* — uranium anthraxolite with 31 % uranium, *E* — uranium anthraxolite with 55 % uranium; 1 — aliphatic hydrocarbons C₁—C₆, 2 — aliphatic hydrocarbons C₅—C₆, 3 — benzene, 4, 5, 6 — aliphatic hydrocarbons C₄, C₅, C₆, 7 — toluene, 10 — *m*-xylene+*p*-xylene, 11 — *o*-xylene+styrene, 12 — phenol, 14 — methylstyrene, 16 — indane, 17 — indene+*p*-cymene, 20 — divinylbenzene, 22 — naphthalene, 23 — C₄-benzene, 25 — chinoline, 27 — methyl-naphthalene, 28 — 1-methylnaphthalene, 30 — diphenyle, 34, 35 — diphenylnaphthalene, 36 — acenaphthylene, 40 — acenaphthene, 42, 44 — methylacenaphthene, 45 — fluorene, 49 — anthracene (phenantrene), 51 — methylanthracene, 56 — chrysene (benzanthracene), unidentified peaks 8, 9, 13, 15, 18, 19, 21, 24, 26, 29, 31, 32, 33, 37, 38, 39, 41, 43, 46, 47, 48, 50, 54, 55, 59; horizontal scale of individual chromatograms shows elution times [in minutes], in chromatogram A, the scale shows course of heating up of chromatographic dividing column; measured on gas chromatograph Chrom 41.
2. Idealized section across parent rocks (hornfels) to a distance of 50 m in opposite directions from the hydrothermal veins, containing as principal filling uranium anthraxolite.
3. Geometry of the closest uniform arrangement of spherical particles.
a — diagram of spatial arrangement of four neighbouring particles [connecting line of means of particles forms tetrahedron]; *b* — section across two neighbouring particles at overlapping of zones of intensive destruction.
4. Relative volume ϵ , occupied by particles of average size $\xi = d/a$.

Explanation of plates

Pl. I

1. Uraninite grains in anthraxolite substance [uranium anthraxolite]. Compo, approx. $\times 500$, microanalyzer JXA, Jeol [Japan], polished section.
2. Distribution of uranium UM α , the same shot as 1, $\times 500$. Photo by A. Dubanský

Pl. II

1. Sample of uraninite vein filling with anthraxolite; moderately reduced. Photo by S. Prokeš
2. Isolated grains of droplet anthraxolite; \times ca. 1.6. Photo by M. Páralová

Pl. III

1. Sample of uranium anthraxolite (polished section); \times ca. 250. Photo by R. Rost
2. Uraninite grains in asphaltoid substance of anthraxolite (uranium anthraxolite, polished section); \times ca. 350. Photo by A. Dubanský

Pl. IV

1. Uraninite grains in asphaltoid anthraxolite substance (uranium anthraxolite, polished section); \times ca. 250.
2. Uraninite grains in asphaltoid anthraxolite substance (uranium anthraxolite, polished section), Compo, X-ray microanalyzer JXA 50A, Jeol (Japan), \times ca. 500.

Photos by A. Dubanský and K. Jurek

Радиационное превращение антраксолита

Некоторые виды гидротермального уранового оруденения сопровождаются керогеновыми веществами, являющимися иногда одним из основных компонентов рудных жил. Превращения антраксолитового органического вещества в гидротермальных жилах уранового оруденения на м. Пришбрам привели автора к оценке связей воздействий излучения естественных радионуклидов с химическим составом асфальтоидного антраксолитового вещества, в котором фиксируются зерна (обломки) уранинита. Выявлена закономерность природного явления, специфицированного при помощи модельных геохимических систем, и определены математические зависимости для деструкции органического вещества антраксолита вследствие радиолиза. Изученные закономерности были обобщены и они применимы также для исследования других, искусственно созданных систем, соответствующих по характеру текстуры уранинит-антраксолитовым конгломератам. Разработан, кроме того, метод прогнозного определения выделений радиогенного метана в разработках, в которых урановое оруденение генетически связано с керогеновыми веществами типа антраксолита.

Přeložil A. Kříž